

• 研究论文 •

## 双帽 Keggin 型杂多阴离子 $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$ 和 Keggin 型杂多酸 $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) 质子化的 DFT 研究

王金月<sup>a,b</sup> 胡常伟<sup>\*,a</sup> 肖慎修<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> 四川大学化学学院 绿色化学与技术教育部重点实验室 成都 610064)

(<sup>b</sup> 宜宾学院化学化工系 宜宾 644007)

**摘要** 选用 B3LYP 方法在 LanL2MB 水平下, 对双帽  $\alpha$ -Keggin 型杂多阴离子 $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$ 的电子结构和质子的定位进行了密度泛函理论(DFT)研究. 结果表明, 双帽的形成大大影响了杂多阴离子 $[\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 的电子结构和性质, NBO 分析显示参与成帽的三桥氧上的电子密度比双桥氧上的要大, 简单地从电荷密度来看, 质子将首先在双桥氧上定域成键, 但通过比较质子定域在几种桥氧上质子化稳定化能的大小, 发现 $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$ 中的四个质子将在八个双桥氧中的其中四个氧原子上定位, 而不是如文献中报道的在四个三桥氧上定域成键. 对杂多酸 $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) 中质子的定位也进行了理论计算并与文献进行了比较, 结果显示,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  中质子是定位在双桥氧上; 而  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  中质子将优先在双桥氧上定位, 但也可在端氧上定位; 这一结果与文献报道的相一致.

**关键词** 杂多化合物; 双帽 Keggin 结构; 质子化; DFT;  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$ ;  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ;  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

## DFT Studies on the Protonation of Bicapped-Keggin-type Heteropolyanion $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$ and Keggin-type Heteropoly Acids $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ )

WANG, Jin-Yue<sup>a,b</sup> HU, Chang-Wei<sup>\*,a</sup> XIAO, Shen-Xiu<sup>a</sup>

(<sup>a</sup> Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644007)

**Abstract** DFT (density functional theory) calculations on the structure and the protonation sites of the bicapped-Keggin-type heteropoly anion  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  were performed using B3LYP method with LanL2MB basis sets. The calculation showed that, the formation of the two caps on the opposite  $\text{Mo}_4\text{O}_4$  faces greatly influenced the electronic structure, thereafter the properties of this anion. The NBO analysis indicated that the negative charge density of the triply bridged oxygen atoms, participating in the formation of the caps, was greater than the density of the doubly bridged ones, thus protons might be preferably located on the triply bridged oxygen atoms as speculated by considering simply the electronic density. But detailed investigations through comparison of the stabilization energy after the cluster protonation predicted that, the most energetically favorable sites for the protonation of  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  were located on four of eight edge-sharing doubly bridged oxygen atoms, rather than the triply bridged ones as indicated in the literature. The protonation of the Keggin-type heteropoly acids  $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{M}=\text{Mo}$  and  $\text{W}$ ) was also investigated and compared with the results reported in literature. The acidic protons of  $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  are bound to the bridged oxygen atoms for  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , while for  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , they may be located on bridged oxygen atoms pref-

\* E-mail: gchem@scu.edu.cn; Tel & Fax: 86-28-85411105.

Received December 27, 2004; revised February 22, 2005; accepted May 8, 2005.

国家自然科学基金(No. 29843002)和高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划(2002)资助项目.

erably, though they can also be located on terminal ones, and this conclusion is consistent with the literature.

**Keywords** heteropoly compound; bicapped  $\alpha$ -Keggin structure; protonation; DFT;  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$ ;  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ;  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

理论上关于双帽 Keggin 型杂多化合物的研究远不及对非帽 Keggin 结构的研究系统. 质子化作用对化学和生物化学的质子传递反应、电荷转移、催化以及酸碱反应具有重要作用<sup>[1-4]</sup>. 在 Keggin 型杂多酸如  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的晶体结构中, 根据结晶水个数的不同, 质子以三种不同的状态存在<sup>[5]</sup>, 即: 结晶水较多时, 质子不定域, 在结晶水间流动, 称为流动质子;  $n=6$  时, 以水合质子  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  的形式存在, 通过氢键与邻近杂多阴离子的端基氧相联, 称为溶剂化质子;  $n=0$  时, 定域在杂多阴离子的桥氧上, 形成定域质子. 对于非帽 Keggin 结构的杂多酸, 目前一致认为其桥氧的活性最大, 在无水情况下质子应定域在桥氧上; 但是, 对于双帽 Keggin 型杂多化合物, 由于双帽形成后其结构发生了变化, 质子应定域在何种氧上, 目前尚无明确的看法<sup>[6,7]</sup>. 研究和分析 Keggin 结构和双帽 Keggin 型结构中抗衡阳离子为质子时的定位, 对认识其它抗衡阳离子如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  等离子的定位以及  $\text{CH}_3\text{OH}$ <sup>[8]</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ <sup>[9]</sup>, 吡啶, 苯等分子在其表面吸附时的质子化趋向, 乃至对认识 Keggin 杂多化合物的“假液相”行为, 杂多化合物的催化作用以及对反应中间体的稳定作用<sup>[10]</sup>等性质都具有重要的指导意义.

对新颖的帽型 Keggin 型杂多化合物的理论研究<sup>[11]</sup>比其合成研究<sup>[12-16]</sup>少的主要原因是, 即使只对杂多化合物的一级结构(即杂多阴离子 HPA)进行计算, 体系也是比较庞大, 而且里面含有数目较多的重金属原子, 计算上困难. 故一般多采用半经验算法<sup>[17,18]</sup>, 并对过渡金属原子使用有效核势(ECP)以简化庞大的运算量<sup>[19]</sup>; 现在, 也有人对其进行 HF 从头算和运用 DFT 理论进行研究<sup>[20-23]</sup>. 我们实验室<sup>[24,25]</sup>曾对双帽 Keggin 型杂多化合物进行了初步的探讨, 为进一步研究杂多化合物的结构性能, 本文对双帽 Keggin 型杂多化合物的质子化, 即抗衡阳离子为质子时的杂多化合物中质子的定位情况, 进行了密度泛函理论(DFT)研究和分析.

## 1 计算模型及方法

双帽  $\alpha$ -Keggin 型杂多阴离子  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}(\text{YO})_2]^{n-}$  (成帽原子  $\text{Y}=\text{V}, \text{As}, \text{Ni}$  等)<sup>[12]</sup>, 是由一个  $\alpha$ -Keggin 核的阴离子  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]$  在两个相对的  $[\text{M}_4\text{O}_4]$  面上各“戴上”一个  $\{\text{YO}\}$  “帽”形成的. 它具有两个各以四个  $\text{M}-\text{O}-\text{M}$  中桥氧为四边形的底面,  $\{\text{YO}\}$  为顶的四方锥体  $\{\text{YO}_5\}$ ,

即“双帽”. 有的双帽上没有帽氧, 如结构  $[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{As})_2]^{5-}$  中只形成  $\{\text{AsO}_4\}$  的锥体<sup>[6]</sup>.

图 1 为  $\alpha$ -Keggin 和双帽  $\alpha$ -Keggin 结构的多面体图. 同时需要指出的是, 在  $\alpha$ -Keggin 结构中共有 14 个“坑”(pit)位(6 个 A-位, 4 个 B-位和 4 个 C-位, 如图 1 所示)可以接纳 V 原子配位, 形成帽型结构的杂多化合物<sup>[12]</sup>. 本文讨论的即是占据两个相对的 A-位形成的“双帽” $\alpha$ -Keggin 型杂多化合物.

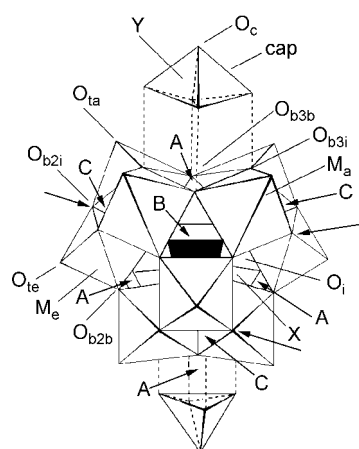


图 1  $\alpha$ -Keggin 及其双帽结构的多面体图

为清楚表示双帽的形成起见, 处于对位的两个“帽”与 Keggin 核之间以虚线相隔

**Figure 1** Polyhedral representation of  $\alpha$ -Keggin and the bicapped one

在双帽 Keggin 结构中, 根据所处位置和键合情况的不同, 氧原子可分为如下几种: 中心四面体氧  $\text{O}_i$  (internal tetrahedral oxygen), 双桥氧  $\text{O}_{b2}$  (doubly-bridged oxygen)和三桥氧  $\text{O}_{b3}$  (triply-bridged oxygen), 端氧  $\text{O}_t$  (terminal oxygen)以及帽氧  $\text{O}_c$  (capped oxygen). 双桥氧  $\text{O}_{b2}$  有两种, 在同一  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$  簇内相联接的表示为  $\text{O}_{b2i}$  (inner), 不同  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$  簇之间相联接的用  $\text{O}_{b2b}$  (between) 表示; 同理, 三桥氧  $\text{O}_{b3}$  也分为  $\text{O}_{b3i}$  和  $\text{O}_{b3b}$ . 端氧  $\text{O}_t$  在双帽 Keggin 结构中又有了  $\text{O}_{ta}$  (紧邻双帽四周 terminal oxygen around the caps)和  $\text{O}_{te}$  (位于赤道位 terminal oxygen on equator)之分; 同时, 12 个等价金属原子  $\text{M}$  在双帽结构中也有了  $\text{M}_a$  和  $\text{M}_e$  之别. 当成帽原子  $\text{Y}$  与中心原子  $\text{X}$  相同时用  $\text{Y}_c$  加以区分. 在非帽 Keggin 结构中, 没有三桥氧  $\text{O}_{b3}$  和帽氧  $\text{O}_c$ , 两种双桥氧  $\text{O}_{b2}$  在本文中也使用  $\text{O}_{b2i}$  和  $\text{O}_{b2b}$  表示(文献中也用  $\text{O}_e$  或  $\text{O}_b$  和  $\text{O}_c$  表示), 中心氧也用  $\text{O}_i$  表示(文献中用  $\text{O}_a$  或  $\text{O}_p$  表示), 端氧用  $\text{O}_t$  表

示(文献中用  $O_b$ , 但也有用  $O_d$  表示的). 这种表示方法比较清楚的给出了双帽 Keggin 结构及 Keggin 结构中不同种类原子所处的环境和键合情况(如图 1 和 2 所示).

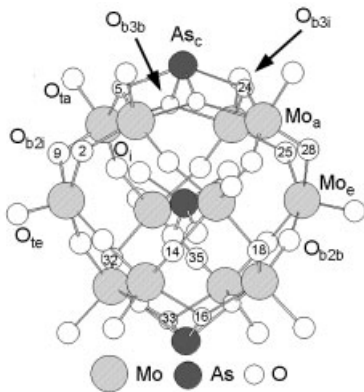


图 2 双帽  $\alpha$ -Keggin  $[As_3Mo_{12}O_{40}]^{5-}$  的原子键合图

Figure 2 Perspective plot of the atomic coordination of the bicapped  $\alpha$ -Keggin type  $[As_3Mo_{12}O_{40}]^{5-}$

所有的计算均在 Gaussian 03W 程序中完成<sup>[26]</sup>. 结构的优化采用 DFT 理论下的混合泛函 B3LYP 和 LANL2 基组, 均得到其稳定的几何构型和电子结构; 为作比较, 对没有质子化的相应几个杂多阴离子也进行了全优化. 计算中 As, Mo 和 W 使用 Hay 和 Wadt 的准相对论赝势<sup>[27]</sup>, 并对中心原子 P 和 As 增加了 1 组弥散的 p 轨道和 1 组激化的 d 轨道<sup>[19]</sup>. 计算是在 P4 2.4G/1024MB 计算机上完成的.

## 2 结果及讨论

### 2.1 计算方法和基组

采用 DFT 下的 B3LYP 方法, 配合 LanL2MB 或 LanL2DZ 基组, 对具有  $D_{2d}$  对称性(计算中降低为  $S_4$ )的双帽  $\alpha$ -Keggin 结构 $[As_3Mo_{12}O_{40}]^{5-}$  (见图 2)进行了全优化, 结果如表 1 所示.

由表 1 中计算结果与实验值的比较可见, 无论在 LanL2MB 还是在 LanL2DZ 基组下, DFT 的结果都比较接近实验值, 键长的平均标准偏差只有 1.97% 和 2.40% (而在 HF/LanL2MB 和 HF/LanL2DZ 方法水平下的计算表明均大于 3.00%). 这也说明在研究和讨论含有过渡金属原子的体系时, B3LYP 能够给出比 HF 更接近实验数据的结构<sup>[28,29]</sup>. 在同样的方法下, 基组的选择对结构的影响不太敏感, 但使用 LanL2DZ 基组都比使用 LanL2MB 基组得到的结构稍微要差些, 而机时的消耗却要增加很多. 综合计算的精确性和机时消耗两方面因素, 以下讨论我们都采用 B3LYP/LanL2MB 方法水平.

表 1 DFT 方法下 $[As_3Mo_{12}O_{40}]^{5-}$ 的各种键长(nm)的计算值和实验值的比较

Table 1 The experimental and calculated bond lengths (nm) under the DFT level of theory for  $[As_3Mo_{12}O_{40}]^{5-}$

键类型	Exp. <sup>a</sup>	LanL2MB	LanL2DZ
Mo <sub>a</sub> —O <sub>ta</sub>	0.168	0.1719	0.1740
Mo <sub>a</sub> —O <sub>b2i</sub>	0.184	0.1878	0.1887
Mo <sub>a</sub> —O <sub>b2b</sub>	0.183	0.1871	0.1883
Mo <sub>a</sub> —O <sub>b3b</sub>	0.210	0.2102	0.2126
Mo <sub>a</sub> —O <sub>b3i</sub>	0.206	0.2118	0.2117
Mo <sub>a</sub> —O <sub>i</sub>	0.239	0.2460	0.2473
Mo <sub>e</sub> —O <sub>te</sub>	0.169	0.1719	0.1736
Mo <sub>e</sub> —O <sub>b2i</sub>	0.198	0.1951	0.1975
Mo <sub>e</sub> —O <sub>b2b</sub>	0.194	0.1938	0.1968
Mo <sub>e</sub> —O <sub>i</sub>	0.243	0.2492	0.2502
As <sub>c</sub> —O <sub>b3b</sub>	0.183	0.1831	0.1865
As <sub>c</sub> —O <sub>b3i</sub>	0.206	0.1914	0.1974
As—O <sub>i</sub>	0.168	0.1678	0.1700
平均标准偏差/%	—	1.97	2.40
时间消耗/h	—	39.7	135.1

<sup>a</sup> 文献[6]中同一种类键长的平均值.

### 2.2 非帽 $\alpha$ -Keggin 结构杂多酸 $H_3PM_{12}O_{40}$ (A)和 $H_3PW_{12}O_{40}$ (B)中质子的定域

运用上面所选的方法水平对质子定域在  $\alpha$ -Keggin 结构  $H_3PM_{12}O_{40}$  ( $M=Mo, W$ )中的桥氧  $O_{b2i}$  和端氧  $O_t$  这两种情况进行了理论上的计算和分析, 计算中分别采用了  $C_3$  ( $O_{b2i}$  定域)和  $C_{3v}$  ( $O_t$  定域)的对称性限制, 并对优化后的结构作了 NBO 分析, 几种构型的质子化稳定化能  $\Delta E$  (质子化后与质子化前相比体系能量的降低值)和中心四面体单元  $PO_4$  的净电荷列于表 2 中.

表 2  $\alpha$ -Keggin 结构  $H_3PM_{12}O_{40}$  (A)和  $H_3PW_{12}O_{40}$  (B)的质子稳定化能  $\Delta E$  和中心四面体单元  $PO_4$  的净电荷

Table 2 Charge of the central tetrahedra  $PO_4$  unit and the stabilization energy  $\Delta E$  of the  $\alpha$ -Keggin clusters  $H_3PM_{12}O_{40}$  (A) and  $H_3PW_{12}O_{40}$  (B).

	$\Delta E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$PO_4$ 的净电荷
$PM_{12}O_{40}^{3-}$	0.00	-1.45
<b>A<sup>a</sup></b>	-1381.14	-1.43
<b>A<sup>b</sup></b>	-1244.76	-1.42
$PW_{12}O_{40}^{3-}$	0.00	-1.35
<b>B<sup>a</sup></b>	-1302.48	-1.34
<b>B<sup>b</sup></b>	-1276.12	-1.33

<sup>a</sup> 桥氧定域; <sup>b</sup> 端氧定域.

由表 2 中的数据可见, 从能量上来看, 不管是  $H_3PM_{12}O_{40}$  还是  $H_3PW_{12}O_{40}$ , 质子定位于桥氧都比定位于端氧要稳定, 能量要低; 但两者又有所不同, 对于

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  来说, 桥氧定位比端氧定位的质子稳定化能  $\Delta E$  要小  $131.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  的质子稳定化能的差值仅为  $626.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 该差别表明, 在不含结晶水时, 杂多酸  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  中的质子是定域在桥氧上的, 而  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  中的质子虽然优先定域于桥氧上, 但也可在端氧上定域. 该结论与文献[20]中使用 DFT 理论(ADF 程序包下完成)计算的结果一致. 桥氧或端氧上质子的定域虽然影响  $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$  ( $M=\text{Mo}, \text{W}$ ) 的稳定性, 但对于中心四面体单元  $\text{PO}_4$  的影响很小, 从 NBO 分析的结果来看,  $\text{PO}_4$  单元的净电荷几乎没有什么变化(最大不过 0.03). 由此可见, 广泛作为酸性和氧化性催化剂使用的 HPAs, 由于其骨架结构具有特殊性能, 其电子和质子的储存和转移主要发生在由四个金属簇  $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$  以共顶点相联形成的中性笼  $\{\text{M}_{12}\text{O}_{36}\}$  上. Day 和 Klemperer<sup>[30]</sup> 根据几何结构和价键规则提出, 完全氧化的 Keggin 型杂多阴离子  $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  可以看作是  $\text{PO}_4^{3-}$  被包在一个中性笼  $\{\text{M}_{12}\text{O}_{36}\}$  内的笼形包合物, 可表示为  $[(\text{PO}_4^{3-})_3(\text{M}_{12}\text{O}_{36})]$  ( $M=\text{Mo}, \text{W}$ ); 本文的计算结果进一步证明这种笼形包合物模型是合理的.

### 2.3 双帽 $\alpha$ -Keggin 结构 $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$ 中质子的定位

NBO 分析显示,  $[\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$  中不同种类氧上的负电荷分布由多到少的顺序为:  $\text{O}_i (-0.627) > \text{O}_{b3b} (-0.520) \approx \text{O}_{b3i} (-0.499) > \text{O}_{b2b} (-0.405) \approx \text{O}_{b2i} (-0.391) > \text{O}_{te} (-0.294) \approx \text{O}_{ta} (-0.293)$ . 仅从电荷密度考虑,  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  中的质子理论上将先在电子密度最大的三桥氧  $\text{O}_{b3}$  上定域(由于  $\text{O}_i$  位于杂多阴离子的笼内, 质子无法直接与其键合), 其次是双桥氧  $\text{O}_{b2}$  上.

双帽  $\alpha$ -Keggin 结构  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  中质子的定位如果无序的话, 构型太多, 我们参照文献[6]和[7]中质子定域的情况, 选取质子定位于具有  $S_4$  对称性、且具有代表性的几种桥氧上的构型进行了计算, 各种构型的质子化稳定化能  $\Delta E$  和经 NBO 分析后的中心四面体单元  $\text{AsO}_4$  的净电荷列于表 3 中.

由表 3 可看出, 质子定域于双桥氧  $\text{O}_{b2}$  上体系能量降低要比定域在三桥氧  $\text{O}_{b3}$  上多, 说明质子最可能先在双桥氧  $\text{O}_{b2i}$  上定域成键, 然后才是三桥氧  $\text{O}_{b3}$ . 而  $\text{O}_{b2i}$  上的电子密度在这几种桥氧中是最小的, 这说明, 质子

的定域成键不单由桥氧上的电子密度这一个因素决定, 还有其它因素影响质子的定位, 比如晶体中的水分子或其它极性分子, 抗衡阳离子, 质子与成帽的 As 原子  $\text{As}_c$  之间的相互作用以及空间位阻等. 如质子在电子密度最大的三桥氧  $\text{O}_{b3b}$  上定域成键, 质子与  $\text{As}_c$  之间的距离为  $0.254 \text{ nm}$ , 定域在  $\text{O}_{b3i}$  上, 质子与  $\text{As}_c$  之间的距离为  $0.257 \text{ nm}$ ; 而质子定域在双桥氧  $\text{O}_{b2b}$  和  $\text{O}_{b2i}$  上时, 其与  $\text{As}_c$  之间的距离均大于  $0.5 \text{ nm}$ , 分别为  $0.545 \text{ nm}$  和  $0.559 \text{ nm}$ . 由此可见, 质子与 As 原子之间静电相互作用和空间位阻效应对体系能量的影响是非常大的. 同时也说明, 仅从电荷密度来判断杂多酸中质子位的归属可能会导致失误. 而文献[6]中基于立体构型和价键计算, 将  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  中的质子定位归属于四个  $\text{O}_{b3i}$  氧原子, 即氧原子  $\text{O}(5), \text{O}(24), \text{O}(16), \text{O}(33)$  上(参看图 2); 但我们的计算表明, 质子键合于八个  $\text{O}_{b2i}$  中的其中四个氧原子, 即氧原子  $\text{O}(9), \text{O}(28), \text{O}(14), \text{O}(35)$  或者  $\text{O}(2), \text{O}(25), \text{O}(18), \text{O}(32)$  上时, 体系的质子稳定化能比前者要低  $90.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 故  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  中的四个质子定位在  $\text{O}_{b2i}$  上时使得体系能量最低, 也最为稳定.

文献[7]根据电子密度图和价键计算, 将双帽  $\alpha$ -Keggin  $[\text{H}_4\text{PV}_{14}\text{O}_{42}]^{5-}$  中四个质子的定位归属于八个  $\text{O}_{b2i}$  中的其中四个氧原子上, 但这四个氧原子全部位于  $\alpha$ -Keggin 结构相对的两个 A-位中, 即在图 1 所示的实线位置处的  $\text{O}_{b2i}$  上. 我们也参照文献[7]中质子的定位, 对  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  中的四个质子全部定域在  $\alpha$ -Keggin 结构相对的两个 A-位中的四个  $\text{O}_{b2i}$  上的情况进行了计算, 即四个质子键合于图 2 中的  $\text{O}(2), \text{O}(14), \text{O}(25)$  和  $\text{O}(35)$  这四个氧原子上(该构型具有  $D_2$  对称性). 结果显示该构型的质子稳定化能  $\Delta E = -1411.68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 比我们所讨论的情况( $\text{O}_{b2i}$ )略高了  $31.80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 却比定位于  $\text{O}_{b3i}$  上的情况要低  $58.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 这也说明,  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  中的四个质子在八个  $\text{O}_{b2i}$  中的其中四个氧原子上定域(不一定是平均分布), 使得整个体系能量保持最低, 而不是如文献中所说的在四个三桥氧  $\text{O}_{b3i}$  上键合定位.

从 NBO 分析的结果来看, 质子化不管发生在双桥氧还是三桥氧上, 都对中心四面体单元  $\text{AsO}_4$  产生的影

表 3 双帽  $\alpha$ -Keggin  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  几种构型的质子稳定化能  $\Delta E$  和中心四面体单元  $\text{AsO}_4$  的净电荷

Table 3 Stabilization energy ( $\Delta E$ ) of the calculated bicapped  $\alpha$ -Keggin clusters  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  and the net charge of the central tetrahedral  $\text{AsO}_4$  unit

	$[\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$	$[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$			
		$\text{O}_{b3b}$	$\text{O}_{b3i}$	$\text{O}_{b2b}$	$\text{O}_{b2i}$
$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.00	-1174.03	-1352.69	-1372.35	-1443.48
$\text{AsO}_4$ 的净电荷	-1.43	-1.45	-1.44	-1.46	-1.44

响较小, 其净电荷的改变最大也只有 0.03. 故双帽  $\alpha$ -Keggin 型杂多阴离子 $[\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 在参与氧化还原反应时, 电子的储存和转移主要在由双帽( $\text{As}$ )<sub>2</sub> 与  $\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\}$  共同形成的笼 $\{\text{As}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\}$ 上进行.

### 3 结语

(1) 对双帽  $\alpha$ -Keggin 型杂多阴离子 $[\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ , B3LYP/LanL2MB 方法水平能够给出与实验数据一致的结构参数, 表明该方法水平可用来处理含过渡金属原子比较多的杂多化合物体系.

(2) 对  $\alpha$ -Keggin 结构杂多酸  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  和  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , 虽然两者结构相同, 但对于前者, 质子将在桥氧上定域键合; 而对于后者, 质子将优先定域于桥氧上, 但也可在端氧上定域, 两者能量相差较小.

(3) 双帽  $\alpha$ -Keggin 结构 $[\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 与非帽的  $\alpha$ -Keggin 结构相比, 双帽的形成改变了其中氧原子的环境, 不仅使得氧的种类数增多, 而且使得离域在 Keggin 骨架中的电子向双帽周围偏移, 致使三桥氧上电子的密度明显比双桥氧上的要大. 但计算表明, 质子定域于双桥氧尤其是八个  $\text{O}_{\text{b}2\text{i}}$  中的其中四个氧上要比定域在四个三桥氧  $\text{O}_{\text{b}3\text{i}}$  上体系能量降低的更多, 考虑质子与成帽 As 原子之间的静电作用及空间位阻效应, 并结合双帽  $\alpha$ -Keggin 结构 $[\text{H}_4\text{PV}_{14}\text{O}_{42}]^{5-}$ 中四个质子的定域键合情况, 我们认为双帽  $\alpha$ -Keggin  $[\text{H}_4\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^-$  中的四个质子是定域在双桥氧  $\text{O}_{\text{b}2\text{i}}$  上, 而不是如文献所报道的在三桥氧  $\text{O}_{\text{b}3\text{i}}$  上定域成键.

(4) NBO 分析的结果显示, 不仅完全氧化的  $\alpha$ -Keggin 型杂多阴离子 $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ )可以被看作是  $\text{PO}_4^{3-}$  被包在一个中性笼 $\{\text{M}_{12}\text{O}_{36}\}$ 内的笼形包合物, 可表示为 $[(\text{PO}_4^{3-})(\text{M}_{12}\text{O}_{36})]$  ( $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ); 而且双帽  $\alpha$ -Keggin 杂多阴离子 $[\text{As}_3\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 也可以被看作是一个由双帽( $\text{As}$ )<sub>2</sub> 与  $\{\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}\}$  共同形成的笼形包合物, 表示为 $[(\text{AsO}_4)^{3-}(\text{As}_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{36})^2]$ . 这表明作为电子“储存库”的 Keggin 型或双帽 Keggin 型杂多化合物, 在作为酸碱催化剂以及参与氧化还原反应中, 质子的传递和电荷的转移主要在组成(双帽) Keggin 型骨架的笼上进行.

### References

- Echert-Maksić, M.; Hodošček, M.; Kovaček, D.; Maksić, Z. B.; Primorac, M. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1997**, *417*, 131 and references therein.
- Bei, F.-L.; Chen, H.-Q.; Yang, X.-J.; Lu, L.-D.; Wang, X. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 328 (in Chinese). (卑凤利, 陈海群, 杨绪杰, 陆路德, 汪信, 化学学报, **2004**, *62*, 328.)

- Kimura, E. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6175.
- Kozhevnikov, I. V. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 171.
- Kanda, Y.; Lee, K. Y.; Nakata, S.; Asaoka, S.; Misono, M. *Chem. Lett.* **1988**, 139.
- Khan, M. I.; Chen, Q.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2924.
- Khan, M. I.; Zubieta, J.; Toscano, P. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *193*, 17.
- Knoth, W. H.; Harlow, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4265.
- Bardin, B. B.; Davis, R. J.; Neurock, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3556 and references therein.
- Hu, J.; Burns, R. C. *J. Catal.* **2000**, *195*, 360.
- Maestre, J. M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3444.
- (a) Kato, R.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6571.  
(b) Kato, R.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 240.
- Khan, M. I.; Chen, Q.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 199.
- Chen, Q.; Hill, C. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2403.
- Xu, Y.; Zhu, H.-G.; Cai, H.; You, X.-Z. *Chem. Commun.* **1999**, 787.
- (a) Luan, G.-Y.; Wang, E.-B.; Han, Z.-B.; Li, Y.-G.; Hu, C.-W.; Hu, N.-H.; Jia, H.-Q. *J. Mol. Struct.* **2002**, *606*, 211.  
(b) Luan, G.-Y.; Li, Y.-G.; Wang, E.-B.; Han, Z.-B.; Hu, C.-W.; Hu, N.-H.; Jia, H.-Q. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 509.
- Jansen, S. A.; Singh, D. J.; Wang, S. H. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 146.
- (a) Xiao, S.-X.; Yang, S.-Y.; Chen, T.-L.; Li, P. *Acta Chim. Sinica* **1997**, *55*, 356 (in Chinese). (肖慎修, 杨胜勇, 陈天朗, 李平, 化学学报, **1997**, *55*, 356.)  
(b) Yang, S.-Y.; Xiao, S.-X.; Chen, T.-L.; Wang, R.-S. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58*, 43 (in Chinese). (杨胜勇, 肖慎修, 陈天朗, 王荣顺, 化学学报, **2000**, *58*, 43.)  
(c) Xiao, S.-X.; Yang, S.-Y.; Chen, T.-L.; Wang, R.-S. *Acta Chim. Sinica* **2001**, *59*, 1165 (in Chinese). (肖慎修, 杨胜勇, 陈天朗, 王荣顺, 化学学报, **2001**, *59*, 1165.)
- Bridgeman, A. J. *Chem. Phys.* **2003**, *287*, 55.
- Ganapathy, S.; Fournier, M.; Paul, J. F.; Delevoye, L.; Guelton, M.; Amoureux, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7821.
- Rohmer, M.-M.; Bénard, M.; Blaudeau, J.-P.; Maestre, J.-M.; Poblet, J.-M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178~180*, 1019.
- (a) Maestre, J. M.; López, X.; Bo, C.; Poblet, J.-M.; Casan-Pastor, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749.  
(b) López, X.; Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9571.

- (c) Maestre, J. M.; López, X.; Bo, C.; Poblet, J.-M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1883.
- 23 Guo, Y.-R.; Pan, Q.-J.; Wei, Y.-D.; Li, Z.-H.; Zhou, B.-B. *Chem. J. Chin. Univ.* **2003**, *24*, 1862 (in Chinese).  
(郭元茹, 潘清江, 韦永德, 李中华, 周百斌, 高等学校化学学报, **2003**, *24*, 1682.)
- 24 Wang, J.-Y.; Hu, C.-W.; Li, P.; Xiao, S.-X. In *Progress in Physical Inorganic Chemistry Research*, Eds.: Li, L.-M.; You, X.-Z.; Chen, T.-L.; Xiao, S.-X.; Chen, R.; He, F.-C., Science Press, Beijing, **2003**, p. 140 (in Chinese).  
(王金月, 胡常伟, 李平, 肖慎修, 物理无机化学研究进展, 黎乐民, 游效曾主审; 陈天朗, 肖慎修, 陈荣, 何福城主编, 科学出版社, 北京, **2003**, p. 140.)
- 25 Wang, J.-Y.; Hu, C.-W.; Li, P.; Xiang, M.-L.; Xiao, S.-X. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 2313.  
(王金月, 胡常伟, 李平, 肖慎修, 化学学报, **2004**, *62*, 2313.)
- 26 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B. 05, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- 27 (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.  
(b) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.  
(c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- 28 Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, **2001**.
- 29 Niu, S.-Q.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353.
- 30 Day, V. W.; Klemperer, W. G. *Science* **1985**, *228*, 533.

(A0412271 ZHAO, C. H.)