

定向合成具有 AIPO – HDA 骨架的微孔磷酸铝 $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H} \cdot \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15}$

王开学 李激扬 于吉红 徐如人*

(吉林大学化学系 教育部无机合成与制备化学重点实验室 长春 130023)

摘要 用分子动力学方法,研究了不同种类的双胺和多胺与非等比三维微孔磷酸铝 $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H} \cdot \text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18}$ (AIPO – HDA) 的模板作用. 依据主 – 客体的非键相互作用能量,有效地预测了可以诱导 AIPO – HDA 无机骨架生成的有机胺模板剂. 选择理论预测的二乙烯三胺为模板剂,成功地合成了与 AIPO – HDA 同构的 $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H} \cdot \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15}$ (AIPO – DET),并对其进行了详细的结构表征.

关键词 定向合成, 磷酸铝, 分子动力学, AIPO – DET, AIPO – HDA

Rational Synthesis Microporous Aluminophosphate $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H} \cdot \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15}$ with AIPO – HDA Topology

WANG Kai – Xue LI Ji – Yang YU Ji – Hong XU Ru – Ren*

(Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract Using the method of molecular dynamics, the templating effect between several organic amines and the 3D framework of the microporous aluminophosphate $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H} \cdot \text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18}$ (AIPO – HDA) was studied. In terms of the host – guest non – bonding interaction, several kinds of organic molecules were predicted potential in the formation of the 3D inorganic framework of AIPO – HDA. Using the theoretical predicted diethylenetriamine as template, $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H} \cdot \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15}$ (AIPO – DET) was prepared successfully under solvothermal condition. Powder XRD patterns, ICP and elementary analysis, FT – IR, ^{27}Al and ^{31}P MAS NMR and TG analysis all suggest that AIPO – DET have the 3D opening framework analogous to that of AIPO – HDA. This work has demonstrated that the suitable template molecules can be successfully predicted for a given host opening framework in terms of energy calculation.

Keywords rational synthesis, aluminophosphate, molecular dynamics, AIPO – DET, AIPO – HDA

自 1982 年, Wilson 等人^[1]开发出 Al/P 比为 1 的磷酸铝 AlPO_4 以后, 微孔和层孔磷酸铝的合成引起了人们的极大的兴趣. 近年来, 在水热或溶剂热

条件下, 一系列 Al/P 比小于 1 具有阴离子骨架结构的一维链状、二维层状以及三维微孔的磷酸铝被合成出来, 如 $\text{AlP}_2\text{O}_8^{3-}$ ^[2~5], $\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}^{3-}$ ^[6~18], $\text{Al}_5\text{P}_6\text{O}_{24}^{3-}$

* E – mail: rrxu@mail.jlu.edu.cn

收稿日期: 2000 – 09 – 01, 定稿日期: 2000 – 11 – 06, 国家攀登计划“功能体系的分子工程学”资助项目

(Received September 1, 2000. Accepted November 6, 2000)

$\text{H}^{2-}(\text{JDF}-20)^{[19]}$, $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}^{2-}(\text{AIPO}-\text{HDA})^{[20]}$. 这些材料,象硅铝分子筛一样,由于其在吸附、催化和分子识别等领域潜在的应用价值,受到了人们的广泛关注.

大多数磷酸铝微孔化合物都是在有机胺模板剂存在下合成出来的.有机胺在微孔磷酸铝的形成中起着非常重要的作用,它可以导致某种特殊结构的微孔磷酸铝的生成.因此,定向地选择有机胺模板剂可以有效地用于指导合成.最近,我们研究小组开发了一种计算方法^[21]用于考察模板剂在二维层孔磷酸铝化合物形成中的作用.在本文中,我们将这种方法应用于具有间断结构的三维微孔磷酸铝体系,成功地预测并合成了与 AIPO-HDA 同构的 AIPO-DET.

1 实验部分

1.1 合成与表征

原料为分析纯的异丙醇铝、磷酸($w = 85\%$)、二乙烯三胺和乙二醇.首先将 1.00g 研细的异丙醇铝加入到 10mL 乙二醇中,然后在搅拌下加入 0.26mL 二乙烯三胺,最后缓慢滴加 0.6mL 磷酸,搅拌均匀后密封在聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 200℃ 下加热晶化 7 天.产物 AIPO-DET 用去离子水充分洗涤,室温下干燥.

AIPO-DET 的粉末 X 射线衍射谱图在 Siemens D5005 型 X 射线机上测定,采用铜靶,波长为 0.1542 nm, AIPO-DET 的组成分别在 Perkin Elmer Optima 3300DV 等离子体发射光谱仪和 Perkin Elmer 2400LS 型元素分析仪上确定.其红外吸收在 Nicolet Impact 410 FT-IR 红外光谱仪上标定.热重分析在 Perkin Elmer TG-7 热重分析仪上进行.

AIPO-DET 中 ^{27}Al 和 ^{31}P 的魔角自旋核磁共振谱图(MAS NMR)在 Bruker MSL-400 型核磁共振仪上测得. ^{27}Al 的共振频率是 104.264MHz,魔角自旋速度为 4115Hz,循环弛豫 2s,累加次数 16 次. ^{31}P 的共振频率为 161.98 MHz,其魔角自旋速度 5010Hz,循环弛豫时间为 5s,累加次数 100 次.

1.2 计算方法

1.2.1 力场与参数的选择 能量计算是在 Silicon Graphic 工作站上进行的.计算中采用 Burchart 1.01-Dreiding 2.21 力场.根据已知结构数据,对部分参数进行了修正.对于 $\text{P}=\text{O}$ 基团, $R_0 = 1.495$, $D_0 = 87.3428$.

1.2.2 模型的建立 采用 Cerius 2 Package,将理论模板剂分子加入 AIPO-HDA 无机骨架中,按照以下步骤:(1) 选择 AIPO-HDA 的无机骨架为主体,固定晶胞和骨架;(2) 将结构的对称性降至 $P1$,以适合各种对称性的有机模板剂分子;(3) 根据电荷匹配原则,决定单位晶胞内可加的以质子化形式存在的有机模板剂的个数;(4) 建立有机模板剂分子模型,并用能量最小化进行优化,最后将其加入到 AIPO-HDA 的主孔道中.

1.2.3 能量计算与优化 单位单元内,主客体相互作用能 $E_{\text{inter}} = E - E_s - E_R$,其中 E 为结构的总能量, E_s 为主体骨架的空间能, E_R 为有机模板剂分子的能量.这里对于 E_{inter} ,我们忽略了库仑能,而只考虑主客体间的非键相互作用能,即氢键与范德华作用能.因为低能量的非键作用能更能够反映出模板剂的特性.计算中,首先采用能量最小化进行粗略优化,然后用分子动力学中的模拟退火——NPV 方法进行全局优化.优化中采用多循环计算,直至最后两个计算中的总能量 E 值小于 4.19 kJ/mol.

2 结果与讨论

AIPO-HDA($\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}\cdot\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18}$)是在乙二醇体系,1,6-己二胺做模板剂合成的.它的骨架结构是由 Al 单元(包括 AlO_4 四面体和 AlO_5 三角双锥)与 PO_4 四面体严格交替连接构成的.其骨架在 $[010]$ 和 $[100]$ 方向上分别具有间断的 12 元环和 8 元环的孔道,12 元环上有端基 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{OH}$ 基团伸入孔道中,双质子化的有机模板剂 1,6-己二胺分子占据了 12 元环孔道(图 1),并与无机骨架上的端基 $\text{P}=\text{O}$ 形成稳定的氢键作用.

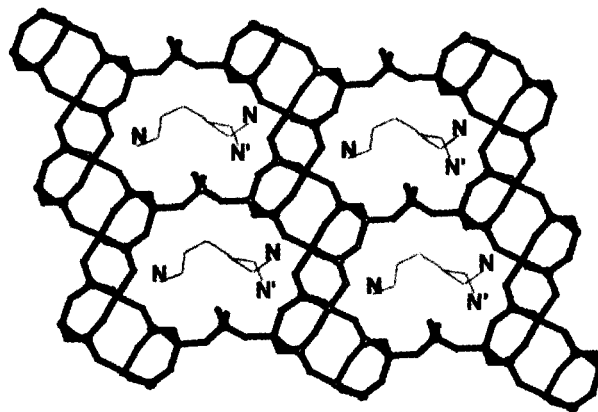


图 1 AIPO-HDA 的在 $[010]$ 方向上的投影图

AIPO-HDA 在组成上和结构上都具有新颖性,我们以它的无机骨架为主体,考察了不同种类的有机双胺或多胺与 AIPO-HDA 骨架间的非键作用,以期寻找能诱导生成 AIPO-HDA 骨架的合适的模板剂.计算结果列于表 1 中, AIPO-HDA 骨架与有机模板剂 1,6-己二胺优化的相互作用能为 -76.75 kJ/mol (每一个 $[\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]$ 单元).由于具有相匹敌的主客体相互作用能,1,5-戊二胺、1,4-丁二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺等有机模板剂都可能导致 AIPO-HDA 这种空旷骨架生成.其中双质子化的二乙烯三胺离子与 AIPO-HDA 骨架间优化后的相互作用能为 -89.03 kJ/mol ,与 1,6-己二胺同骨架的相互作用能很接近,我们预测二乙烯三胺是很好的理论模板剂.

理论预测的二乙烯三胺在 AIPO-HDA 骨架 12 元环主孔道中的位置有两种(如图 2),一种是双质子化的二乙烯三胺的一端与骨架上的端基氧形成氢键,另一端与骨架上的桥氧形成氢键,模板剂与骨架间的成氢键方式与 1,6-己二胺同骨架成氢键方式相似;另一种是二乙烯三胺的 3 个 N 原子均与骨架上的端基氧形成氢键.这两种位置的主客体相互作用能分别为 -89.03 kJ/mol 和 -87.28 kJ/mol ,二者比较接近.

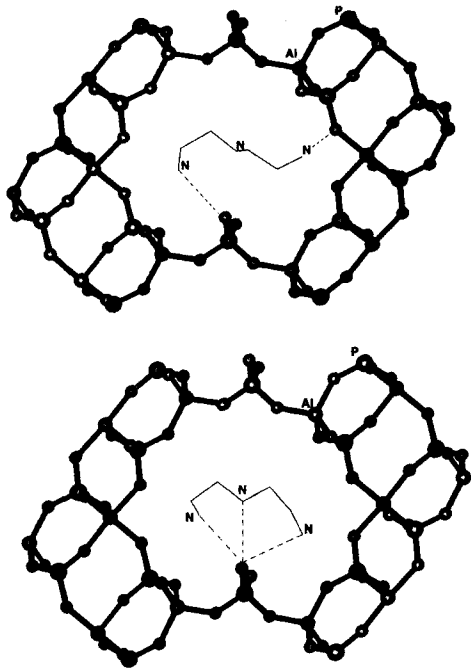


图 2 理论预测的双质子化的二乙烯三胺在 12 元环主孔道中的位置

在实验的起始凝胶中以二乙烯三胺代替 1,6-

己二胺为模板剂,在溶剂热条件下晶化,得到了一种聚晶相(AIPO-DET),并对其进行了表征.从 AIPO-DET 和 AIPO-HDA 的粉末 XRD 谱图(图 3)可以看出,二者在峰位及峰的强度上基本一致,说明二者具有相类似的骨架结构,峰位和峰强的细微差别可能是由于模板剂的不同造成的.

表 1 有机模板剂与无机骨架的主客体相互作用能 (每一个 $[\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H}]^{2-}$ 单元)

No.	Template	E_{VDW}	$E_{\text{H-bond}}$	E_{inter}
1	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	-18.34	0.00	-18.34
2	$\text{HNC}_6\text{H}_{10}\text{NH}$	-16.21	-2.12	-18.33
3	$\text{H}_2\text{NCHC}_6\text{H}_4\text{CHNH}_2$	-12.94	0.00	-12.94
4	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	-19.03	-2.37	-21.40
5	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	-15.67	-3.48	-19.15
6	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	-15.21	-0.17	-15.39
7	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	-11.94	-2.31	-14.26
8	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	-8.72	-3.33	-12.05
9	TETA	-15.99	-2.61	-18.60
10	DETA	-19.61	-1.69	-21.30
11	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$	1.16	-0.28	0.88
12	$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$	-10.78	-3.74	-14.52
13	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$	-11.82	-1.83	-13.36

TETA: 三乙烯四胺; DETA: 二乙烯三胺

元素分析结果显示, AIPO-DET 的 Al:P:C:N:H 为 1.00:1.23:1.10:0.76:4.07,由此可以推断出其经验式为 $\text{Al}_4\text{P}_5\text{O}_{20}\text{H} \cdot \text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15}$.

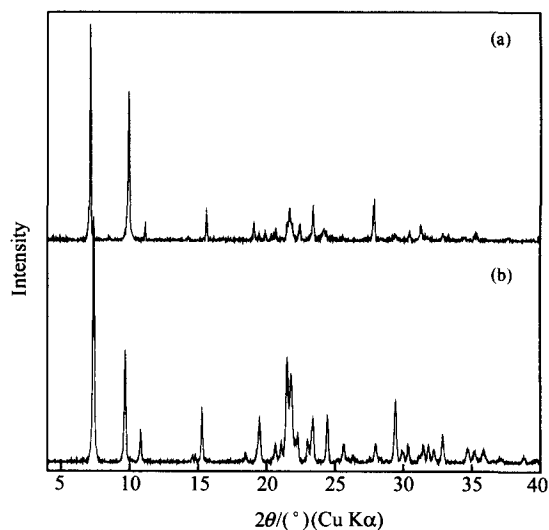


图 3 (a) AIPO-HDA 和 (b) AIPO-DET 的实验粉末 XRD 谱图

图4是 AIPO-DET 的 ^{27}Al 和 ^{31}P MAS NMR 谱图.在 AIPO-HDA 骨架中 Al 原子有两种不同的配位状态,分别为 AlO_4 和 AlO_5 ,而在 AIPO-DET 的 ^{27}Al 谱中只在 $\delta = 41.5$ 和 10.8 处出现两个峰,分别归属为 AlO_4 和 AlO_5 两种配位状态的化学位移; ^{31}P 谱显示出 4 个峰,化学位移分别在 $\delta = -10.8$, -15.5 , -20.2 , -25.6 处,这都是四配位 P 的特征谱峰^[22].

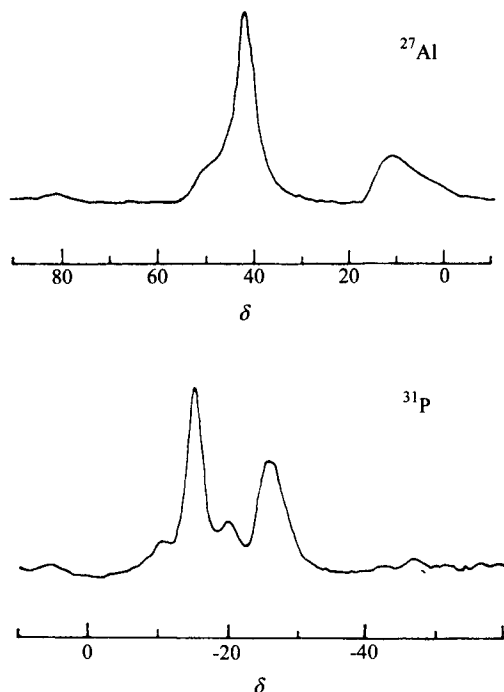


图4 AIPO-DET 的 ^{27}Al 和 ^{31}P MAS NMR 谱图

AIPO-DET 和 AIPO-HDA 的红外谱图在图5中给出,对于磷酸铝化合物,低于 1400cm^{-1} 的吸收峰归属为格子振动: $1000 \sim 1270\text{cm}^{-1}$ 和 $600 \sim 750\text{cm}^{-1}$ 分别对应于 TO_4 (T 为 Al 或 P) 的非对称伸缩振动和对称伸缩振动; $400 \sim 500\text{cm}^{-1}$ 的谱峰归属于 O-T-O 的弯曲振动. AIPO-DET 与 AIPO-HDA 在格子振动区具有非常接近的吸收峰,这也是二者骨架结构类似的一个证据.

从热重曲线(图6)上可以看出, AIPO-DET 在 270°C 附近开始出现明显的失重,总失重量为 15%,这与由经验式计算的理论值 15.2% 相吻合. 120°C 之前的失重是由于孔道中物理吸附的水, $270 \sim 380^\circ\text{C}$ 之间的失重主要归因于 12 元环中二乙烯三胺的分解和脱出,二乙烯三胺的分解后的残余物的缓慢脱出造成了 380°C 以后的失重. 在 250°C 之前 AIPO-DET 保持原骨架结构, 350°C 之后骨架完全塌陷.

通过粉末 X 射线衍射、ICP 及 CHN 元素分析、

固体核磁、红外吸收和热重分析等测试表明, AIPO-DET 与 AIPO-HDA 具有相同三维无机开放骨架,这很好的验证了我们的理论预测.

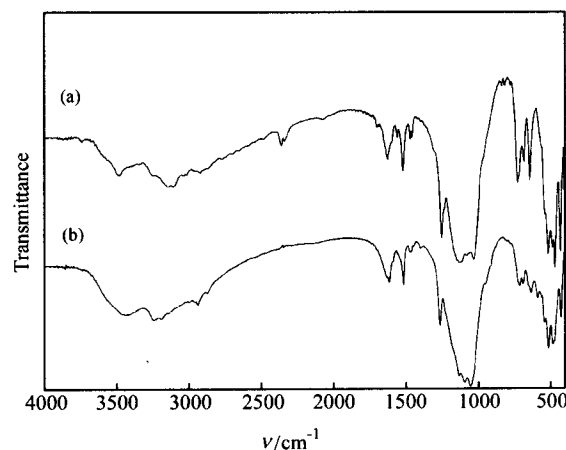


图5 (a) AIPO-DET 和 (b) AIPO-HDA 的 FT-IR 谱图

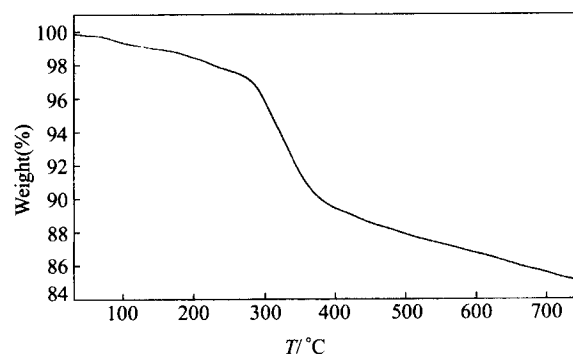


图6 AIPO-DET 的热重曲线

3 结论

利用分子动力学方法,根据主-客体间的非键相互作用能量,成功地预测了适合生成 AIPO-HDA 无机骨架的有机模板剂,以理论预测的二乙烯三胺为模板剂,在溶剂热条件下,成功地合成出 AIPO-DET 聚晶相,其测试结果表明, AIPO-DET 与 AIPO-HDA 具有相同的骨架结构.这说明理论预测有机模板剂是指导定向合成某一特定结构化合物的有效途径.用这种计算主体无机骨架与客体有机模板剂分子之间的相互作用能的方法,可以有效地考察有机胺的模板能力,从而指导定向合成.

本文为“庆祝徐光宪院士八十华诞暨执教五十五年”征文

References

- 1 S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 1146.
- 2 I. D. Williams, J. Yu, Q. Gao, J. Chen, R. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 1273.
- 3 R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, Y. Xu, A. K. Cheetham, D. Bieker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1170.
- 4 Q. Gao, J. Chen, S. Li, R. Xu, J. M. Thomas, M. Light, M. B. Hursthouse, *J. Solid State Chem.*, **1996**, *127*, 145.
- 5 A. M. Chippindale, C. Turner, *J. Solid State Chem.*, **1997**, *128*, 318.
- 6 R. H. Jones, J. M. Thomas, R. Xu, Q. Huo, A. K. Cheetham, A. V. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1266.
- 7 J. M. Thomas, R. H. Jones, R. Xu, J. Chen, A. M. Chippindale, S. Natarajan, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 929.
- 8 A. Kuperman, S. Nadimi, S. Oliver, G. A. Ozin, J. M. Garces, M. M. Olken, *Nature*, **1993**, *365*, 239.
- 9 R. H. Jones, A. M. Chippindale, S. Natarajan, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 565.
- 10 K. Morgan, G. Gainsford, N. Milestone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 425.
- 11 P. A. Barrett, R. H. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1979.
- 12 A. A. Bruce, A. P. Wilkinson, M. G. White, J. A. Bertrand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2059.
- 13 I. D. Williams, Q. Gao, J. Chen, L. Y. Ngai, Z. Lin, R. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1781.
- 14 S. Oliver, A. Kuperman, A. Lough, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6373.
- 15 J. Yu, I. D. Williams, *J. Solid State Chem.*, **1998**, *136*, 141.
- 16 J. Yu, I. D. Williams, S. Qiu, R. O. Terasaki, R. Xu, *Supramol. Sci.*, **1998**, *5*, 297.
- 17 J. Yu, K. Sugiyama, K. Hiraga, N. Togashi, O. Terasaki, Y. Tanaka, S. Nakata, S. Qiu, R. Xu, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 3636.
- 18 J. Yu, J. Li, K. Sugiyama, N. Togashi, O. Terasaki, K. Hiraga, B. Zhou, S. Qiu, R. Xu, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 1727.
- 19 Q. Huo, R. Xu, S. Li, Z. Ma, J. M. Thomas, R. H. Jones, A. M. Chippindale, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 875.
- 20 J. Yu, K. Sugiyama, S. Zheng, S. Qiu, J. Chen, R. Xu, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Hiraga, M. Light, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1208.
- 21 B. Zhou, J. Yu, J. Li, Y. Xu, W. Xu, S. Qiu, R. Xu, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 1094.
- 22 J. Yu, K. Sugiyama, N. Togashi, S. Zheng, S. Qiu, J. Chen, R. Xu, Y. Sakamoto, O. Terasaki, K. Hiraga, Y. Tanaka, S. Nakata, M. Light, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, in "Proceedings of the 12th International Zeolite Conference" Baltimore, p. 1937.

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua - Zhen)