

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

LDHs 主体层板与卤素阴离子超分子作用的理论研究

倪哲明* 潘国祥 王力耕 陈丽涛

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 催化新材料研究室, 杭州 310032)

摘要 构建了 LDHs 主客体作用模型, 采用混合密度泛函 B3LYP 方法, 在 6-31G(d)水平上进行结构优化和频率分析, 然后分别用 6-31G(d)和 6-311++G(d, p)基组计算主客体相互作用能, 从几何参数、电荷布居、前线轨道、能量以及热力学参数等角度探讨 LDHs 主体层板与卤素阴离子(F⁻, Cl⁻)间的超分子作用. 计算结果表明, LDHs 主体层板复合卤素阴离子是一个自发过程. LDHs 主客体间存在着较强的超分子作用, 主要包括静电和氢键作用, 相互作用能分别为-592.45 和-444.01 kJ·mol⁻¹. LDHs 主体层板与卤素阴离子的前线轨道发生作用, 电子容易从卤素阴离子的 HOMO 向层板的 LUMO 转移, 形成的组装产物 Mg₆Al(OH)₁₄:F⁻比 Mg₆Al(OH)₁₄:Cl⁻稳定.

关键词: 阴离子型层状结构材料, 超分子作用, 密度泛函理论

中图分类号: O641

Theoretical Studies on Supra-molecular Interaction between Host Layer and Halide Anion of Layered Double Hydroxides

NI, Zhe-Ming* PAN, Guo-Xiang WANG, Li-Geng CHEN, Li-Tao

(Laboratory of Advanced Catalytic Materials, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, P. R. China)

Abstract An interaction model between the host and the guest of layered double hydroxides (LDHs) is proposed. The structure parameters and vibration frequencies of LDHs are calculated using density functional theory B3LYP method at the 6-31G(d) level, and the interaction energies are evaluated with the B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-311++G(d, p) methods, respectively. The supra-molecular interaction between a host layer and a guest anion has been investigated by analyzing the geometric parameters, charge population, frontier orbital, interaction energy, and thermodynamic parameters. The results show that the binding process of the host layer and halide anion is spontaneous. There is a strong supra-molecular interaction between the host layer and a guest anion F⁻ or Cl⁻. The host-guest interaction energies of Mg₆Al(OH)₁₄:F⁻ and Mg₆Al(OH)₁₄:Cl⁻ are -592.45 and -444.01 kJ·mol⁻¹, respectively. Supra-molecular interactions are resulted mainly from the electrostatic interaction and the hydrogen-bond. The frontier orbital of the host layer interacts with that of the guest anion, and the electron is transferred from HOMO of halide anion to LUMO of the host layer. Moreover, Mg₆Al(OH)₁₄:F⁻ is more stable than the Mg₆Al(OH)₁₄:Cl⁻.

Keywords: Layered double hydroxides, Supra-molecular interaction, Density functional theory

阴离子型层状结构材料(layered double hydroxides, 简称 LDHs)能通过静电、氢键和范德华力等作用完成与客体阴离子的超分子组装^[1], 其组装产物被

广泛地应用于催化、吸附、离子交换、塑料加工、医药、油田化工等领域^[2-5]. 目前, 研究者已采用 XRD、IR、TG-DTA、NMR、XPS、中子衍射等手段就 LDHs

Received: April 28, 2006; Revised: July 6, 2006. *Correspondent, E-mail: jchx@zjut.edu.cn; Tel: +86571- 88320373.

浙江省科技厅计划项目(2003C31023)资助

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

的超分子结构展开系列研究^[6]. 然而, 对于LDHs层间阴离子的排布取向以及主客体间的超分子作用, 从实验上研究仍存在一定困难^[7].

近年来, 计算机模拟技术被应用于 LDHs 微观结构以及主客体相互作用研究, 并取得了一定进展. Fogg等^[8]采用分子力学方法研究了客体阴离子在LDHs层间的分布; Bravo-Suarez等^[9]建立微观结构模型探讨LDHs的几何结构特性; Pu等^[10]应用MNDO/d和PM3方法优化了LDHs的层板结构; Luo等^[11]采用ASED-MO方法研究了LDHs层板与阴离子间的氢键作用; Greenwell等^[12]采用PW-DFT方法推测了LDHs催化脂交换反应的反应机理; 还有多篇文献报道了分子动力学方法模拟客体阴离子在LDHs层间的分布形态、水合以及层间距扩张等^[13-15].

LDHs的超分子组装性能与主客体间的相互作用直接相关, 并最终归结于层板与阴离子的属性. 由于LDHs主客体间超分子作用的复杂性, 目前对于LDHs的超分子组装机理还不是很清晰. 我们曾通过构建LDHs物理静电模型, 探讨了主客体间的静电作用^[6]. 本文在此基础上, 采用密度泛函方法探讨LDHs主体层板与卤素阴离子组装产物(Layer:F⁻与Layer:Cl⁻)的电子结构以及主客体相互作用, 揭示层板与卤素阴离子超分子组装的本质.

1 计算模型与方法

1.1 计算模型

LDHs由带正电的氢氧化物层板与可交换的层间阴离子组成, 其化学式为[M₁²⁺M₂³⁺(OH)₂](Aⁿ⁻)_{x/n}·mH₂O. 其中M²⁺和M³⁺分别代表二价和三价金属离子, Aⁿ⁻是层间阴离子. 研究表明^[10], 由于静电斥力的存在, LDHs层板中三价金属离子不可能直接相邻. 此外, 层板与阴离子间的超分子作用中最主要是静电作用, 由Al部分取代Mg所产生的正电荷引起, 所以本文层板计算模型取为Mg₆Al(OH)₁₄, 结构见

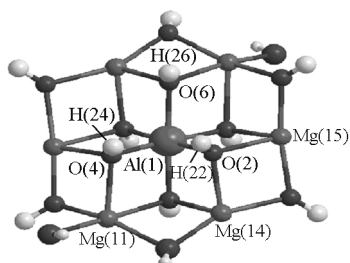


图1 LDHs的层板模型

Fig.1 Layer model of LDHs

图1. 层板计算模型中, Al周围有6个Mg, 形成一个六边形结构, 这与LDHs晶体形貌一致^[17].

研究LDHs主体层板与客体阴离子间相互作用时, 以Mg₆Al(OH)₁₄作为主体层板, 取Cl⁻或F⁻作为客体阴离子, 阴离子处于H(22)、H(24)、H(26)的正上方, 结构见图2.

1.2 计算方法

文中所取的层板以及主客体作用模型首先用PM3方法进行预优化, 然后采用混合密度泛函B3LYP方法, 在6-31G(d)水平上进行几何全优化, 并对优化构型进行振动分析, 均无虚频, 表明它们分别处于势能面上的极小点. 然后分别在6-31G(d)和6-311++G(d, p)水平下计算Layer:F⁻和Layer:Cl⁻主客体间的相互作用能, 计算公式见式(1).

$$\Delta E(\text{Layer: X}) = E(\text{Layer: X}) - [E(\text{Layer}) + E(\text{X})] \quad (1)$$

其中, $\Delta E(\text{Layer: X})$ 为LDHs层板与客体阴离子间的相互作用能, $E(\text{Layer: X})$ 为体系总能量, $E(\text{Layer})$ 为层板的能量, $E(\text{X})$ 为客体阴离子的能量.

计算得到的相互作用能经基组叠加误差(BSSE)和零点振动能(ZPE)校正. 其中, BSSE采用Boys和Bernardi提出的均衡校正法进行校正^[18]. 经Mulliken电荷布居分析揭示电荷转移状况和成键规律. 并在298.15 K和101.325 kPa条件下计算热力学参数. 标准熵(S_m^\ominus)、标准焓(H_m^\ominus)、标准吉布斯自由能(G_m^\ominus)和总能量(E_T)之间的关系为

$$G_m^\ominus = H_m^\ominus - TS_m^\ominus \quad (2)$$

$$H_m^\ominus = E_T + E_{ZPV} + E_{th} + RT \quad (3)$$

式中 E_{ZPV} 是零点能, E_{th} 是分子的振动能、转动能和平动能的总和, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度. 全部计算用Gaussian 03程序^[19]在Pentium IV计算机上完成.

2 结果与讨论

2.1 LDHs的几何结构参数

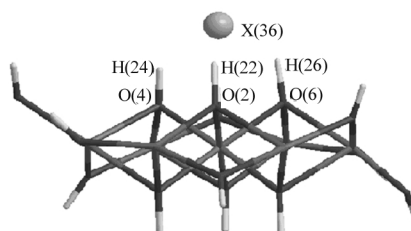


图2 Layer: X主客体作用模型(X=Cl⁻或F⁻)

Fig.2 The host-guest interaction model of Layer:X (X=Cl⁻ or F⁻)

由B3LYP/6-31G(*d*)方法对Layer、Layer:F⁻和Layer:Cl⁻分别进行几何全优化,得到的LDHs结构参数列为表1. LDHs层板中Al—O键长为0.1952 nm, Mg—O键长为0.2070 nm. 与实验值(0.20和0.21 nm)^[20]基本一致. Pu等^[10]采用MNDO/d方法优化Mg₂₄Al₁₃(OH)₇₂¹⁵⁺(OH)₇₂¹⁵⁺的几何结构,得到Al—O与Mg—O键长分别为0.20与0.22 nm,也与本文的计算值相当接近. 另外,晶胞参数*a*(层板中相邻金属离子间的平均距离)为LDHs层板结构的重要参数,可由XRD测定得到,即*a*=2*d*₁₁₀. 计算得到Al(1)—Mg(14)、Mg(11)—Mg(14)、Mg(14)—Mg(15)间的距离分别为0.2994、0.3057、0.2990 nm,平均值为0.3013 nm,文献[21]报道Mg₂Al-CO₃的晶胞参数*a*为0.304 nm,两者非常接近. 由此可见,所选取的LDHs主体层板模型是可靠的,可用于主客体间的超分子作用研究.

在层板Mg₆Al(OH)₁₄⁺上引入F⁻、Cl⁻后,层板的几何结构参数明显发生变化. 从表1可见, H(22)⋯F和H(22)⋯Cl⁻分别为0.1511和0.2105 nm,远小于两者的范德华尺寸之和,并且O(2)—H(22)⋯F和O(2)—H(22)⋯Cl⁻夹角分别为155.5°和156.9°,表明LDHs层板与阴离子之间存在着较强的氢键作用. 此外,LDHs主体层板中O—H键长为0.0967 nm,当引入客体阴离子F⁻和Cl⁻后,O—H键长分别增加0.0052和0.0029 nm,表明阴离子与层板间发生作用从而削弱了层板中O—H的成键作用. 并且,Layer:F⁻体系的O—H键长要比Layer:Cl⁻增长0.0023 nm,说明Layer:F⁻体系主客体间的超分子作用要比Layer:Cl⁻强.

2.2 Mulliken 电荷布居分析

表2列出了LDHs中部分原子的净电荷以及原子间的成键电荷布居. LDHs主体层板中Al(1)、Mg(14)的净电荷分别为1.4718和1.0330 *e*,并且Al(1)—O(2)与Mg(14)—O(2)的成键电荷布居分别为0.1264和

表1 LDHs 的优化几何参数

Table 1 Optimized geometric parameters of LDHs

Geometry	Layer	Layer:F ⁻	Layer:Cl ⁻
Al(1)—O(2)	0.1952	0.1952	0.1937
Mg(14)—O(2)	0.2070	0.1978	0.1997
Al(1)—Mg(14)	0.2994	0.2982	0.2916
Mg(11)—Mg(14)	0.3057	0.3102	0.3116
Mg(14)—Mg(15)	0.2990	0.2933	0.2955
O(2)—H(22)	0.0967	0.1019	0.0996
H(22)⋯X(36)	—	0.1511	0.2105
O(2)—H(22)⋯X(36)	—	155.5	156.9

X denotes Cl⁻, F⁻; Layer denotes Mg₆Al(OH)₁₄⁺; bond length in nm, bond angle in degree

表2 LDHs 中原子的净电荷和成键电荷布居(*e*)

Table 2 Atom charges and Mulliken bonding population of LDHs (*e*)

Atom	Layer	Layer:F ⁻	Layer:Cl ⁻
Al(1)	1.4718	1.4671	1.4898
O(2)	-0.8824	-0.9631	-0.9318
H(22)	0.4626	0.4699	0.4518
Mg(14)	1.0330	1.0153	1.0271
X(36)	—	-0.5305	-0.6552
Layer	1.0000	0.5305	0.6552
H(22)⋯X(36)	—	0.1058	0.0979
O(2)—H(22)	0.2430	0.1243	0.1701
Al(1)—O(2)	0.1264	0.1005	0.1121
Mg(14)—O(2)	0.1309	0.1527	0.1447

X denotes Cl⁻, F⁻; Layer denotes Mg₆Al(OH)₁₄⁺

0.1309 *e*,表明层板中金属离子与羟基之间除离子键外,还存在着较强的共价作用.

为讨论LDHs主客体间的超分子作用,将主体层板作为一个整体来考虑.当层板上引入F⁻、Cl⁻后,层板的总净电荷分别由原先的1.0000 *e*降为0.5305和0.6552 *e*,这主要是由于层板与阴离子间发生了较强的超分子作用.并且,对比Layer:F⁻和Layer:Cl⁻体系的电荷转移量,F⁻比Cl⁻向层板多转移了0.1247 *e*,所以层板与F⁻的超分子作用要强于Cl⁻,和前面键长的分析结果相一致.此外,Layer:F⁻和Layer:Cl⁻体系中,H(22)⋯F和H(22)⋯Cl⁻成键电荷布居分别为0.1058和0.0979 *e*,而O(2)—H(22)的成键电荷布居分别为0.1243和0.1701 *e*,这也说明了层板与F⁻的超分子作用要强于Cl⁻.

2.3 LDHs 主客体间的前线轨道相互作用

为了探讨LDHs主体层板与卤素阴离子间的轨道相互作用,应用B3LYP/6-31G(*d*)方法计算得到主体层板的HOMO和LUMO轨道能量分别为-0.33706和-0.14736 Hartree;F⁻的HOMO和LUMO轨道能量分别为0.16804和1.33845 Hartree;Cl⁻的HOMO和LUMO轨道能量分别为0.01479和0.64337 Hartree.进一步分析得出,卤素阴离子(F⁻,Cl⁻)的HOMO与LDHs主体层板LUMO的能级差分别为0.3154和0.1622 Hartree,而LDHs主体层板的HOMO与卤素阴离子(F⁻,Cl⁻)的LUMO的能级差分别为-1.6755和-0.9804 Hartree.当前线轨道能级差为正时,表明电子从较高能量的HOMO向较低能量的LUMO转移.因此在形成复合物时,卤素阴离子的HOMO与层板的LUMO容易发生作用,即电子容易从卤素阴离子的HOMO向层板的LUMO转移,与原子净电荷计算结果相一致.并且,LDHs主体层板与F⁻的前

表 3 LDHs 主客体相互作用能以及热力学参数

Table 3 Interaction energy and thermodynamic parameters of LDHs

Structure	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	BSSE($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	ZPEC($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta E_{\text{C,ZPEC}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_r H_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_r S_m^\ominus/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta_r G_m^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Layer:F ⁻	-798.40	198.97	6.98	-592.45	-595.80	-122.37	-559.31
Layer:Cl ⁻	-480.32	32.12	4.19	-444.01	-445.44	-108.43	-413.11

线轨道能级差要比 Cl⁻高 0.1532 Hartree, 因而 LDHs 主体层板与 F⁻轨道相互作用能较大, 形成的主-客体超分子体系较稳定.

2.4 主客体相互作用能以及热力学参数

在 B3LYP/6-31G(d)水平下, 由式(1, 2, 3)计算得到了 Layer: F⁻和 Layer: Cl⁻主客体间相互作用能以及热力学参数, 列表 3. 经 BSSE 和 ZPE 校正后, LDHs 层板与阴离子(F⁻, Cl⁻)的相互作用能 $\Delta E_{\text{C,ZPEC}}$ 分别为 -592.45 和 -444.01 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 其中, BSSE 校正值分别为 198.97 和 32.12 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 占据了校正前能量的 24.9%和 6.69%, 所以用中等基组计算 LDHs 主客体相互作用能时, 进行 BSSE 校正是非常必要的. 此外, 用 B3LYP/6-311++G(d, p)计算得到的主客体相互作用能分别为 -599.01 和 -433.45 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与 B3LYP/6-31G(d)计算并经 BSSE 校正所得的相互作用能大小接近, 所以采用 B3LYP/6-31G(d)计算 LDHs 主客体相互作用能(经 BSSE 校正)是可靠的. 并且, Layer:F⁻主客体间的相互作用能比 Layer:Cl⁻低 148.44 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这说明 LDHs 层板与 F⁻的作用比较强, 生成的 Layer: F⁻的复合体系更稳定.

计算得到的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 分别为 -559.31 和 -413.11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其绝对值随着卤素半径增加而减小, 说明复合过程的自发趋势依次降低. Miyata^[22]从实验上得出了 LDHs 对 F⁻的热力学选择性要高于 Cl⁻, 与本文 LDHs 主体层板复合卤素阴离子的热力学参数分析结果相一致. 并且, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 负值, 说明主体层板复合卤素阴离子在焓变上是有利的, 而在熵变上是不利的, 但综合结果 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为负值, 所以主体层板复合阴离子是一个自发过程.

3 结论

用密度泛函方法研究了 LDHs 主体层板与卤素阴离子间的超分子作用, 得出了以下结论: (1) LDHs 主体层板复合卤素阴离子(F⁻, Cl⁻)是一个自发过程, 并且在焓变上是有利的, 而在熵变上是不利的. (2) LDHs 的主客体间存在着较强的超分子作用, 主要包括静电和氢键作用. 主客体相互作用能 $\Delta E_{\text{C,ZPEC}}$ 分别为 -592.45 和 -444.01 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 说明形成的 $\text{Mg}_6\text{Al}(\text{OH})_{14}^+$: F⁻要比 $\text{Mg}_6\text{Al}(\text{OH})_{14}^+$: Cl⁻稳定. (3) LDHs

主体层板与卤素阴离子前线轨道发生作用, 电子容易从卤素阴离子的 HOMO 向层板的 LUMO 转移.

References

- Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A. *Catal. Today*, **1991**, **11**: 173
- Bontchev, R. P.; Liu, S.; Krumhansl, J. L.; Voigt, J.; Nenoff, T. M. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**: 3669
- Ni, Z. M.; Yu, W. H.; Zhao, S. F.; Ge, Z. H. *Chinese Chem. Lett.*, **2004**, **15**: 989
- Kang, S. F.; Jiang, Z.; Hao, Z. P. *Acta Phys-Chim. Sin.*, **2005**, **21**: 278 [康守方, 蒋政, 郝郑平. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2005**, **21**: 278]
- Roeflaers, M. B. J.; Sels, B. F.; Uji-i, H.; de Schryver, F. C.; Jacobs, P. A.; de Vos, D. E.; Hofkens, J. *Nature*, **2006**, **439**: 572
- Greenwell, H. C.; Jones, W.; Coveney, P. V.; Stackhouse, S. *J. Mater. Chem.*, **2006**, **16**: 708
- Khan, A. I.; O'Hare, D. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**: 3191
- Fogg, A. M.; Rohl, A. L.; Parkinson, G. M.; O'Hare, D. *Chem. Mater.*, **1999**, **11**: 1194
- Bravo-Suarez, J. J.; Paez-Mozo, E. A.; Oyama, S. T. *Micro. & Meso. Mater.*, **2004**, **67**: 1
- Pu, M.; Zhang, B. F. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**: 3343
- Luo, Q. S.; Li, L.; Wang, Z. X.; Duan, X. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2001**, **17**: 835 [罗青松, 李蕾, 王作新, 段雪. 无机化学学报(Wuji Huaxue Xuebao), **2001**, **17**: 835]
- Greenwell, H. C.; Stackhouse, S.; Coveney, P. V.; Jones, W. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 3476
- Kumar, P. P.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**: 3841
- Cygan, R. T.; Liang, J. J.; Kalinichev, A. G. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 1255
- Hou, X. Q.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. *Chem. Mater.*, **2002**, **14**: 2078
- Ni, Z. M.; Pan, G. X.; Wang, L. G.; Fang, C. P.; Li, D. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **22**: 91 [倪哲明, 潘国祥, 王力耕, 方彩萍, 李丹. 无机化学学报(Wuji Huaxue Xuebao), **2006**, **22**: 91]
- Oh, J. M.; Hwang, S. H.; Choy, J. H. *Solid State Ionics*, **2002**, **151**: 285
- Hobza, P.; Sponer, J. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**: 3247
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *et al.* Gaussian 03, Revision B. 01, Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 2003
- Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaim, E. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 8527
- Li, L.; Zhang, C. Y.; Jiao, Q. Z.; Duan, X. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2001**, **17**: 113 [李蕾, 张春英, 矫庆泽, 段雪. 无机化学学报(Wuji Huaxue Xuebao), **2001**, **17**: 113]
- Miyata, S. *Clay. Clay. Miner.*, **1983**, **31**: 30