



微孔化合物生成中的结构导向与模板作用

李激扬 于吉红 徐如人

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 化学学院, 长春 130023)

本文详细总结了各种客体分子或离子在无机微孔化合物生成中的结构导向与模板作用。讨论了不同合成体系中, 客体与无机骨架间的非键相互作用对生成骨架结构的影响以及分子模拟在研究主-客体关系、结构导向剂设计与筛选等方面的进展。无机或有机客体与无机骨架间关系规律的研究, 有助于进一步理解结构导向剂(SDA)作用的机理和微孔化合物的晶化与生成机制, 对特定结构微孔化合物的定向合成具有一定的意义。

关键词: 无机微孔化合物 结构导向剂 主-客体作用 分子模拟
分类号: O611.4 O611.6

0 引 言

传统的沸石分子筛是指以硅氧四面体和铝氧四面体为基本结构单元, 通过桥氧连接构成的一类具有笼形或孔道结构的硅铝酸盐晶体。由于结构与性能上的特点, 沸石分子筛被广泛应用于催化、吸附、分离和离子交换等领域^[1]。随着沸石分子筛合成与应用研究的不断深入, 沸石分子筛的领域也不断扩展, 从最初硅铝分子筛的合成到近 20 年来合成的各种高硅/全硅分子筛、杂原子分子筛、磷酸铝和其它磷酸盐分子筛等, 人们已成功合成出 100 多种分子筛骨架结构^[2]。近年来, 人们又相继开发出许多新型的具有规则孔道结构的无机微孔材料(孔径小于 2nm)。这类材料在分子识别、主-客体功能材料组装、药物嵌入等方面也表现出广阔的应用前景。然而, 随着微孔化合物种类的逐渐增多以及应用领域的不断扩展, 人们对它的性能又提出了更多和更高的要求。众所周知, 微孔化合物的结构与其功能密切相关: 超大微孔结构能进行大分子催化反应; 特种笼腔结构适用于特定微反应器与特种分子功能材料的组装; 含有手性孔道的微孔化合物有利于进行手性分子拆分与不对称催化反应等。因此, 以功能为导向, 定向合成具有特殊孔道结构的微孔化合物已成

为人们追求的目标。

无机微孔化合物通常是在水热或溶剂热条件下合成, 其合成化学非常复杂, 影响其晶化的因素也很多, 如起始原料组成、晶化温度、晶化时间、溶剂类型、结构导向剂(SDA)和 pH 值等。其中, 结构导向剂对微孔化合物的生成起着非常重要的作用。设计和筛选具有适当大小、形状、空间结构与电荷的结构导向剂, 是合成特殊孔道结构微孔化合物的关键之一。

模板剂最早的提出是在 1961 年, Barrer 和 Denny^[3]将有机季铵碱引入沸石合成体系, 全部或部分地取代无机碱, 合成出系列高硅铝比和全硅沸石分子筛。在合成中人们发现, 有机碱还改变了体系的凝胶化学, 特别是为沸石结构的生成提供了一定的模板作用, 因此, 当时有机碱被称之为模板剂。随后, 一些不带电荷的有机分子和无机离子等都被用来做结构导向剂, 并产生了各种形式的新结构^[2]。在微孔化合物的生成中, 模板剂或称结构导向剂的导向作用通常被理解为在凝胶或液相成核过程中, 以结构导向剂分子为核心, 组织 TO_4 四面体或某些特定基本结构单元, 在其周围形成特定的几何构型, 由此形成具有某种特定结构的结构单元^[4,5]。然而, 无机微

收稿日期: 2003-07-10。收修改稿日期: 2003-09-01。

国家重点基础研究资助项目(No. G2000077507)。

* 通讯联系人。E-mail: rrxu@mail.jlu.edu.cn

第一作者: 李激扬, 女, 32 岁, 博士; 研究方向: 微孔化合物的合成与分子模拟研究。

孔化合物合成中客体分子的作用非常复杂。为了表达方便,人们仍习惯将它们称为模板剂或结构导向剂,而实际上它们还可能起着其它促进晶化、影响液相结构的作用。到目前为止,模板理论还不够完善,仍有许多实验事实难以解释,其作用机制人们还不够清楚。这为以功能为导向的新型无机微孔材料的定向合成带来困难。本文就以往文献中提出的各种模板理论和近几年来关于结构导向与模板作用研究的一些新进展加以总结和分析,并提出自己对此问题的看法,希望有利于人们对特定结构无机微孔材料生成时的结构导向作用有更全面与深入的认识。

1 客体分子(离子)在造孔合成中的作用

无机微孔化合物合成中所使用的模板剂或结构导向剂主要有金属阳离子、有机物、氟离子和金属配合物等,下面我们分别讨论它们在造孔合成中所起的作用。

1.1 金属阳离子

硅铝酸盐沸石分子筛一般是在碱性条件下合成,反应体系中引入 OH⁻离子的同时要引入相应的阳离子。合成硅铝分子筛常用的阳离子是碱金属离子 Li⁺、Na⁺、K⁺和碱土金属离子 Ca²⁺、Ba²⁺等。在硅铝酸盐体系,不同的金属阳离子导向的产物不同。如:含钠的硅铝酸盐体系易合成 A 型沸石(LTA)、钙霞石(CAN)、方沸石(ANA)、钠菱沸石(GME)、八面沸石(FAU)和 P 型沸石(GIS);含钠钾的混合阳离子体系易生成 L 型沸石(LTL)、菱沸石(CHA)和毛沸石(ERI);含锂离子的硅铝体系易得到 ABW 结构;含钾离子体系易得到 ANA、EDI、CHA、LTL 和 BPH 结构的沸石,而不能得到 FAU 和 LTA 结构。20 世纪 60 年代初, Roy 和 Barrer 用 Ca²⁺、Sr²⁺和 Ba²⁺分别合成了天然产物片沸石(HEU)、汤河原沸石(YUG)和重十字石(PHI)分子筛的相似物。1978 年 Robson 指出碱土金属在硅铝分子筛的合成中具有一定的发展前景^[6]。

金属阳离子在硅铝分子筛的合成中起重要作用。Dent Glasser 等人在对沸石分子筛生成机理的研究中发现金属阳离子可以影响反应体系中硅酸根的聚合状态、缩聚速度、缩聚形式及胶体化学性质^[7]。另外,大量的合成实验证明,一些金属阳离子与最终构成沸石的小笼基本结构单元存在着某种对

应关系(见表 1)^[8],阳离子或水合阳离子的大小与这些小的结构单元相匹配。但在不同的反应条件中,一种特征阳离子又常常可以导向多种硅铝分子筛。因此,碱金属或碱土金属阳离子对沸石骨架结构的形成有着十分重要的影响。它主要是通过阳离子的正电性、大小和几何构型来影响沸石结构单元的生成以至影响最终形成的骨架结构,在某些情况下是水合阳离子起结构导向作用。

Flanigen^[9]认为碱金属离子作为碱源的主要组分在沸石的合成中主要起两个方面的作用:(1) 作为碱源,提供 OH⁻离子,提高硅物种的溶剂度(沸石合成

表 1 沸石分子筛中一些特征金属阳离子及其易导向的结构单元

Table 1 Synthesis Cation Specificity for Framework Structures

cation specificity	polyhedral building unit	structure type
Na ⁺	α cage	LTA, KFI
Na ⁺ or TMA ⁺	SOD cage	LTA, FAU
Na ⁺ or TMA ⁺	GME cage	GME, OFF, MAZ
K ⁺ , Ba ²⁺ , Rb ⁺	CAN cage	FRI, OFF, LTL
Na ⁺	D4R	LTA
Na ⁺ , K ⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	D6R	FAU, KFI, CHA
		GME, ERI / OFF, LTL

中通常用碱金属的氢氧化物)。一般情况下,硅物种在 pH 小于 10 时很难溶解。(2) 结构导向作用。水合碱金属离子的结构导向作用是由于硅氧或铝氧四面体取代在碱金属离子周围有序排列的水分子形成小的基本结构单元。最近,Dutta 等人^[10]认为水合阳离子通过静电和空间作用来稳定小的硅铝酸盐阴离子而形成特有的分子筛结构。总之,碱金属或碱土金属阳离子在硅铝分子筛的合成中主要起结构导向、平衡骨架电荷以及作为碱源调节 pH 值的作用。

1.2 有机物

1.2.1 有机物种类及其导向生成的微孔化合物

20 世纪 60 年代初,有机碱首次被引入沸石合成体系取代无机碱,给沸石分子筛的合成工作带来了突破性的进展。1961 年,Barrer 和 Denny 报道了用 TMA⁺合成 A 型沸石^[11]。同时,Kerr 在 Mobil 石油公司也开始在沸石的合成中加入有机季胺阳离子^[12]。在合成中,人们发现烷基胺(铵)加入到硅铝凝胶中能提高晶化产物的 Si/Al 比,单纯用有机胺(铵)为导向剂,可以合成高硅或纯硅分子筛,如 ZSM-5、ZSM-11、

ZSM-12、ZSM-34、ZSM-39、ZSM-48 等系列分子筛。有机胺(铵)对产物 Si/Al 比的影响在含方钠石(SOD)笼沸石的合成中非常明显。在 Na^+ 离子存在下合成的方钠石 Si/Al 比为 1, 每个 SOD 笼带 3 个负电荷, 由包含在笼中的 3 个非骨架 Na^+ 来平衡电荷。如果用 TMAOH 完全代替 NaOH 合成方钠石, 结果每个 SOD 笼中只包含 1 个 TMA^+ 离子, 其骨架的 Si/Al 比为 5^[13]。

与刚性球形的无机阳离子相比, 有机分子或其阳离子的形状和大小有着更多的柔韧性和选择性, 它为微孔化合物的合成提供更多、更广泛的空间。从文献报道来看, 除部分沸石主要用金属阳离子作为结构导向剂来合成外, 大多数微孔化合物都可以在有机结构导向剂存在下合成(见表 2)^[14]。除有机胺(铵)外, 其它一些有机分子, 如高聚物、醇、酮、有机硫

化合物等^[4]也可作结构导向剂, 用来合成某些结构的微孔化合物。Jansen^[15]将一些典型的有机结构导向剂进行了总结, 列入表 3。

20 世纪 80 年代初, 一系列磷酸铝分子筛 AlPO_4-n , 在有机胺存在的条件下被合成出来^[16]。其骨架结构中首次不出现 SiO_4 四面体, 而是以 PO_4 四面体和 AlO_4 四面体 (少数铝以五配位 AlO_5 和六配位 AlO_6 的形式存在) 通过氧桥严格交替排列形成 Al/P 比为 1 的中性骨架。一些磷酸铝微孔化合物与传统的硅铝分子筛是同构的, 而其它则呈现出新颖的结构。然而, 有机胺(铵)的结构与其导向生成的微孔磷酸铝晶体结构之间并不存在严格的对应关系。也就是说, 一种有机物可以作多种磷酸铝分子筛的结构导向剂, 而一种磷酸铝分子筛也往往可以用多种有机结构导向剂合成。Lok 等人^[17]对 AlPO_4-n 与合成用

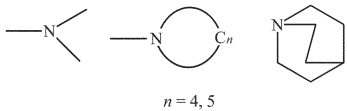
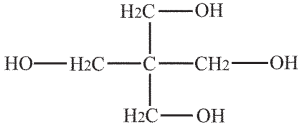
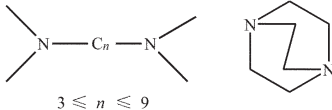
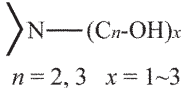
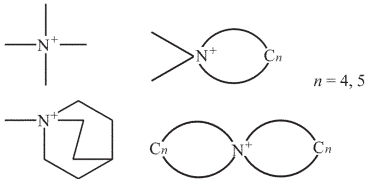
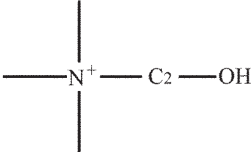
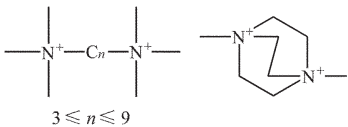
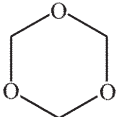
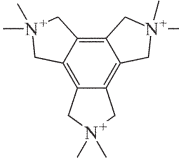
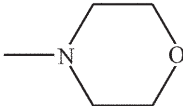
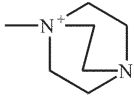
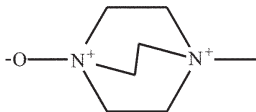
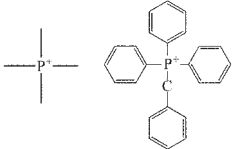
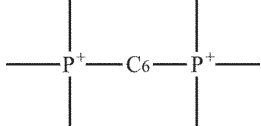
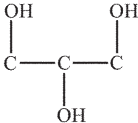
表 2 常见沸石分子筛的结构和合成所用结构导向剂

Table 2 Typical Molecular Sieves and Related SDAs

structure type	product	SDA	structure type	product	SDA
ABW	Li-A(BW)	Li^+	EUO	EU-1	$\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NMe}_3$
ACO	ACP-1	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	FAU	Faujasite	Na^+ , Faujasite
AEI	AlPO_4-18	Et_4N^+	FAU	SAPO-37	$\text{Me}_4\text{N}^+ + \text{Pr}_4\text{N}^+$
AEL	AlPO_4-11	Pr_2NH , $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, Bu_2NH	FER	ZSM-35	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, Pyrrolidine
AFI	AlPO_4-5	Et_4N^+ , Pr_4N^+ , Pr_3N , Et_3N , etc.	GME	Gmelinite	DABCO and Polymer of 1,4-Dibromobutane
AET	AlPO_4-8	Bu_4N^+ , Bu_2NH , Pr_2NH	IFR	ITQ-4	N -benzyl-quinuclidine
AFN	AlPO_4-14	$t\text{-BuNH}_2$, $i\text{-PrNH}_2$	KFI	ZK-5	Triethylenediamine
AFR	SAPO-40	Pr_4N^+	LTA	Linde Type A	Na^+
AFT	AlPO_4-52	$\text{Et}_4\text{N}^+ + \text{Pr}_3\text{N}$	LTA	SAPO-42	$\text{Me}_4\text{N}^+ + \text{Na}^+$, Et_4N^+
APD	$\text{AlAsO}-1$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	LTL	Linde Type L	K^+
AST	AlPO_4-16	Quinuclidine	MAZ	Ω	$\text{Me}_4\text{N}^+ + \text{Na}^+$
ATS	MAPO-36	Pr_3N , Pr_4N^+	MEI	ZSM-18	$(\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$
ATT	AlPO_4-33	Me_4N^+	MEL	ZSM-11	Bu_4N^+
AWO	AlPO_4-21	Me_3N , PrNH_2	MFI	ZSM-5	Pr_4N^+ , $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, ect
BEA	β	Et_4N^+	MTN	ZSM-39	Pyrrolidine, Piperidine
BPH	$\text{BePO}-\text{H}$	$\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Et}_4\text{N}^+$	MTT	ZSM-23	Pyrrolidine
BPH	Linde Q	K^+	MTW	ZSM-12	Et_4N^+
CFI	CIT-5	N -methyl-(-)-sparteinium	MWW	MCM-22	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$
CHA	SAPO-34	Et_4N^+ , PrNH_2	OFF	Offretite	$\text{K}^+ + \text{Me}_4\text{N}^+$
-CLO	Cloverite	Quinuclidine	RHO	Rho	$\text{Na}^+ + \text{Cs}^+$
DFO	DAF-1	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$	RUT	RUB-10	Me_4N^+
DFT	DAF-2	DEA	SBE	UCSB-8Co	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$
DOH	Dodecasil-1H	Pyrrolidine, MeNH_2	SBS	UCSB-6GaCo	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$
EMT	EMC-2	18-crown-6	VFI	VPI-5	Pr_2NH
ERI	Erionite	$\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Me}_4\text{N}^+$	ZON	ZAPO-M1	Me_4N^+
ERI	AlPO_4-17	cyclohexylamine, piperidine			

表 3 有机结构导向剂类型及其功能原子或功能团

Table 3 Type of Organic SDAs and Their Functional Atoms or Groups

organic SDAs	functional atoms/groups	organic SDAs	functional atoms/groups
amine	 $n = 4, 5$	penta-erythritol	
di-amine	 $3 \leq n \leq 9$	amine + alcohol	 $n = 2, 3 \quad x = 1 \sim 3$
ammonium	 $n = 4, 5$	ammonium + alcohol	
di-ammonium	 $3 \leq n \leq 9$	acetal	
tri-ammonium		amine + ether	
amine + ammonium		N-oxide + ammonium	
alcohol	$C_n-OH \quad n = 1 \sim 6$	phosphonium	
di-ol	$HO-C_n-OH \quad n = 1 \sim 6$	di-phosphonium	
tri-ol			

有机胺的关系做了总结(见表 4)。

此后,人们又在非水体系中以有机胺为模板剂合成出一系列铝磷比小于 1 的磷酸铝空旷骨架化合物,包括三维间断结构、二维层孔和一维链状结构等,极大地丰富了磷酸铝家族的结构化学^[18]。这类化合物具有阴离子骨架,其骨架负电荷由质子化的有

机胺平衡,骨架上通常存在端基氧 $P=O$ 或 $P-OH$ 基团,它们与有机胺形成氢键,有机胺的脱出会导致骨架的塌陷。此外,以有机胺为结构导向剂,大量微孔金属磷酸盐以及砷酸盐、硼酸盐和钛酸盐等都已经合成出来。

1.2.2 有机物在微孔化合物生成中的作用

表 4 有机结构导向剂与磷酸铝分子筛结构的对映关系

Table 4 Relationship between the Organic SDAs and Aluminophosphates

organic SDAs	AlPO ₄ -n	organic SDAs	AlPO ₄ -n
<i>n</i> -PrNH ₂	AlPO ₄ -21	<i>i</i> -PrNH ₂	AlPO ₄ -14
<i>t</i> -BuNH ₂	AlPO ₄ -14	<i>n</i> -PeNH ₂	AlPO ₄ -17
cyclohexylamine	AlPO ₄ -5,17	DMBA	AlPO ₄ -5
(<i>n</i> -Pr) ₂ NH	AlPO ₄ -11,31	(<i>i</i> -Pr) ₂ NH	AlPO ₄ -11
(<i>n</i> -Bu) ₂ NH	AlPO ₄ -8,11	(<i>n</i> -Pe) ₂ NH	AlPO ₄ -8,11
dicyclohexylamine	AlPO ₄ -5	<i>n</i> -Methylcyclohexylamine	AlPO ₄ -5
Me ₃ N	AlPO ₄ -21	Et ₃ N	AlPO ₄ -5
(<i>n</i> -Pr) ₃ N	AlPO ₄ -5	(HOCH ₂ CH ₂) ₃ N	AlPO ₄ -5
TMEOH	AlPO ₄ -21	TEAOH	AlPO ₄ -5,18
TPAOH	AlPO ₄ -5	TBAOH	AlPO ₄ -8
TPeAOH	AlPO ₄ -8	choline-OH	AlPO ₄ -5,7
DDO	AlPO ₄ -22	diethylethanolamine	AlPO ₄ -5
aminodiethylethanolamine	AlPO ₄ -5	dimethylethanolamine	AlPO ₄ -5,21
methyldiethanolamine	AlPO ₄ -5,7	methylethanolamine	AlPO ₄ -5,21
pyrrolidine	AlPO ₄ -21,23	2-Picoline	AlPO ₄ -5
3-Picoline	AlPO ₄ -5	<i>n</i> -Butyldimethylamine	AlPO ₄ -5

与无机碱一样,有机碱在微孔化合物合成体系中也起平衡电荷和调节 pH 值的作用,但更重要的是为微孔骨架结构的生成提供模板作用或结构导向作用。例如,有人用四甲基胺(TMA⁺)合成方钠石,结果发现方钠石笼中含有 TMA⁺离子(图 1)^[13]。方钠石笼(自由尺寸 0.66 nm)与 TMA⁺(0.69 nm)的大小很匹配,正好可容纳 TMA⁺离子。但方钠石笼的最大窗口为六元环(0.36 nm),不能允许 TMA⁺离子出入。显然,在沸石形成过程中硅铝酸根围绕 TMA⁺离子聚合形成方钠石笼而将 TMA⁺离子包入笼内。因此,TMA⁺离子被称之为有机模板剂或结构导向剂。

然而,有机结构导向剂,主要为有机胺类和季铵离子,由于种类繁多,结构和大小都具有很大的可变

性,在不同的反应条件下,有机客体在微孔化合物的生成中起的作用也不尽相同。我们把有机物与骨架结构的关系主要归纳为以下几个方面。

1.2.2.1 模板作用(true-templating effect)

模板作用是指有机物在微孔化合物生成过程中起着真正结构模板作用,导致某种特殊结构的生成。某些微孔化合物目前只发现极为有限的模板剂,甚至只在唯一与之相匹配的模板剂作用下才能成功合成。在这种情况下,有机分子与无机骨架之间通常具有相当紧凑的匹配,并且它们在其孔道或笼中只有一种取向,而不能自由的运动。模板作用只有在骨架结构与有机分子的几何和电子构型完美匹配时才发生,因此这样的例子很少。一个典型的例子是 ZSM-18(MFI)的合成^[19,20]。在 ZSM-18(MEI)骨架结构中,有机客体分子和 ZSM-18 主体骨架中的笼在结构上是完全匹配的,图 2 给出了一个三季铵 C₁₈H₃₆N₃³⁺阳离子在 MEI 笼中的情况。由图 2 我们可以看出,有机客体的尺寸与笼的大小正好匹配,并且 C₁₈H₃₆N₃³⁺的三重旋转轴正好适合 ZSM-18 中笼的生成。根据这种模板剂结构导向作用, Schmith 和 Kennedy^[21]用与三季铵 C₁₈H₃₆N₃³⁺构象极相似的阳离子 A 和 B 为模板剂(图 3)成功合成出 ZSM-18。

1.2.2.2 结构导向作用(structure-directing effect)

以有机胺和季铵类为主的有机模板剂在合成

图 1 四甲基胺(TMA⁺)离子在方钠石笼中Fig. 1 One TMA⁺ cation located in the SOD cage

中主要起结构导向作用,因此近年来很多报道将模板剂称为结构导向剂(structure directing agent, SDA)。与金属阳离子相比,有机物的结构导向作用更强,它能决定最终形成产物的结构。例如,Zones 等人^[22,23]报道 N,N,N-三甲基金刚烷的引入能使 P 型分子筛转变成 SSZ-13(CHA)高硅分子筛。但在具体的合成中,结构导向剂所起的导向作用是有区别的,一般往往将其分为严格的结构导向作用和一般结构导向作用。



图 2 1 个 $C_{18}H_{36}N_3^{3+}$ 阳离子在 MEI 笼中的情况

Fig.2 One $C_{18}H_{36}N_3^{3+}$ cation located in the cage of MEI



图 3 分子 A(左)和 B(右)的结构

Fig.3 Structures of molecule A (left) and B (right)

严格结构导向作用指一种特殊结构只能用一种有机物导向生成,Davis 将这种一对一的作用称之为结构导向作用^[24]。这样的例子有:由 N,N,N-三甲基胺合成的 SSZ-24^[25]; Na^+ 和 18-冠-6 合成的六方八面沸石 EMT^[26];鹰爪豆碱 MeSPA0H 合成的 CIT-5^[27,28]等。

一般结构导向作用是指有机物容易导向一些小的结构单元、笼或孔道的生成,从而影响整体骨架结构的生成,但它与骨架结构间不存在一一对应的关系。这种结构导向作用在微孔化合物的合成中是很常见的,这样的例子也很多。在沸石合成中人们发现 TMA^+ 易导向生成 SOD 笼、四元环和双四元环; TEA^+ 易形成双三元环; TPA^+ 和 TBA^+ 作结构导向剂分

别易生成五元环和双五元环等。有时,有机物与生成骨架的孔道结构具有很好匹配性,可以导向特殊孔道的生成。以 TPA^+ 为结构导向剂合成 ZSM-5 时^[29],结果发现 TPA^+ 位于 ZSM-5 的 2 个走向不同孔道的交叉处,4 个丙基链伸向 4 个不同的孔道,可见客体分子导向了 ZSM-5 交叉孔道的生成。

另外,有机客体可以导向不同笼的生成。在用 $[(C_7H_{13}N)(CH_2)_n(C_7H_{13}N)Br_2]$ 有机铵为结构导向剂合成 STA-2 时,有机阳离子的大小明显影响生成产物的笼或孔道^[30],如图 4 所示。有机分子的大小随烷基链的长短而变化,当 $n=3,4,5$ 时,分别合成了三种不同笼形结构化合物 $AlPO_4-17(4^{12}6^26^38^6)$, STA-2 ($4^{12}6^26^68^6$)和 $AlPO_4-56(4^{12}4^36^28^68^3)$ 。三种笼的形状相似,并都含有 $4^{12}6^28^6$ 元环,它们与有机分子的形状和大小是很匹配的(见图 5)。在这里,有机铵是结构导向剂,导向了不同笼的生成。当有机分子的体积更大, $n \geq 6$ 时,合成了含有十二元环一维直孔道的 $AlPO_4-5$ 。

图 4 的结构显示随 n 的增加,结构导向剂分子变长,但其导向生成笼的大小不是逐渐增加的,STA-2 骨架中的笼($1.82 \times 0.96 \text{ nm}^2$)稍大于 $AlPO_4-56$ 结构中的笼($1.62 \times 1.04 \text{ nm}^2$)。这可能是由于链状的客体分子具有很大的柔性,在成核过程中,客体与骨架间的相互作用导致客体分子在微孔化合物骨架中可能产生一些形变(与其自由状态相比)。一般来说,有机分子的链越长柔性越大,它可能产生的形变也越大。因此有机链的长度与生成骨架中的笼或孔道大小不存在严格的对映关系。这样的例子还有以二铵^[31]或二胺^[32]为结构导向剂合成微孔化合物时,随客体分子长度的变化,合成的产物不同(见表 5)。链状的二铵随烷基链长度的增加,先后导向生成了含六元环、十二元环和十元环孔道结构的 ZSM-39、ZSM-12 和 EU-1/ZSM-23。在长短不同的二胺存在下生成的镁碱沸石、ZSM-5 和 ZSM-12 都是十元环孔道。

在一般结构导向作用下,结构导向剂的存在是特定结构产物生成的必要而不是充分条件,在不同的凝胶条件下,同一结构导向剂可导向生成多种产物。例如:CoAPO(AFY)和 SAPO-40(AFR)只能在 $n\text{-Pr}_2\text{NH}$ 和 Pr_4NOH 存在下合成,而 Pr_4NOH 也是合成 $AlPO_4-5$, MAPO-36 和 ZSM-5 的结构导向剂;合成 $AlPO_4-20(\text{SOD})$ 需要的有机胺只有 TMA^+ ,而 TMA^+ 也是合成其它微孔化合物常用的结构导向剂。

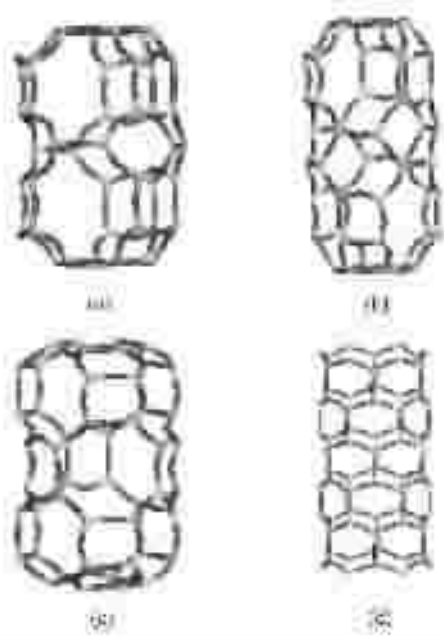


图 4 以 $[(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{CH}_2)_n(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Br}_2]$ 为结构导向剂,当 $n=3,4,5$ 和 6 (或大于 6)时生成的(a) $\text{AlPO}_4\text{-17}$, (b)STA-2,(c) $\text{AlPO}_4\text{-56}$ 和(d) $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 的笼或孔道结构

Fig.4 Cavities within the structures of (a) $\text{AlPO}_4\text{-17}$, (b) STA-2, (c) $\text{AlPO}_4\text{-56}$ and (d) the channel structure of $\text{AlPO}_4\text{-5}$ using diquinuclidine templates, with linking methylene chains containing three, four, five and six (or more), respectively

不同结构导向剂易生成不同的结构单元、笼或孔道,几种结构导向剂共同作用的结果可能导致某种新结构的生成(见表 6)^[15]。混合的 TPAOH 和 TMAOH 可以导向生成 SAPO-37(FAU),NMR 检测结果显示 TMA^+ 和 TPA^+ 分别存在于 SOD 笼和超笼中。这是两种结构导向剂协同作用的结果: TMA^+ 导向 SOD 笼的生成,而 TPA^+ 导向了超笼的生成,两种笼的组合构成了 SAPO-37 的骨架结构。SAPO-LTA 也可在多种结构导向剂存在下合成, TMA^+ 仍在 SOD



图 5 $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{CH}_2)_4(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})^{2+}$ 结构导向剂在 STA-2 笼中的位置

Fig.5 $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})(\text{CH}_2)_4(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})^{2+}$ cation located in the cage of STA-2

笼中,二乙醇胺占据 α 笼和八元环孔道,氟离子位于双四元环的中心。显然,每种结构导向剂分别导向了不同结构单元或笼的生成。有时,某一化合物必须由多种结构导向剂导向合成,但最终的骨架结构中只有一种客体分子存在,如 Pr_3N 和 TEOAH 为结构导向剂合成的 $\text{AlPO}_4\text{-52}$ 骨架结构中不含 Pr_3N 分子。表面上 Pr_3N 未起到结构导向作用,但它在合成中是必不可少的,它的作用可能比较复杂,目前还不是很清楚,但我们认为它起了辅助结构导向的作用,也将它称为结构导向剂。从文献报道来看,用多种结构导向剂来合成微孔化合物的例子并不多,这主要是因为合成中各种结构导向剂的用量很难控制,很多情况下易有杂相生成。如用 TPAOH 和 TMAOH 为结构导向剂合成 SAPO-37 时,往往生成 SAPO-5 和 SAPO-20 杂相。

表 5 以二铵或二胺为结构导向剂合成的沸石分子筛结构

Table 5 Zeolite Products Templated by Bis-quaternary and Diamines

bis-quaternary $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)_3]^{2+}$			diamines $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$		
n	products	ring or channel / nm^2	n	products	ring or channel / nm^2
3	ZSM-39	6MR	2~5	ferrierite	10MR (0.42 $\times$ 0.54)
4	ZSM-12	12MR (0.55 $\times$ 0.59)		ZSM-5	10MR (0.53 $\times$ 0.56, 0.51 $\times$ 0.55)
5, 6	EU-1	10MR (0.41 $\times$ 0.57)	5~6	ZSM-5	
7, 8	ZSM-23	10MR (0.45 $\times$ 0.52)	7~10	ZSM-11	10MR (0.53 $\times$ 0.54)

表 6 多种结构导向剂的协同导向作用

Table 6 Examples of Cooperative Structure-Directing Effects

structure	SDA	proposed location	ref
SAPO-37	TPAOH	supercage	33
	TMAOH	SOD cage	
AlPO ₄ -52	TEAOH	large cage	34
	Pr ₃ N	—	
SAPO-LTA	TMAOH	SOD cage	35
	diethanolamine	supercage	
	F	D4R	
GaPO-TREN	TREN	large channel	36
	pyridine	small channel	
	F	—	
SAPO-40	TPAOH	large channel	37
	TMAOH	—	
	alkali	—	
UiO-6	TEAOH	large channel	38
	F	—	
	alkali	—	

合成无机微孔化合物的凝胶化学是非常复杂的,一般认为凝胶化学条件包括:反应体系的 pH 值、反应原料组成和溶解度、凝胶老化时间、晶化温度、晶化时间以及各种原料物种的浓度及聚合状态等将决定晶化前凝胶的组成与结构。在合成中,有机客体分子(离子)的结构导向作用受凝胶化学条件影响比较大。有机胺(铵)只有在合适的凝胶化学条件下才会起到模板或结构导向作用,反过来它也会影响反应的凝胶组成与结构。一种结构导向剂可以导向生成多种微孔化合物,这种事实突出地显示了合成过程中凝胶化学对有机胺结构导向作用的影响(见表 7)。凝胶化学对结构导向剂作用的影响可能是由于有些客体分子的柔性较大,在不同的凝胶化学条件下,其结构发生各种变化,导致它的结构导向作用不同。例如,以 TEA⁺为结构导向剂可以生成 AlPO₄-5(十二元环孔道)、丝光沸石(扭曲的十二元环孔道)和 ZSM-8(十元环孔道)^[20],在这种情况下,有机客体时紧时松,形状变化较大。

1.2.2.3 空间填充剂(space-filling species)

任何存在于无机骨架中的客体分子或离子都有空间填充作用,能稳定生成物的结构。在高硅分子筛的形成中,骨架的晶体表面是憎水的,反应体系中的有机分子可部分进入分子筛的孔道或笼中,最大

限度地稳定高硅分子筛的疏水内表面,提高有机-无机骨架的热力学稳定性。空间填充作用最典型的例子是含十二元环直孔道(自由直径 0.73nm)AlPO₄-5 的合成^[15],最新报道显示它可以在 85 种不同结构、不同形状、不同大小的客体分子存在下合成,其中最小为异丙胺,最大为六丁基-1,6 己二胺。类似的例子还有:至少 49 种结构导向剂可以导向生成 MTW 结构,至少 30 种不同类型客体分子导向生成了 CHA 结构,其中最小为异丙胺(3 个 C),最大是 N,N,N-三甲基-1-金刚烷(13 个 C)。用来合成 ZSM-5 和 ZSM-48 的结构导向剂也多于 22 种和 13 种^[39]。

在以上几种化合物的合成中,这些有机物起的结构导向作用比较弱,因此人们认为它们主要起空间填充作用。但我们可以想象有机物的体积不同,其占据的空间也不同,其空间填充的作用也应不同,而 85 种体积大小不同的客体分子都可以生成 AlPO₄-5。另一方面,体积过大的有机物并不能进到生成的无机骨架中(例如,30 个 C 的六丁基-1,6 己二胺的体积远远大于 AlPO₄-5 的十二元环孔径),仅说其空间填充作用导致骨架的生成很难让人理解。空间填充作用只是人们对数十种结构导向剂合成出同一种微孔化合物的一种解释,实际上应该有其它作用存在。另外,客体分子在合成中也可能发生结构转变,如异构化,碎化或环化,降解和缩合等,生成其它的有机客体,从而导向某一结构的生成。因此,我们只有在具体了解各种有机物成核与晶化过程以及它们在骨架结构中的存在情况后,才能较准确地研究它们在合成中的实际作用。

1.2.2.4 平衡骨架电荷,影响产物的骨架电荷密度

如前所述,硅铝分子筛、杂原子分子筛和非等比磷酸铝化合物均含有阴离子骨架,需要无机阳离子或有机铵平衡骨架电荷,而无机阴离子骨架与有机阳离子间的电荷匹配也是模板作用的重要组成部分。Stucky 等^[40]指出有机物可以调整无机骨架结构来达到电荷平衡,这种调整可以通过以下方法进行:(a) 在无机骨架结构中产生扩展的或中断的笼来改变结构导向剂周围的局部骨架曲率和电荷密度去迎合结构导向剂的需求;(b) TO₄ 面体带有不同的电荷(如 Al³⁺和 Co²⁺),通过选择不同的 TO₄ 四面体,调整骨架组成,从而达到与结构导向剂电荷匹配的目的。他们利用第二种方法调整骨架电荷与结构导向剂

表 7 一种结构导向剂与多种产物的对映关系

Table 7 Relationship of One SDA and Several Products

SDAs	products	dimension
Me ₄ N ⁺	AlPO ₄ -33, erionite, SAPO-42, β, offretite, RUB-10, ZAPO-M1	3-D
Et ₄ N ⁺	AlPO ₄ -5, 18, β, BePO-H, SAPO-34, SAPO-42	3-D
Pr ₄ N ⁺	AlPO ₄ -5, MAPO-36, ZSM-5	3-D
Pr ₂ N	AlPO ₄ -8, 11, VPI-5	3-D
Pr ₃ N	AlPO ₄ -5, MAPO-36	3-D
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	AlPO ₄ -12, A, A1, A2, A3, A4	3-D
	[Al ₃ P ₄ O ₁₆][NH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₃][OH ₂ (CH ₂) ₂ OH][OH(CH ₂) ₂ OH]	2-D
	[AlP ₂ O ₈ H][H ₃ NCH ₂ CH ₂ NH ₃]	1-D
	[AlP ₂ O ₈][H ₃ NCH ₂ CH ₂ NH ₃] ₂ H ₃ O	1-D
	[AlP ₂ O ₈][H ₃ NCH ₂ CH ₂ NH ₃] ₂ NH ₄	1-D
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	AlPO ₄ -5, JDF-20	3-D
	[Al ₃ P ₄ O ₁₆][(CH ₃ CH ₂) ₃ NH]	2-D
	[AlP ₂ O ₈ H ₂][(CH ₃ CH ₂) ₃ NH]	1-D
cyclohexylamine	AlPO ₄ -5, 17	3-D
	[Al ₂ P ₃ O ₁₂ H] ₂ [C ₆ H ₁₁ NH ₃]	2-D
	[Al ₂ P ₃ O ₁₂ H] ₂ [C ₆ H ₁₁ NH ₃]	2-D
pyrrolidine	AlPO ₄ -21, 23	3-D
	[Al ₂ P ₃ O ₁₂ H ₂][pyH]	2-D
	[AlP ₂ O ₁₀] ₂ [pyH]	2-D
	[AlP ₂ O ₈ H] ₂ [pyH]	1-D
Im	[Al ₃ P ₄ O ₁₆ H] ₂ [N ₂ C ₃ H ₅]	2-D
	[AlP ₂ O ₈ H ₂ (OH) ₂] ₂ [N ₂ C ₃ H ₅]	1-D
C ₅ H ₉ NH ₂	[Al ₂ P ₃ O ₁₂ H] ₂ [C ₅ H ₉ NH ₃]	2-D
	[Al ₃ P ₅ O ₂₀ H] ₅ [C ₅ H ₉ NH ₃]	1-D

相匹配,合成了 UCSB-*n*(*n*=6,8,10)3 个新的十二元环多维孔道结构的金属磷酸盐。Wilson 等人也认为有机碱有空间作用及电荷作用^[41]。在某些分子筛的合成中,结构导向剂的电荷作用显得更加突出^[42],最好的例子是电荷效应对 AlPO₄-11 合成的影响^[43],只有仲胺才能做为 AlPO₄-11 的结构导向剂,尺寸大小相似的伯胺不能导向生成 AlPO₄-11。

1.2.2.5 其它作用

除以上我们讨论的各种作用外,有机物在合成中还起以下作用:(a)作为抑止剂,阻止特定骨架结构的生成。如加入极少量的六甲基季铵(Me₃N(CH₂)₆NMe₃)到 ZSM-5 的合成体系,生成丝光沸石而不是 ZSM-5。(b)避免引入无机阳离子,很多微孔化合物都可以在只有有机胺(铵)存在下合成。(c)配位作用,增大金属离子的溶解度,使其容易进入骨架。

1.2.6 超大微孔化合物合成中的结构导向作用

超大微孔化合物 (Extra-Large Microporous Compounds)是指孔径大于十二元环的化合物,这类化合物的合成一直是材料领域合成的热点。经过人们多年的努力,十几种超大微孔化合物被合成出来(见表 8)。但一些超大孔的磷酸盐由于低的热稳定性和水热稳定性,使其应用受到限制。近年来,以体积较大、刚性的特殊有机物为结构导向剂,合成超大孔的硅酸盐分子筛的成功引起人们的关注,含十四元环的 UTD-1^[44]和 CIT-5^[27,28]是典型的例子。由此可见,结构导向剂对超大微孔化合物的合成影响很大。

从表 8 我们可以看出,超大微孔化合物骨架结构与其合成中所用结构导向剂的关系主要有:(1)超大微孔硅铝化合物合成所用的导向剂结构比较特殊,多为体积较大的刚性有机物,如鹰爪豆碱和 [(Cp*)₂Co]OH。(2)生成超大微孔磷酸盐化合物用的结构导向剂是质子化的链状多胺或环形有机胺,这些有机胺易与骨架中的 P-OH 和 P=O 端基形成氢

键,从而稳定超大孔骨架的生成,但有机胺的脱出常常会引起骨架的塌陷。(3) 如果微孔化合物的孔径过大,客体分子可以多个共存于孔道中,共同起结构导向作用,如 JDF-20^[45]的二十元环孔道中含有 4 个三乙胺分子,然而用体积较大的其它客体分子不能代替三乙胺合成 JDF-20(见图 6)。类似的例子还有 8 个奎宁环共存于 Cloverite^[46]的二十元环孔道中,4 个己二胺、6 个环戊胺和 4 个癸二胺分别存在于 ULM-5^[47]、UML-16^[48]和 MIL-31^[49]的十六、十六和十八元环孔道中。但目前,我们只在超大微孔磷酸盐的结构中观察到这种现象。(4) 氟离子可以协助有机胺起结构导向作用,特别是超大微孔磷酸镓的合成。

1.3 氟离子

Flanigen 等^[50]首次使用氟离子取代 OH⁻作为矿化剂在中性或酸性条件下合成沸石,之后,Guth 和 Kessler 等人^[51]发展了这一方法。在氟离子合成体系可以得到许多高硅或全硅分子筛,如 ZSM-5、ZSM-23、Theta-1、镁碱沸石、 β 、MTN、AST、UTD-1、ITQ-3 和 ITQ-4 等,以及一些杂原子(B、Al、Fe、Ga、Ti)取代的高硅沸石。另外,大多数空旷骨架结构的磷酸镓都是用水热方法,在氟离子体系中合成的。

氟离子在微孔化合物的合成中主要起以下几种作用:(1) 使合成体系可在具有较低的 pH 值条件下合成,一般为 3~10。(2) 通过与过渡金属形成氟的配合物,将过渡金属引入微孔化合物骨架。(3) 平衡结构导向剂的正电荷,减少因结构导向剂正电荷过多而造成的骨架缺陷。(4) 改变体系的凝胶化学性

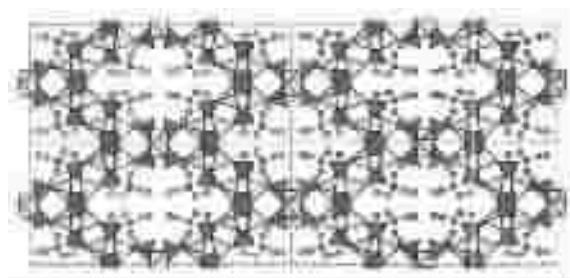


图 6 4 个 TPA⁺ 阳离子存在于 JDF-20 的二十元环孔道中

Fig. 6 Four TPA⁺ cations located in the 20-MR channel of JDF-20

质。如在磷酸铝体系,以 TMAOH 为结构导向剂生成产物为 AlPO₄-20(SOD),加入 HF 后产物变为 UiO-7^[52];(5) 结构导向作用,稳定小的结构单元生成。在纯硅或高硅分子筛中,F⁻离子常位于较小的笼中。如 F⁻离子在 AST^[53]、NON^[54]、ITQ-4(IFR)^[55]、SSZ-23(STT)^[56]和 MFI^[57]中分别位于 [4⁶]、[4⁵4⁶2]²、[4³5²6¹]¹、[4³5⁴]和 [4¹5²6²]笼中(图 7)。有趣的是,这 5 种笼中至少都含有一个四元环,而 F⁻离子都位于靠近四元环的位置。因此,有人提出 F⁻离子有利于合成含有小笼的骨架结构或含四元环的高密度骨架^[58]。另外,在磷酸镓体系中,氟离子常位于双四元环中,稳定双四元环的生成,如 20 元环的-CLO、磷酸镓 LTA、MU-1、MU-7、MU-2 和 MU-15 等。

1.4 金属有机配合物

1992 年,Balkus 等用大环配体的酞氰染料合成了八面沸石结构的分子筛^[59]。之后,他们用茂合金属及其衍生物合成了多种分子筛结构^[60,61],如以 Cp₂Co⁺

表 8 典型的超大微孔化合物合成中所用结构导向剂

Table 8 Some SDAs Used in the Synthesis of the Typical Extra-Large Microporous Compounds

typical products	rings	framework elements	SDAs
AlPO ₄ -8 (AET)	14	Al, P	DPA
VPI-5 (VFI)	18	Al, P	DPA, TBAOH
Cloverite (CLO)	20	Ga, P	Quinuclidine or Ppiperidine, F ⁻
JDF-20	20	Al, P	TrEA
ULM-5	16	Ga, P	1,6-DHA, F ⁻
UTD-1 (DON)	14	Si, Al	[(Cp ⁺) ₂ Co]OH
ULM-16	16	Ga, P	CPA, F ⁻
CIT-5 (CFI)	14	Si	N-methyl-(+)-sparteinium
ND-1	24	Zn, P	DACH
FDU-4	24	Ge, O	N(CH ₂ CH ₂ NH ₃) ₃
NTHU-1	24	Ga, P	DETA
MIL-31	18	Ga, P	HN ₂ (CH ₂) ₉ NH ₂ , HN ₂ (CH ₂) ₁₀ NH ₂

为结构导向剂合成的 AFI 和 AST;以 $[\text{Co}(\text{NMe}_3)_2\text{sar}]^{5+}$ 合成的 Cloverite 和 UTD-10 等。其中,最著名的是以二茂钴为结构导向剂合成的十四元环大孔 UTD-1 的报道^[44]。另外,一些稳定的钴胺配合物等也被用作结构导向剂,合成了一些结构新颖的层孔磷酸盐结构^[62-65]。金属有机配合物是由金属阳离子和有机配体两部分构成,因此具有许多独特的性质,能导致一些特殊骨架结构的生成,特别是手性磷酸盐的合成^[64,65]。然而,由于稳定性的限制,目前只有少数几种金属有机配化合物,如: Cp^*Co^+ 、 Cp_2Co^+ 、 $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 $\text{Co}(\text{tn})_3^{3+}$ 等,可用作合成微孔化合物的结构导向剂。

金属有机配合物在微孔化合物的合成中主要起以下几种作用:(1) 平衡骨架电荷。在金属有机配合物存在下生成的微孔化合物多含有阴离子骨架,需要阳离子平衡骨架电荷。(2) 填充和支撑作用。(3) 结构导向作用。特殊的手性金属配合物能导向生成手性磷酸铝层孔结构,如:在 $\text{trans-Co}(\text{dien})_2^{3+}$ 和 $d\text{-Co}(\text{en})_3^{3+}$ 存在下分别合成了 $\text{trans-Co}(\text{dien})_2 \cdot \text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[64] 和 $d\text{-Co}(\text{en})_3 \cdot \text{Al}_3\text{P}_3\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[65], 这是结构导向作用的结果。(4) 手性配合物对无机骨架有手性传递的作用^[66]。以外消旋的钴胺配合物 $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ 为结构导向剂合成了两种磷酸锌化合物 $2\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8$ 和 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[63]。结构分析显示,无机骨架可将手性对映体有序拆分,同时手

性配合物对无机骨架有手性传递的作用。化合物 $2\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8$ 的无机层以一系列帽状的手性结构基元为特征。值得注意的是,手性钴胺配合物的对称性属于 $D3$ 点群,而构成化合物 $2\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8$ 的帽状结构基元具有 $C3$ 对称性,它是 $D3$ 的子群。另外,与手性配合物的对映体相对应,在化合物 $2\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8$ 中我们也可以发现手性结构基元的对映体(图 8)。同样,在化合物 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中,我们也发现了与外消旋的手性配合物相对应的手性结构基元的对映体(图 9)。由此可以说明,手性配合物可以将手性传递给无机层结构中的手性结构基元。

1.5 水、阴离子或盐

水在微孔化合物的合成中有时也起到了结构导向作用,但这样的例子很少。David H. Olson^[67]指出,水在高铝分子筛(如 A 和 X 沸石)的晶化中起重要作用,瞬时的水团簇可以起模板作用。最近的实验也证实,在亲水的酸位置周围可以形成水的二聚体和四聚体。从文献报道来看,水分子导向微孔化合物生成典型的例子是 VPI-5 的合成^[68]。VPI-5 是以二丙胺为结构导向剂合成的,但化学分析显示有机胺在 VPI-5 骨架中含量很少(大约每 2.5 晶胞有 1 个二丙胺),代替有机胺的是大量的水分子存在于 VPI-5 的孔道中。在 VPI-5 的晶体结构中共含有 7 个水分子,其中 2 个水(I, II)与骨架 Al 配位,4 个水分子(III,

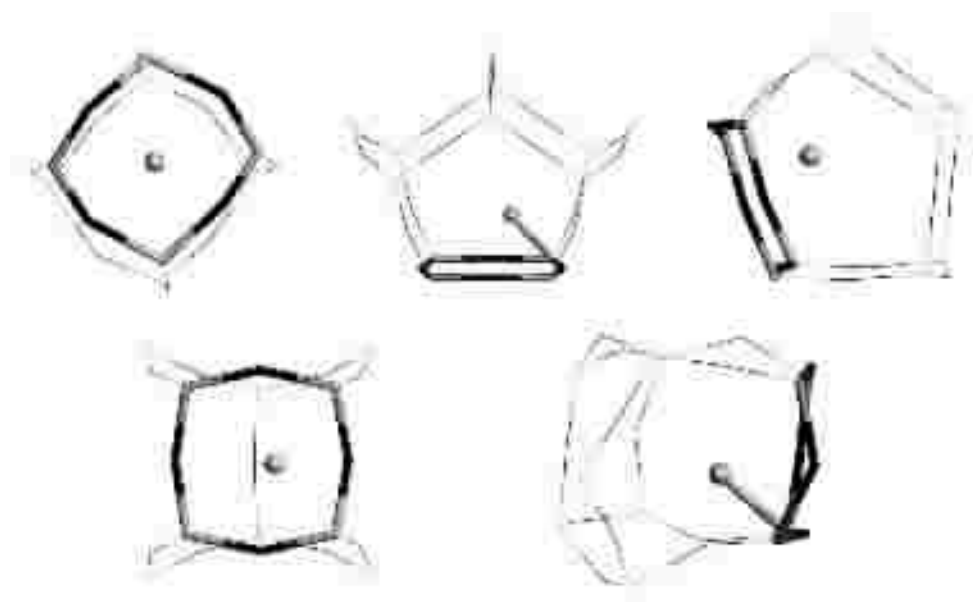


图 7 氟离子在(a) AST^[46], (b) NON[4'5'6'], (c) IFR[4'5'6'], (d) STT[4'5']和(e) MFI[4'5'6']笼中的位置

Fig. 7 Positions of F^- ions in the cages of (a) AST^[46], (b) NON[4'5'6'], (c) IFR[4'5'6'], (d) STT[4'5'] and (e) MFI[4'5'6']

IV, V, VI) 靠分子间氢键在 VPI-5 的十八元环孔道中形成了三条螺旋链将八面体配位的 Al 原子连接起来, 另外 1 个水 (VII) 位于孔道中心, 连接三条水链。因此有人提出这些水分子在 VPI-5 的生成中主要起结构导向作用。但值得我们考虑的是, 至今未有报道

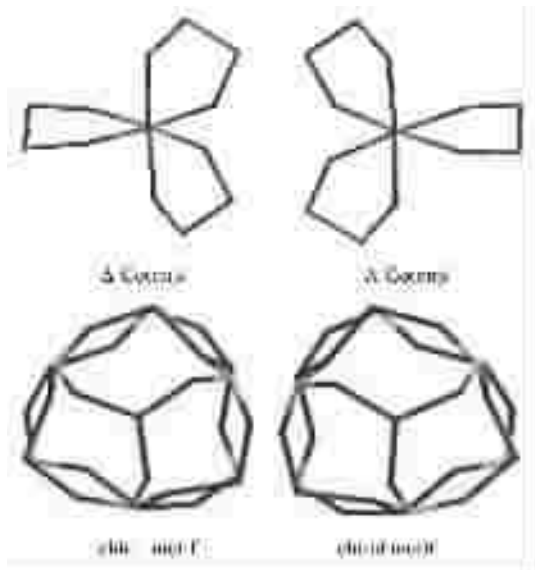


图 8 化合物 $2\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8$ 中手性金属配合离子的对映体与手性无机结构基元的对映体

Fig.8 Enantiomers of chiral metal complex cation and the enantiomers of chiral inorganic structural motif in compound $2\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_6\text{P}_8\text{O}_{32}\text{H}_8$

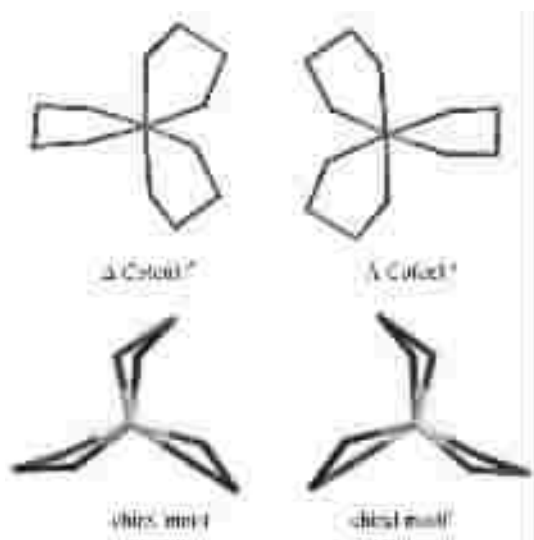


图 9 化合物 $\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中手性金属配合离子的对映体与手性无机结构基元的对映体

Fig.9 Enantiomers of chiral metal complex cation and the enantiomers of chiral inorganic structural motif in compound $\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3 \cdot \text{Zn}_8\text{P}_6\text{O}_{24}\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

VPI-5 可以在没有有机胺存在的条件下合成。另外, 由于 VPI-5 中有机胺的含量很少, 不能准确定出它们的位置, 这为研究 VPI-5 的结构导向作用带来困难, 也可能是氢键作用下的有机胺和水分子共同导向 VPI-5 的生成, 这还需要进一步的实验证实。此外, 在磷酸铝体系, 水的加入影响了铝源的溶解度和无机物种的水解, 水用量的多少有时可影响产物的形成。使用四乙二醇为溶剂, 随着水量的增加, 产物依次为: 链状磷酸铝 $\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2^-$ 、JDF-20、片状磷酸铝和 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 。Ozin 认为^[69,70], 铝源和磷源在溶液中的主要物种是链状结构的 $[\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2]^-$, 随着水量的增加, $\text{AlP}_2\text{O}_8\text{H}_2^-$ 发生水解, 形成新的结构。而水量的多少影响了水解的程度, 因此形成了不同的产物。

阴离子对硅铝分子筛的合成影响不大, 但有实验发现少量的含氧酸阴离子能促进沸石的成核和晶化, 如无机盐对 ZSM-5 和 TS-1 晶化时间的影响^[71]。盐有时也可以作为结构导向剂, 尤其是方钠石 (SOD) 和钙霞石 (CAN) 的生成, 阳离子和阴离子同时进入 SOD 和 CAN 笼中。A 型沸石的合成中, 来自铝源的过量盐容易导致方钠石的生成。

从以上讨论可以看出, 客体分子或离子在不同的合成体系或条件下发挥着不同的作用, 有时可能是几种情况协同作用。然而, 在大多数情况下, 很难真正区分无机(或有机)客体在合成中的作用, 仍有许多实验事实不能解释。只有在理解和认识无机微孔化合物形成机制的基础上, 才能进一步认识客体分子或离子与无机骨架的关系。

2 分子模拟研究主-客体间相互作用

近年来, 许多人试图用计算机模拟结构导向剂和骨架间的关系, 研究有机客体与无机主体的非键相互作用。Stevens 等人模拟计算的结果显示结构导向剂分子的表面形状和大小在形成产物孔道结构上起重要作用, 在许多情况下超过结构导向剂电荷、变形性和功能性等因素的影响^[72]。Zones 等人^[73]把分子模拟和实验相结合来理解不同大小的有机模板剂在高硅分子筛合成中起的作用, 研究结果表明结构导向剂“适合”能量与结晶速率有很好的相关性, 有利的主-客体相互作用能稳定成核。另外, 他们运用计算机模拟方法设计刚性、块状结构导向剂合成了三个新的微孔化合物: SSZ-35, SSZ-36 和 SSZ-39。

Lewis 和 Catlows 等把几种计算机模拟技术结合起来作了一系列关于有机结构导向剂作用的研究工作。他们将 Monte Carlo 和能量最小化方法相结合计算结构导向剂分子在 ZSM-5, ZSM-11, β , EU-1 和 ZSM-23 骨架中的位置和稳定性^[74]; 用相似的方法, 他们还研究了 Co-AlPO-5 和 Co-AlPO-34 合成中结构导向剂对骨架中 Co^{2+} 浓度的影响^[75]; 建立了微孔和介孔材料结构与合成的计算机模型^[76] 及水热合成中成核、生长和模板作用的计算机模型^[77]。另外, 在此基础上, 他们又进行了结构导向剂的从头设计, 并编写出相应的程序 ZEBEDDE (Zeolite By Evolutionary Denove Design)^[78]。在特定的孔道内, 从最初级的分子片断开始, 随机的键合上 C 或 N 原子取代 H 原子, 然后调整构象, 进行构型优化, 利用设计的结构导向剂分子进行特定孔道微孔化合物的合成获得了成功^[79]。

Cox 等人利用 CVFF 力场和 Biosym Discover 程序对微孔化合物合成中所用结构导向剂的作用也进行了研究。主要研究了分子筛结构和有机分子的关系, 揭示了有机分子形状对产物的孔道构型有很大影响^[80]; 利用 Monte Carlo 和模拟退火 (MC-SA) 方法预测结构导向剂在产物骨架内和生长面上的位置和结构^[81]; 利用 Tsar QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) 软件对合成 27 种分子筛骨架类型所用的 160 种已知结构导向剂进行了结构分析, 得出了结构导向剂的形状与沸石产物之间具有清晰的相关性^[82]。

Davis 等人^[83]设计合成了一系列有机阳离子用于合成高硅分子筛。他们认为结构导向剂的憎水性和几何构型与它们生成高硅分子筛的能力有关。当 SDA 为碘盐时, 其憎水性可以用从水到氯仿的相转变衡量。结构导向剂的几何构型可用它们三元和四元的连接性评估。当结构导向剂是极端憎水时, 分子筛的晶化很困难。向憎水性的 SDA 中引入额外电荷能提高其结构导向作用。刚性、块状、较短的(最长轴 $< 1 \text{ nm}$), 中等憎水的结构导向剂有利于合成新的高硅分子筛。

利用分子动力学、分子力学和 Monte Carlo 方法相接合, 我们系统研究了非等比磷酸铝的主-客体相互作用^[84]。非等比磷酸铝骨架结构存在大量端 P=O 基团, 这种特殊性使得主-客体间的氢键作用远强于范德华 (VDW) 力, 是稳定骨架结构的主要因素, 并

决定最终骨架的生成。受氢键作用的影响, 结构导向剂分子常常发生形变(与自由状态相比), 以便更好地与骨架上的端基氧形成氢键, 造成主-客体间的 VDW 力很高。依据计算的主-客体间的相互作用, 我们可以合理预测出合成某一给定骨架结构的理论结构导向剂, 来指导定向合成。

最近, Sastre 等人^[85]结合计算机和实验研究了结构导向剂 (Cyclohexyl Alkyl Pyrrolidinium Salts) 在, EU-1, ZSM-11 和 ZSM-12 生成中的作用。结果显示主-客体(带电荷)间的短程作用在成核阶段起重要作用, 微孔化合物的合成主要受这种作用影响。在以 *N*-甲基-*N*-环己基-吡咯离子为结构导向剂的合成中, 随铝含量的增加生成的产物分别为 ZSM-12, EU-1 和 β 分子筛, 这是无机骨架与 SDA⁺作用的结果。

以上研究发现, 无机微孔材料中主-客体间的非键相互作用, 包括静电作用、范德华力和氢键作用, 对最终产物的生成有着极其重要的影响。在不同的合成体系, 主-客体间的作用不同, 对产物的影响也不同。在硅铝体系中, 主-客体间主要是静电作用和范德华力, 其中静电作用占主导地位; 高硅或全硅分子筛由于骨架接近电中性, 主-客体间的相互作用中主要是范德华作用。磷酸铝体系中, 等比磷酸铝骨架是中性的, 因此主体骨架与有机客体的范德华作用是决定生成骨架的主要因素; 而非等比磷酸铝含有阴离子骨架, 主-客体间的氢键作用比范德华力更强, 常常决定着骨架的生成。

3 结论与展望

微孔化合物生成中模板或结构导向作用的研究一直非常受到人们的关注, 合理地选择适合的结构导向剂是合成具有新颖骨架结构微孔化合物的关键问题。本文概括总结了金属阳离子、有机物、氟离子、金属有机配合物、水、阴离子和盐等客体分子(或离子)在微孔化合物生成中的作用。在不同的合成体系中, 客体与无机骨架的作用方式不同, 静电作用、范德华力和氢键作用相互结合, 影响着最终生成产物的骨架结构。近年来, 分子模拟辅助下的主-客体相互作用研究以及在此基础上的结构导向剂的设计与筛选已成为人们研究的热点, 并取得了很多成果, 为微孔化合物结构导向作用研究和指导定向合成开拓了一条崭新的道路。

然而到目前为止,由于人们对客体分子或离子在微孔化合物生成中的作用及作用机理的认识还不够十分清楚,很多认识还只停留在最终产物结构和结构导向剂结构关系的讨论上,对于客体分子(离子)在凝胶、成核和晶化过程中所起作用的研究还很少,因此对一些实验现象还不能用已知的模板或结构导向作用来解释,这需要我们其它多种角度更加全面的来研究和总结。

结合当今各种先进的实验分析和检测技术,如液相/固相 NMR、XRD、电子衍射等,特别是采用多种原位(In Situ)技术来研究结构导向剂在晶化过程中的作用非常必要,它有助于我们更清楚地了解结构导向剂在造孔合成反应中的作用与机理,从本质上揭示客体分子或离子与生成骨架的关系。

从上面的讨论我们可以看出,反应条件对客体分子的作用影响很大,结构导向剂只有在适合的凝胶条件下才起到其结构导向作用。因此,利用一些先进的计算机技术(如数据挖掘、统计分析和神经网络等),在完善的微孔化合物合成数据库指导下的结构导向作用的总结,必须综合考虑结构导向剂和反应中其它因素(反应温度、时间、凝胶组成、pH 值等)的关系,以及它们的协同作用对生成骨架结构的影响。

另外,不同合成体系中结构导向剂与骨架的作用是有区别的。与等比磷酸铝和全硅微孔化合物不同,硅铝分子筛的骨架带部分电荷,客体与主体间的电荷匹配作用明显影响生成骨架的结构。另外,硅铝分子筛骨架的憎水性对结构导向剂的作用也有影响。一些磷酸盐骨架多带磷氧端基 P-OH 或 P=O 基团,它与质子化的有机胺间存在非常强的氢键作用。因此,进一步分体系考察客体与骨架的关系能使我们对结构导向剂的作用有更清晰的认识。

参 考 文 献

- [1] Breck D.W. *The Chemical Society, Properties and Applications of Zeolites*, **1981**, p391.
- [2] Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher C. *Atlas of Zeolite Structure Types*, 5th edition, **2000**.
- [3] Barrer R.M., Denny P.J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1961**, 983.
- [4] Flanigen E.M., Patton R.L., Wilson S.T. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, **37**, 13.
- [5] Arharcet J.P., Davis M.E. *Chem. Mater.*, **1991**, **3**, 567.
- [6] Robson H. *CHEMTECH*, **1978**, 178.
- [7] Dent Glasser L.S., Harvey G. *Proc. 6th Int. Conf. Zeolites*, **1983**, 925.
- [8] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴), TU Kun-Gang(屠昆岗) *Zeolite Molecular Sieves Structure and Synthesis*(沸石分子筛的结构与合成), Jilin: Jilin University Press, **1987**.
- [9] Flanigen E.M. *Adv. Chem. Ser.*, **1973**, **121**, 114.
- [10] Dutta P.K., Pur M., Shieh D.C. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1988**, **111**, 101.
- [11] Barrer R.M., Denny P.J. *J. Chem. Soc.*, **1961**, 971.
- [12] Kerr G.T., Kokotailo G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, **83**, 4675.
- [13] Baerlocher Ch., Meier W.M. *Helv. Chim. Acta*, **1969**, **52**, 1853.
- [14] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴) *Wuji Hecheng Yu Zhibei Huaxue*(无机合成与制备化学), Beijing: Higher Education Press, **2001**.
- [15] Jansen J.C., Wilson S.T. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2001**, **137**, 175.
- [16] Schmido W., Schicht F., Reichent H. *Zeolites*, **1992**, **12**, 2.
- [17] Lok B.M., Cannan T.R., Messina C.A. *Zeolites*, **1983**, **3**, 282.
- [18] Yu J., Xu R., Li J. *Solid State Sciences*, **2000**, **2**, 181.
- [19] Lawton S.L., Rohrbach W.J. *Science*, **1990**, **247**, 1319.
- [20] Ciric J. *U.S. Patent* 3950496, **1976**.
- [21] Schmith K.D., Kennedy G.J. *Zeolites*, **1996**, **16**, 79.
- [22] Zones S.I., Van Nordstrand R.A. *Zeolites*, **1988**, **8**, 166.
- [23] Zones S.I., Van Nordstrand R.A. *Zeolites*, **1988**, **8**, 498.
- [24] Davis M.E., Lobo R.F. *Chem. Mater.*, **1992**, **4**, 756.
- [25] Van Nordstrand R.A., Santilli D.S., Zones S.I. *ACS Sym. Ser.*, **1988**, **268**, 236.
- [26] Deprato F., Delmotte J.L., Guth J.L., Huve L. *Zeolites*, **1990**, **10**, 546.
- [27] Wagner P., Yoshikawa M., Lovallo M. et al *Chem. Commun.*, **1997**, 2179.
- [28] Yoshikawa M., Wagner P., Lovallo M. et al *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**, 7139.
- [29] Rollmann L.D., Valyoosik E.M. *U.S. Patent* 4108881, **1978**.
- [30] Noble G.W., Wright P.A., Kvik Å. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4485.
- [31] Chen J., Jones R.H., Thomas J.M. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, **33**(6), 639.
- [32] Nenoff T.M., Harrison W.T.A., Gier T.E. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**, 378.
- [33] Briend M., Lamy A., Peltre M.J. et al *Zeolites*, **1993**, **12**, 201.
- [34] Wilson S.T., King L. *EP* 293938, **1988**.

- [35]Sierra L., Patarin J., Deroche C. et al *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**,**84**,2237.
- [36]Weigel S.J., Weston S.C., Cheetham A.K. et al *Chem. Mater.*, **1997**,**9**,1293.
- [37]Lourenco J.P., Ribeiro M.F., Ribeiro F.R. et al *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**,**84**,867.
- [38]Akporiaye D.E., Fjellvag H., Halvorsen E.N. et al *Chem. Commun.*, **1996**,**13**,1553.
- [39]Franklin K.R., Lowe B.M. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, **49**,174.
- [40]Bu X., Feng P., Stucky G.D. *Science*, **1997**,**278**,2080.
- [41]Brown I.D., Altermat D. *Acta Crystallogr.*, **1985**,**B41**,244.
- [42]Balakrishnan I., Prasad S. *Appl. Catal.*, **1990**,**62**,7.
- [43]Tapp N.J., Milestone N.B., Bibby D.M. *Zeolites*, **1988**,**8**, 183.
- [44]Balkus K.J., Jr. Biscotto M., Gabrielov A.G. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**,**105**,415.
- [45]Huo Q., Xu R., Li S. et al *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**,**12**,875.
- [46]Estermann M., Mc Cusker L.B., Baerlocher C. et al *Nature*, **1991**,**352**,320.
- [47]Loiseau T., Férey G. *J. Solid State Chem.*, **1994**,**111**,403.
- [48]Sassoy E., Marrat J., Loiseau T. et al *Chem. Mater.*, **2002**, **14**,1340.
- [49]Sassoy E., Loiseau T., Tauelle F. et al *Chem. Commun.*, **2000**,**11**,943.
- [50]Flanigen E.M., Patton R.L. *U.S. Patent* 4073864, **1978**.
- [51]Guth J.L., Kessler H., Wey R. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**,**28**,121.
- [52]Akporiaye D.E. et al *J. Phys. Chem.*, **1996**,**100**,16641.
- [53]Caullet P., Guth J.L., Hazm J. et al *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1991**,**28**,345.
- [54]van de Goor G., Freyhardt C.C., Behrens P.Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1995**,**621**,311.
- [55]Barrett P.A., Cambor M.A., Corma A. et al *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**,4147.
- [56]Cambor M.A., Díaz-Canbañas M.J., Perez-Pariente J. et al *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**,**37**,2122.
- [57]Price G.D., Pluth J.J., Smith J.V. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**,**104**,5971.
- [58]Kessler H. *Mater. Res. Soc. Symp. Ser.*, **1991**,**233**,47.
- [59]Jr. Balkus K.J., Hargis C.D., Kowalak S. *ACS Symp. Ser.*, **1992**,**499**,347.
- [60]Jr. Balkus K.J., Ramsran A., Szostak R. et al *Proc. 12th Int. Zeolite Conf.*, Materials Research Society, PA, **1999**, 1931.
- [61]Jr. Balkus K.J., Gabrielov A.G., Sandler N. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**,**368**,369.
- [62]Morgan K., Gainsford G., Milestone N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**,425.
- [63]Yu J., Wang Y., Shi Z. et al *Chem. Mater.*, **2001**,**13**,2972.
- [64]Bruce D.A., Wilkinson A.P., White M.G. et al *J. Solid State Chem.*, **1996**,**125**,228.
- [65]Gray M.J., Jasper J.D., Wilkinson A.P. et al *Chem. Mater.*, **1997**,**9**,976.
- [66]YU Ji-Hong(于吉红), WANG Yu(王宇), SHI Zhan(施展), XU Ru-Ren(徐如人) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*,**2002**,**18**(1), 52.
- [67]Olson D.H. *Fuel Science Seminar*, **1996**.
- [68]Fois E., Gamba A., Tilocca A. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(18),4806.
- [69]Oliver S., Kuperman A., Ozin G.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**,**37**,47.
- [70]Oliver S., Kuperman A., Lough A. et al *Stud. Sur. Sci. Catal.*, **1994**,**84**,219.
- [71]Kumar R., Mukherjee P., Pandey R. et al *Micro. Meso. Mater.*, **1998**,**22**,23.
- [72]Stevens A.P., Gorman A.M., Freeman C.M. et al *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**,**92**,2065.
- [73]Zones S.I., Nakagawa Y., Yuen L.T. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**,7558.
- [74]Lewis D.W., Freeman C.F., Catlow C.R.A. *J. Phys. Chem. B*, **1995**,**99**,11194.
- [75]Lewis D.W., Catlow C.R.A., Thomas J.M. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**,1112.
- [76]Lewis D.W., Bell R.G., Wright P.A. et al *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1997**,**105**,2291.
- [77]Catlow C.R.A., Coombes D.S., Lewis D.W. et al *Chem. Mater.*, **1998**,**10**,3249.
- [78]Lewis D.W., Willock D.J., Catlow C.R.A. et al *Nature*, **1996**,**382**,604.
- [79]Lewis D.W., Sankar G., Wyles J.K. et al *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**,**36**,2675.
- [80]Cox P.A., Stevens A.P., Banting L. et al *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1994**,**84**,2115.
- [81]Cox P.A., Casci J.L., Stevens A.P. *Faraday Discuss.*, **1997**,**106**,473.
- [82]Boyett R.E., Stevens A.P., Ford M.G. et al *Zeolites*, **1996**,**17**,508.
- [83]Kubota Y., Helmkamp M.M., Zones S.I. *Micro. Mater.*, **1996**,**6**,213.
- [84]Li J., Yu J., Yan W. et al *Chem. Mater.*, **1999**,**11**,2600.
- [85]Sastre G., Leiva S., Sabater M.J. et al *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**107**,5432.

The Structure Directing and Templating Effects in the Formation of Microporous Compounds

LI Ji-Yang YU Ji-Hong XU Ru-Ren*

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

The structure directing effects of various guest molecules or ions in the formation of inorganic microporous compounds are reviewed. The non-bond interactions of the guest-host in different systems are investigated, which usually determine the structures of inorganic frameworks. We also outline the recent advances of molecular simulations on the study of the interactions of host-guest, as well as the design and selection of organic molecules in directing the rational synthesis. The study of the relations between the guest molecules and host frameworks will assist in further understanding the structure directing role of the guest molecules and the crystallization mechanism in the formation of microporous compounds.

Keywords: inorganic microporous compounds structure directing agent interaction of host-guest
molecular simulation