

Keggin 型 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1~4) 中心质子数及笼腔内外质子传递的 DFT 研究

王金月^①, 蒲岚^①, 罗华锋^①, 胡常伟^②, 熊燕^③, 谭超^①, 吴同^①, 王健^①, 王藩侯^①

① 宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室, 应用化学研究所, 宜宾 644007;

② 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;

③ 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

E-mail: jywang@163.com

2011-11-23 收稿, 2012-03-21 接受

四川省教育厅自然科学重点基金(2006ZD051)、宜宾学院博士基金(2006B03)、国家自然科学基金(20072024)、重庆市自然科学基金(2010BB5064)和重庆市教委基金(KJ-091201)资助

摘要 采用密度泛函理论研究了 Keggin 型 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1~4) 的中心容纳质子数以及中心质子通过 Keggin 笼腔进行内外转移的机理. 在 O3LYP/LanL2DZ 水平下, 对气相中各物种结构进行了全优化, 得到了质子化前后各物种的稳定构型, 找到了质子通过笼腔进行内外转移的过渡态, 并用频率分析方法和内禀反应坐标(IRC)方法对各过渡态进行了确证. 在极化连续介质模型(PCM)下, 考察了体系的溶剂化效应. 理论研究不仅阐述了颇有争议的单质子中心和 4 质子中心物种存在的可能性, 而且揭示了质子通过 Keggin 金属氧笼进行转移和传递的微观机制, 理论计算结果与实验事实相一致.

关键词

α -Keggin 型
偏钨酸
中心质子数
质子转移
DFT 研究

作为质子和电子优良载体的多酸(包括同多酸和杂多酸)化合物是一类具有广泛应用前景的无机含氧化合物, 由于其结构和诸多性能可以人为地从分子和原子水平上加以调变, 因此被广泛应用于均相和多相催化、电化学、光化学以及医学领域中^[1~5]. 钨酸化合物是多酸中发现较早、合成较多、应用较广的一类同多化合物, 目前已经合成并得到公认的有钨酸 X(β -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻), 钨酸 Y([W₁₀O₃₂]⁴⁻), 仲钨酸 A([W₇O₂₄]⁶⁻), 仲钨酸 B([H₂W₁₂O₄₂]¹⁰⁻), 以及偏钨酸(α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻)几种^[6]. 其中, 尤其引人关注的是具有 Keggin 型的偏钨酸 α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ 及其盐, 其铵盐(NH₄)₆[H₂W₁₂O₄₀] (AMT) 具有很好的水溶性以及较大的分子质量, 作为钨酸材料被广泛应用于石化催化、超高熔点金属、超精密合金、航空铸造等领域^[1~3].

与常见的 Keggin 型杂多化合物只有一个中心 P,

Si, Ge 或其他过渡金属原子不同, α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ 中心由 2 个质子构成, 这 2 个中心质子以何种形式与周围的原子键合, 以及中心到底能够容纳几个质子目前没有定论^[7~14]. Launay 研究组^[9,10]和 Hastings 等人^[11]报道了中心只有单个质子的偏钨酸物种 [HW₁₂O₄₀]⁷⁻. Fuchs 等人^[12]报道了中心为 3 个质子的物种 α -[H₃W₁₂O₄₀]⁵⁻, 但没有得到很好的验证, 因此没有获得普遍接受. 而 Himeno 等人^[6,13]研究了中心具有 4 个质子的偏钨酸物种 α -[H₄W₁₂O₄₀]⁴⁻. 最近, Sprangers 等人^[14]运用 ¹H, ¹⁸³W-NMR 技术, 通过 Na₆[H₂W₁₂O₄₀] 与 (n-Bu)₄NBr/CH₂Cl₂ 的相转移复分解反应测定 Keggin 型偏钨酸 α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ 中心质子的变化, 实验说明 α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ 笼腔内只可再容纳 1 个外来质子, 形成 α -[H₃W₁₂O₄₀]⁵⁻ 物种, 从而得到了笼腔内的中心质子可与笼腔外的质子互相转移交换的直接证据.

英文引用格式: Wang J Y, Pu L, Luo H F, et al. DFT investigation on the internal proton numbers and their transfer throughout the cage of the Keggin-type α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1~4) (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 1300-1308, doi: 10.1360/972011-2396

既然 Keggin 型 $\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 笼腔内的中心质子与外界质子可以进行质子交换与转移, 那么是否存在如下两种可能: (1) $\alpha\text{-}[(\text{H}_3)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 进一步通过质子交换, 接纳笼腔外的 1 个质子形成 $\alpha\text{-}[(\text{H}_4)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 物种; (2) $\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 中心的 2 个质子通过笼腔进行转移, 形成单质子中心的 $\alpha\text{-}[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ 物种. 由于 Keggin 型偏钨酸 $\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 的质子和电子的储存、转移和传递对许多氧化还原反应、有机催化等化学反应产生着重要影响, 因此研究其金属氧笼中心能够容纳的质子数以及质子通过笼腔进行内外传递的机理具有重要的意义.

本文使用密度泛函理论(DFT)方法对标题化合物中心所容纳的质子个数, 以及这些质子与周围的原子键合情况和笼腔内外键合的质子进行质子转移和传递的机理进行了理论研究, 以阐明 Keggin 型 $\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 中心所能容纳的质子数目以及中心质子通过笼腔进行内外传递的内在规律.

1 计算模型及方法

已有研究表明^[15-19], $\alpha\text{-Keggin}$ 型杂多阴离子可以被看作是一个笼状包合物的结构, 如 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 杂多阴离子, 外围是 1 个中性的 $\{\text{W}_{12}\text{O}_{36}\}$ 笼, 包围着 1 个呈四面体的 PO_4^{3-} 中心阴离子, 可表示为 $[\text{PO}_4^{3-}@\text{-W}_{12}\text{O}_{36}]$, 或 $[\text{PO}_4^{3-}\subset\text{W}_{12}\text{O}_{36}]$. 根据这个模型, 将 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 中心的 P 换为 2 个 H 原子, 设计 Keggin 型 $\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 的初始结构, 该构型由 12 个八面体单元 WO_6 围绕中心的 $[\text{H}_2\text{O}_4]^{6-}$ 通过共中心氧(O_i)桥联的方式组成, 如图 1 所示. 其中外围的 12 个 WO_6 由 4 个三金属簇 $\{\text{M}_3\text{O}_{13}\}$ 以共顶点氧(O_e)桥联组成 1 个金属笼, 每个三金属簇 $\{\text{W}_3\text{O}_{13}\}$ 是由 3 个八面体单元以共边氧(O_e)相桥联所组成, 除此之外, Keggin 结构中还有 1 个只与 W 相键合并伸向笼外的端氧 O_t . 标题化合物笼腔内外质子转移的机理列于图 2 中. 为讨论方便, 涉及到的几个物种用缩写符号代替(见图 2 中该物种下方的圆括号内).

目前, 对含有重金属原子和氧原子数目庞大的多酸体系的理论研究均是基于 DFT 方法^[20-25]. 最近, 在对 V 取代和双帽 Keggin 型杂多阴离子的理论研究中^[17], 我们曾对 DFT 中常用的 B3LYP 和新开发的 O3LYP^[26,27] 泛函在多酸体系中的表现进行了比较计算, 研究显示, 使用同样的赝势基组 LanL2MB 或 LanL2DZ, O3LYP 计算给出的结构要优于相应的

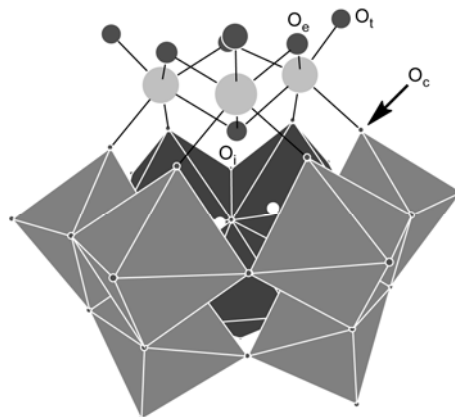


图 1 Keggin 型 $\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 的结构示意图

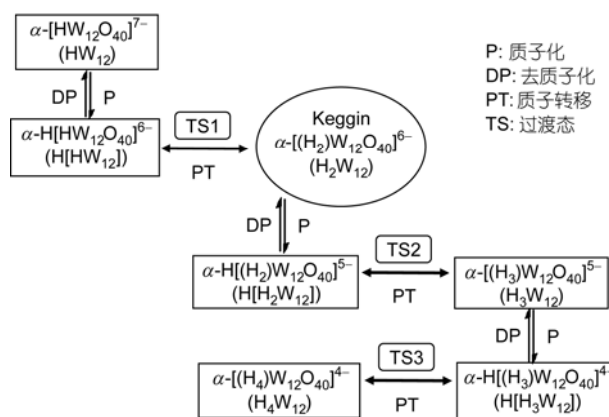


图 2 $\alpha\text{-}[\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 的质子转移机理

B3LYP 结果. 在其他有机体系中, O3LYP 给出的结果也较满意^[28-30]. O3LYP 泛函不仅采用了优化的交换泛函 OPTX 代替 B3LYP 中的 B88, 而且还替换了 B3LYP 中的局域相关泛函 VWN 为更优的 VWN5^[17]. 因此本文理论计算选择了 O3LYP 泛函方法. 计算中对 W 和 O 原子使用 LanL2DZ 基组, 并对 W 原子采用赝势^[31,32]; 由于计算体系研究的是质子的键合和转移, 对 H 原子分别增加了一组 p 极化和 s 弥散函数^[33]. 对所涉及的所有物种在气相中进行了结构全优化, 优化中没有进行对称性限制. 质子转移过程中所经过的过渡态 TS 均只有 1 个虚频, 且通过了 IRC(内禀反应坐标)^[34] 的计算加以确证, 各中间体物种的稳态结构均无虚频. 为与实验结果相比较, 对在气相中优化得到的各稳定构型考虑了以水为溶剂的溶剂化效应对各体系能量的影响, 溶剂化模型使用 Gaussian 程序包中的 PCM(极化连续介质)模型^[35], 单点能的计算同样使用 O3LYP 泛函方法, 重金属原子

W 同样采用 LanL2DZ 赝势基组, 而 O 原子使用了 6-31G(d)基组, 并对单点能进行了零点振动能(ZPVE)校正. 除此之外, 还对几个 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1~4) 结构进行了 NBO 计算分析^[36]. 这些计算是在 Gaussian 03 程序包^[37]中完成的.

2 结果及讨论

计算得到气相中各稳定构型及过渡态的电子能量见表 S1. 表 1 列出了溶剂化中各物种的单点能、相对能量以及质子亲和能. 标题化合物质子转移的势能曲线绘于图 3 中.

2.1 Keggin 型 α -[(H₂)W₁₂O₄₀]⁶⁻ 的结构

构成 Keggin 型 [PW₁₂O₄₀]³⁻ 杂多阴离子笼腔 {W₁₂O₃₆} 的 12 个金属 W 是等价的, 笼腔包含的 4 个中心 O_i 也是等价的, 而进入 α -[(H₂)W₁₂O₄₀]⁶⁻ (H₂W₁₂) 中心内的 2 个质子 H 代替了中心的 1 个 P 原子, 使得整个笼状包合物构型打破了原来的中心四面体 PO₄³⁻ 的 T_d 对称性. 由于 O 元素的电负性, 使得中心的 2 个质子 H 分别向 2 个中心 O_i 偏移. 计算结果表明, 这 2 个质子位于 Keggin 金属氧笼的中心, 并分别与最近的 2 个 O_i 之间相距 ~0.989 Å, 而与另外相近的中心 O_i 的距离分别达到了 1.947 和 1.950 Å, 说明中心的 2 个质子已经分别与这 2 个中心 O_i 互相键合成键, O_i-H 键的键级为 0.595. 同时, 2 个未被质子键合的 O_i 明显的远离 Keggin 中心, 向其三金属簇 {W₃O₁₃} 靠近, O_i 与 3 个 W 之间的距离平均为 2.167 Å; 而键合了质子的 2 个中心 O_i 与自身所在的三金属簇中 W 的距离为

2.303 Å, 两者相差了 0.136 Å. 也正是由于中心 O_i 与金属 {W₁₂O₃₆} 笼的靠近, 使得 H₂W₁₂ 中心 [(OH)₂O₂]⁶⁻ 的电荷向中性的金属氧笼 {W₁₂O₃₆} 上进行离域. NBO 计算结果显示, 中心 [(OH)₂O₂]⁶⁻ 上的电荷分布为 -3.25 e. 该 Keggin 型 H₂W₁₂ 仍然符合 Day 和 Klemperer 提出的笼状包合物模型^[15], 可以表示为 {[(OH)₂O₂]⁶⁻ @ W₁₂O₃₆} 或 {[(OH)₂O₂]⁶⁻ ⊂ W₁₂O₃₆}.

2.2 α -[(H₂)W₁₂O₄₀]⁶⁻ 与 α -[(H₃)W₁₂O₄₀]⁵⁻ 的质子转移机理

Sprangers 等人^[14]的研究表明, 在非水介质中两者可进行互相转化, H₂W₁₂ 笼腔内可进一步接受外来质子, 形成 α -[(H₃)W₁₂O₄₀]⁵⁻ (H₃W₁₂) 物种, 同时 H₃W₁₂ 也可去质子化形成 H₂W₁₂; 研究还显示, 质子化过程是一个快速反应, H₃W₁₂ 的去质子化过程却是一个慢反应, 而且在实验条件下 H₂W₁₂ 只可再容纳 1 个外来质子形成 H₃W₁₂, 而不能继续进一步质子化得到物种 H₄W₁₂.

从图 2 可以看出, 在 H₂W₁₂ 和 H₃W₁₂ 两者之间进行质子化和去质子化转变过程中, 必然要经过中间的质子化物种 H[H₂W₁₂], 而其常被视为是反荷质子物种^[1,8].

我们的研究表明, H₂W₁₂ 与 H₃W₁₂ 之间中心质子的转移与传递是通过 Keggin 金属氧笼上的共顶点桥氧 O_c 来进行, 而不是通过笼上的共边桥氧 O_e 来进行, 如图 4 所示. 首先从电荷分布来看, 3 种氧 O_c, O_e 和 O_i 的电荷平均值分别为 -0.821, -0.827 和 -0.693 e, 2 种桥氧上的电荷分布大致相当, 而且都比端氧上的

表 1 各物种稳定构型的单点能(E)、经零点振动能校正后的能量(E'), 相对能量(ΔE)以及质子亲和能(PA)^{a)}

物种	E (kcal/mol)	E' (kcal/mol)	ΔE (kcal/mol)	PA (kcal/mol)
HW ₁₂	-2401079.32	-2400986.26	0.00	
H[HW ₁₂]	-2401376.76	-2401275.73	-289.47	289.47
TS1	-2401361.39	-2401262.68	-276.42	
H ₂ W ₁₂	-2401395.65	-2401294.18	-307.92	
H[H ₂ W ₁₂]	-2401683.93	-2401574.36	-588.10	280.18
TS2	-2401668.18	-2401560.81	-574.55	
H ₃ W ₁₂	-2401698.17	-2401588.29	-602.03	
H[H ₃ W ₁₂]	-2401979.23	-2401861.70	-875.44	273.41
TS3	-2401958.02	-2401842.75	-856.49	
H ₄ W ₁₂	-2401982.68	-2401864.34	-878.07	

a) 1 cal=4.18 J.

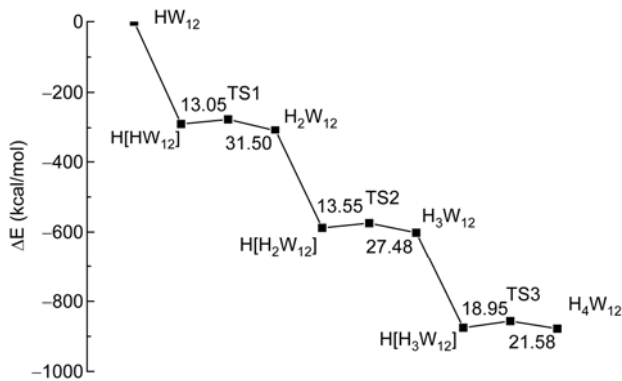


图3 Keggin型 α - $[\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$)的质子转移势能曲线图
图中数字为能垒值

要多,这与已有的研究结果相一致^[16,19].但从空间结构来看, H_3W_{12} 中心的质子位于Keggin金属氧笼的中心位置,与 O_c 相距较近($<3.0 \text{ \AA}$),而与 O_e 相距较远($>3.1 \text{ \AA}$),与端氧 O_i 更远($>4.5 \text{ \AA}$).从这两方面来看,质子的传递和转移通过金属氧笼上的共顶点桥氧 O_c 进行更为有利.我们也试图模拟质子的传递或转移是通过 O_c 或 O_i 来进行的,但计算中均未找到其过渡态.

H_2W_{12} 中心接受1个外来质子形成 H_3W_{12} ,须先要经过 H_2W_{12} 的质子化过程,即 H_2W_{12} 接受一个Brønst酸或溶剂 H_2O 分子中的质子,形成质子化的 $\text{H}[\text{H}_2\text{W}_{12}]$,质子亲和能为 280.18 kcal/mol (表1).如前所述,该外来质子在电子和空间结构都有利的桥氧 O_c 上定域成键(图4中的 O_{c1}), $\text{O}_{c1}\text{-H}$ 键长为 0.979 \AA ,该键合质子与相近的桥氧 O_{e2} , O_{e1} 和 O_{e2} 的距离分别

为 2.281 , 2.270 和 2.294 \AA . $\text{O}_{c1}\text{-H}$ 键的形成弱化了 $\text{O}_{c1}\text{-W}_1$ 和 $\text{O}_{c1}\text{-W}_5$ 键,致使两键键长比其他的 $\text{O}_c\text{-W}$ 键($<2.000 \text{ \AA}$)要长,达到 2.193 和 2.105 \AA ,两键的键级降低为 0.333 和 0.430 ,而其他的 $\text{O}_c\text{-W}$ 键级为 $0.65\sim 0.98$.

键合到 $\text{H}[\text{H}_2\text{W}_{12}]$ 笼腔上的质子经过过渡态 TS2 (唯一振动虚频为 $-611.1i$),向Keggin的笼腔中央转移. $\text{O}_{c1}\text{-H}$ 键长由 $\text{H}[\text{H}_2\text{W}_{12}]$ 中的 0.979 \AA 伸长到了 TS2 中的 1.119 \AA ,该质子H与中心 O_i 的距离由 $\text{H}[\text{H}_2\text{W}_{12}]$ 中的 3.069 拉近到了 1.383 \AA .该步骤的能垒为 13.55 kcal/mol (图3所示).经 TS2 后,质子进一步向中心迁移,最后形成新物种 H_3W_{12} ,完成了从笼腔上到笼腔内的质子转移过程. $\text{O}_{c1}\text{-H}$ 的距离拉长到了 2.840 \AA ,该质子定位于一个中心 O_i 上, $\text{O}_i\text{-H}$ 的键长为 0.969 \AA ,放热 27.48 kcal/mol (图3).质子从 $\text{H}[\text{H}_2\text{W}_{12}]$ 的笼腔上转移到 H_3W_{12} 笼腔内的过程是个放热过程,放热 13.93 kcal/mol ;而从 H_2W_{12} 形成 H_3W_{12} 的整个过程放热 294.11 kcal/mol .

Sprangers等人^[14]的研究显示, H_2W_{12} 质子化形成 H_3W_{12} 的过程是一个相当快速的反应,而 H_3W_{12} 的去质子化过程却是一个慢反应.从计算结果来看, H_2W_{12} 质子化形成 H_3W_{12} 的过程,其实主要是键合到Keggin笼腔 H_2W_{12} 上的质子突破闭合的金属氧笼,通过过渡态 TS2 进入笼腔,需越过能垒为 13.55 kcal/mol ;而其逆反应,进入笼腔内的质子要想打破金属氧笼的“束缚”,冲破闭合的Keggin笼腔,需要越过的能垒高度为 27.48 kcal/mol ,要比质子进入笼腔的能垒高了 13.93 kcal/mol .这说明,与 H_2W_{12} 的质子化过程相比, H_3W_{12} 的去质子化过程确实是一个慢

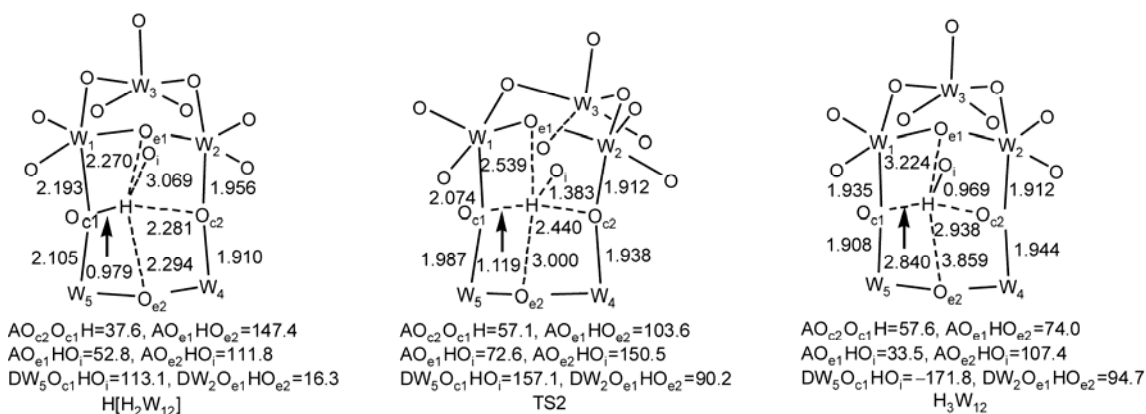


图4 α - $[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 与 α - $[(\text{H}_3)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 的中心质子转移示意图

反应. 我们的理论计算结果与 Sprangers 的实验研究相吻合.

2.3 $\alpha\text{-}[(\text{H}_3)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ 的进一步质子化

Himeno 研究小组^[6,13]在弱酸性的 CH_3CN 水溶液中制得了中心有 4 个质子的 Keggin 型偏钨酸物种 $\alpha\text{-}[(\text{H}_4)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (H_4W_{12}), 并通过伏安分析和拉曼光谱以及 ^{183}W -NMR 验证. 而 Sprangers 等人^[14]认为, Himeno 错误地将 Keggin 笼腔上质子与溶剂水分子中质子的快速交换 NMR 数据混淆, 从而断定 Himeno 所制得的新物种 H_4W_{12} 其实不是 4 个质子全部位于 Keggin 笼腔的中央, 而是有 2 个质子为 Keggin 笼腔外的反荷质子. 对此争论没有更多的研究报道.

为此, 我们进一步对质子在 Keggin 笼腔 H_3W_{12} 上键合后, 通过笼腔上的桥氧辅助迁移到笼腔内, 从而形成 4 个质子中心的 H_4W_{12} 进行了理论模拟和计算, 该质子通过笼腔内外进行转移的过程与 2.2 部分讨论的过程类似. 理论结果显示, 4 个质子中心的 Keggin 型偏钨酸物种 $\alpha\text{-}[(\text{H}_4)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 具有存在的可能性.

如图 2 所示, H_3W_{12} 笼腔上先质子化形成质子化物种 $\text{H}[\text{H}_3\text{W}_{12}]$ ($\text{PA}=273.41$ kcal/mol (表 1)), 然后经过过渡态 TS3(唯一振动虚频-687.3i)实现质子向金属氧笼内的迁移, 该步骤越过的能垒高度为 18.95 kcal/mol. 随后, 质子进一步向 Keggin 笼腔中心唯一 1 个未被质子键合的 O_i 上转移, 最后形成物种 H_4W_{12} , 该步骤放热 21.58 kcal/mol. 质子从 $\text{H}[\text{H}_3\text{W}_{12}]$ 的笼腔上转移到 H_4W_{12} 的笼腔内的过程放热 2.63 kcal/mol, 从 H_3W_{12} 形成 H_4W_{12} 的整个过程放热 276.04 kcal/mol.

前面已经阐明, H_2W_{12} 的质子化形成 H_3W_{12} 是一个快反应, H_3W_{12} 的去质子化过程是一个慢反应. 而与 H_2W_{12} 的质子化形成 H_3W_{12} 的过程相比, H_3W_{12} 的进一步质子化过程中, 质子通过 Keggin 金属氧笼的能垒比前者要高 5.40 kcal/mol, 相对较难; 但同时, H_4W_{12} 的去质子化过程相对前者的能垒高度要小 5.90 kcal/mol, 为 21.58 kcal/mol. 综合以上两个因素, H_3W_{12} 进一步质子化形成 H_4W_{12} 的过程相对较慢, 而 H_4W_{12} 的去质子化过程却相对较快, 即 H_3W_{12} 的质子化和 H_4W_{12} 的去质子化过程相对于 H_2W_{12} 的快速质子化和 H_3W_{12} 的慢速去质子化都是快反应过程. 这也就是在实验时间检测限度内可以较容易地观测到物种 H_3W_{12} 的存在, 而不容易检测到物种 H_4W_{12} 的信号的原因.

2.4 $\alpha\text{-}[(\text{H}_2)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 的进一步去质子化

虽然单个中心质子的偏钨酸物种 $[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ (HW_{12}) 单晶结构没有合成出来, 但 Launay 研究组^[9,10]和 Hastings 等人^[11]已经观测到了该物种的存在; 而且, Hastings 在研究中发现, HW_{12} 进一步发生质子化的速度比 H_2W_{12} 还慢, 其半衰期约为 1 d. 与前述讨论类似, 我们也对单个质子中心的 HW_{12} 进行了结构优化, 并对 H_2W_{12} 进一步去质子化的过程进行了理论探讨. 结果显示, 单个质子中心的 Keggin 型偏钨酸物种 $\alpha\text{-}[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ 也具有存在的可能性.

H_2W_{12} 的去质子化过程是其金属氧笼中的一个键合质子先要摆脱金属氧笼的“禁锢”, 通过过渡态 TS1 从笼腔内转移到笼腔上, 形成 $\text{H}[\text{HW}_{12}]$ (见图 2 和 3). 经 TS1(唯一振动虚频-957.3i)时越过的能垒高度为 31.50 kcal/mol, 该能垒是 3 个同类质子转移过程中最高的 (TS2 和 TS3 分别为 27.48 和 21.58 kcal/mol); 而从 TS1 到 $\text{H}[\text{HW}_{12}]$ 一步能量降低只有 13.05 kcal/mol, 却是 3 个同类质子转移过程中能量降低最少的 (TS2 和 TS3 分别为 13.55 和 18.95 kcal/mol).

根据这些数据, 结合 2.2 部分的讨论可以看出, 相对于 H_2W_{12} 快速质子化形成 H_3W_{12} (能垒 13.55 kcal/mol) 和 H_3W_{12} 的慢速去质子化过程 (能垒 27.48 kcal/mol), HW_{12} 质子化形成 H_2W_{12} 也是一个快速反应过程 (能垒 13.05 kcal/mol), 而 H_2W_{12} 的去质子化是一个更慢反应过程 (能垒 31.50 kcal/mol). 从这个角度比较来看, 实验中^[14]比较容易检测到物种 H_3W_{12} 以及 H_2W_{12} , 而检测到物种 HW_{12} 相对较难, 甚至比检测到物种 H_4W_{12} 的难度更大, 这也就是研究报道单个质子中心物种 HW_{12} 较少的原因.

2.5 $\alpha\text{-}[\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$)的中心质子多少对质子转移的影响

α -Keggin 型 $[\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 与 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的结构相比, 两者均由一个金属氧笼 $\{\text{W}_{12}\text{O}_{36}\}$ 包围, 而不同的是, 后者有中心 P 和 4 个 O_i 构成了呈四面体构型的中心阴离子 PO_4^{3-} , 而前者没有固定的单原子中心, 中心键合的质子 H_x ($x=1\sim 4$) 充当了稳定 4 个中心氧 O_i 的作用. 计算得到各稳定构型 $[\text{H}_x\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 的中心质子与中心氧的键合情况如图 5 所示.

由图 5 可见, 中心键合的质子 H_x ($x=1\sim 4$) 与 4 个

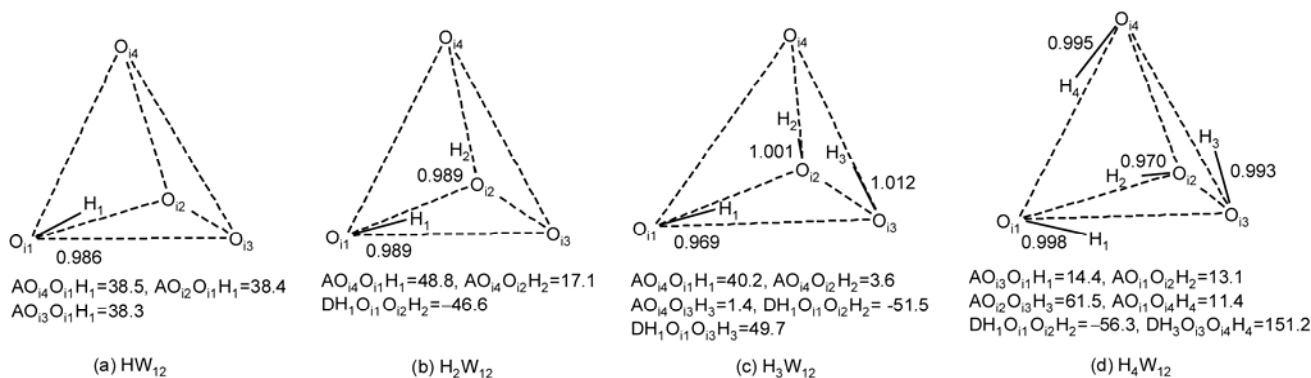


图 5 $\alpha\text{-}[(\text{H}_x)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$)的中心质子键合示意图

中心氧 O_i 也分别构成了类似于 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 结构中 PO_4^{3-} 的四面体构型, $\alpha\text{-}[(\text{H}_x)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 的中心阴离子可记为 $[(\text{OH})_x\text{O}_{(4-x)}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$). 各键合质子的取向都是向着 Keggin 的笼腔中央, 除了 H_3W_{12} 中的 $\text{O}_{12}\text{-H}_2$ 和 $\text{O}_{13}\text{-H}_3$ 两个键长较长外, 其余的均小于 1.000 \AA . 为便于比较电荷变化, 我们对 $\alpha\text{-}[(\text{H}_x)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 进行了 NBO 计算分析, 结果列于表 2 中.

由表 2 可知, 中心键合的质子数目不同, 中心 $[(\text{OH})_x\text{O}_{(4-x)}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 上的电荷分布不同, 致使中心 $[(\text{OH})_x\text{O}_{(4-x)}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 上的电子向金属笼腔上离域的程度不同. 随着中心质子数的逐渐增加, 中心阴离子 $[(\text{OH})_x\text{O}_{(4-x)}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 的负电荷数逐渐减少, 由 -3.55 减少到了 -2.43 e . 中心键合的质子数越少, 中心向中性金属氧笼 $\{\text{W}_{12}\text{O}_{36}\}$ 上离域的电子越多, $[(\text{OH})\text{O}_3]^{7-}$ 的离域电荷达到了 -3.45 e , 而随着中心键合质子数的增加, 中心被金属氧笼离域的电子减少, H_4W_{12} 的离域电荷为最少的 -1.57 e . 但不管离域程度如何, Keggin 型 $\alpha\text{-}[(\text{H}_x)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 仍然符合 Day 和 Klemperer^[15] 提出的笼状包合物模型, 可表示为 $\{[(\text{OH})_x\text{O}_{(4-x)}]^{(8-x)-} @ \text{W}_{12}\text{O}_{36}\}$ 或 $\{[(\text{OH})_x\text{O}_{(4-x)}]^{(8-x)-} \subset \text{W}_{12}\text{O}_{36}\}$.

中心键合的质子数不同, 也导致笼腔内外质子转移的难易程度不同. Keggin 笼腔内键合的质子越多, 对笼腔外的质子进一步转移到笼腔内形成的“阻碍”

也越大. 由表 1 和图 3 来看, 随着中心质子数目的增加, HW_{12} , H_2W_{12} 和 H_3W_{12} 的质子化分别形成 $\text{H}[\text{HW}_{12}]$, $\text{H}[\text{H}_2\text{W}_{12}]$ 和 $\text{H}[\text{H}_3\text{W}_{12}]$ 的质子亲和能逐渐降低, 分别为 289.47 , 280.18 和 273.91 kcal/mol ; 同时, 键合在笼腔上的质子通过过渡态 TS1, TS2 和 TS3 向 Keggin 笼腔内迁移的难度逐渐增大, 能垒高度分别为 13.05 , 13.55 和 18.95 kcal/mol . 但反过来, Keggin 型 $\alpha\text{-}[(\text{H}_x)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 的笼腔内键合的质子越少, 笼腔内键合的质子摆脱 4 个中心 O_i 对其的束缚也就越难, 转移到笼腔外的难度也相应增大, H_4W_{12} , H_3W_{12} 和 H_2W_{12} 笼腔内的质子分别向笼腔外转移需要越过的能垒高度逐渐增大, 分别为 21.58 , 27.48 和 31.50 kcal/mol (图 3). 由此不难看出, 形成单质子中心和 4 个质子中心物种的难度均较大, 即 $\alpha\text{-}[\text{HW}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ 和 $\alpha\text{-}[(\text{H}_4)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 均不易在实验中观测到, 但不能排除它们均有存在的可能性. 该理论结果支持了 Launay 研究组^[9,10] 和 Hastings 等人^[11] 对单个质子中心物种和 Himeno 等人^[13] 对 4 个质子中心物种的研究.

3 结论

基于密度泛函理论(DFT), 采用 O3LYP 泛函方法, 对 $\alpha\text{-}[(\text{H}_x)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 中心能够容纳的质子数以及中心质子通过 Keggin 笼腔进行内外转移的机理进行了理论计算和分析.

研究表明, Keggin 型 $\alpha\text{-}[(\text{H}_x)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 中的质子不仅可以通过金属氧笼进行内外转移和传递, 而且质子的转移过程是通过金属氧笼上的两种桥氧 O_c 和 O_e 中的共顶点桥氧 O_c 进行. 优化得到了这些质子转移过程中的 3 个过渡态 TS1, TS2 和 TS3. 同时对气相中得到的各物种进行了溶剂化效应计算和分析,

表 2 $\alpha\text{-}[(\text{H}_x)\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim 4$) 的 NBO 分析结果

Keggin 物种	H_1W_{12}	H_2W_{12}	H_3W_{12}	H_4W_{12}
中心阴离子	$[(\text{OH})\text{O}_3]^{7-}$	$[(\text{OH})_2\text{O}_2]^{6-}$	$[(\text{OH})_3\text{O}]^{5-}$	$[(\text{OH})_4]^{4-}$
NBO 电荷	-3.55	-3.25	-2.91	-2.43
离域电荷	-3.45	-2.75	-2.09	-1.57

绘制了质子转移的势能曲线。

实验发现, 质子在 H_2W_{12} 和 H_3W_{12} 之间进行转移的过程中, H_2W_{12} 的质子化是一个快速过程, 而 H_3W_{12} 的去质子化过程却较慢。我们的计算结果很好地证实了实验观测, 计算得到 H_2W_{12} 的质子化过程能垒高度较低, 为 13.55 kcal/mol, 而 H_3W_{12} 的去质子化过程能垒高度为 27.48 kcal/mol, 比前者高一倍多。

理论研究还表明, 单个质子中心 HW_{12} 和 4 个质子中心物种 H_4W_{12} 都具有存在的可能性, 即 H_3W_{12} 可进一步通过质子转移, 接纳笼腔外的 1 个质子形成 4 个质子中心的物种 H_4W_{12} ; 而 H_2W_{12} 可进一步去质子化形成单个质子中心的物种 HW_{12} 。但相对于形成

H_2W_{12} 和 H_3W_{12} 来说, 质子通过 Keggin 的金属氧笼 $\{W_{12}O_{36}\}$ 进行内外转移, 形成单个质子中心和 4 个质子中心物种的难度均较大。形成 HW_{12} , H_2W_{12} 中心的 1 个质子要通过过渡态 TS1 摆脱 4 个中心 O_i 的“束缚”, 越过的能垒高度是同类质子转移中的最大值, 为 31.50 kcal/mol; 而形成 H_4W_{12} , H_3W_{12} 的质子化物 $H[H_3W_{12}]$ 笼腔上的键合质子通过过渡态 TS3 突破中心质子和 O 的“阻碍”, 需要越过的能垒高度也是同类质子转移中的最大值, 为 18.95 kcal/mol。

中心键合的质子数不同, 对 Keggin 型 $\alpha-[H_xW_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1\sim4$) 的 NMR 等性质也会产生影响, 相关理论研究正在进行中。

参考文献

- 1 Pope M T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. Berlin: Springer-Verlag, 1983
- 2 Pope M T. Polyoxo Anions: Synthesis and Structure. In: Wedd A G, ed. Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology. Transition Metal Groups 3-6. New York: Elsevier Science, 2004. 635-678
- 3 王恩波, 李阳光, 鹿颖, 等. 多酸化学概论. 长春: 东北师范大学出版社, 2009
- 4 张少伟, 马鹏涛, 陈幻妮, 等. 二聚结构 $[(CH_3)_4N]_4[PW_{11}O_{39}H_2La(H_2O)_4]_2 \cdot 3H_2O$ 的合成、结构及性质. 科学通报, 2011, 56: 652-657
- 5 赵岷, 王秀丽, 李锦, 等. 基于 Keggin 型多酸和金属有机配合物的超分子化合物. 科学通报, 2011, 56: 658-663
- 6 Kitazumi I, Himeno S. Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous- CH_3CN media. Inorg Chim Acta, 2003, 355: 81-86
- 7 Pope M T, Varga G M J. Proton magnetic resonance of aqueous metatungstate ion: Evidence for two central hydrogen atoms. Chem Commun, 1966, 18: 653-654
- 8 Boskovic C, Sadek M, Brownlee R T C, et al. Electrolysis and solution structure of six-electron reduced forms of metatungstate, $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$. J Chem Soc Dalton Trans, 2001, 2: 187-196
- 9 Launay J P, Boyer N, Chauveau F. High resolution PMR of several isopolytungstates and related compounds. J Inorg Nuc Chem, 1976, 38: 243-247
- 10 Launay J P. Reduction de l'ion metatungstate: Stades elevés de reduction de $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$, dérivés de l'ion $HW_{12}O_{40}^{7-}$ et discussion générale. J Inorg Nuc Chem, 1976, 38: 807-816
- 11 Hastings J J, Howarth O W. A ^{183}W , 1H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates. J Chem Soc Dalton Trans, 1992, 2: 209-215
- 12 Fuchs J, Flindt E P. Preparation and structure investigation of polytungstates. A contribution to the clarification of paratungstate A. Z Naturforsch, 1979, 34: 412-422
- 13 Himeno S, Yoshihara M, Maekawa M. Formation of voltammetrically-active isopolyoxotungstate complexes in aqueous CH_3CN media. Inorg Chim Acta, 2000, 298: 165-171
- 14 Sprangers C R, Marmon J K, Duncan D C. Where are the protons in $\alpha-[H_xW_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=2\sim4$). Inorg Chem, 2006, 45: 9628-9630
- 15 Day V W, Klemperer W G. Metal oxide chemistry in solution: The early transition metal polyoxoanions. Science, 1985, 228: 533-541
- 16 Maestre J M, López X, Bo C, et al. Electronic and magnetic properties of α -Keggin anions: A DFT study of $[XM_{12}O_{40}]^{m-}$ ($X=Al^{III}, Si^{IV}, P^V, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}; M=Mo, W$) and $[SiM_{11}VO_{40}]^{m-}$ ($M=Mo, W$). J Am Chem Soc, 2001, 123: 3749-3758
- 17 Wang J Y, Hu C W, Jian M, et al. Catalytic oxidation performances of the α -Keggin-type vanadium-substituted heteropolymolybdates: DFT study on $[PV_nMo_{12-n}O_{40}]^{(3+n)-}$ ($n=0\sim3$). J Catal, 2006, 240: 23-30
- 18 Wang J Y, Fu X H, Wang J, et al. Effects of vanadium(V)-substitution on the oxidative properties of α -Keggin-type heteropolyanion clusters—Progress in DFT theoretical studies. Sci China Ser B Chem Sci, 2009, 52: 2096-2105
- 19 Wang J Y, Hu C W, Xiao S X. DFT studies on the protonation of bicapped-Keggin-type heteropolyanion $[H_4As_3Mo_{12}O_{40}]^-$ and Keggin-type heteropoly acids $H_3PM_{12}O_{40}$ ($M=Mo, W$). Acta Chim Sin, 2005, 63: 1483-1488

- 20 Zhang F Q, Guan W, Yan L K, et al. On the origin of the relative stability of Wells-Dawson isomers: A DFT study of α -, β -, γ -, α^* -, β^* -, and γ^* -[(PO₄)₂W₁₈O₅₄]⁶⁻ anions. *Inorg Chem*, 2011, 50: 4967–4977
- 21 Liu C G, Guan W, Song P, et al. Second-order nonlinear optical properties of trisubstituted keggin and wells-dawson polyoxometalates: Density functional theory investigation of the inorganic donor-conjugated bridge-acceptor structure. *Inorg Chem*, 2009, 48: 8115–8119
- 22 Guan W, Yan L K, Su Z M, et al. Electronic properties and stability of dititanium(IV) substituted α -Keggin polyoxotungstate with heteroatom phosphorus by DFT. *Inorg Chem*, 2005, 44: 100–107
- 23 Guan W, Yan L K, Su Z M, et al. Density functional study of protonation sites of α -Keggin isopolyanions. *Int J Quantum Chem*, 2006, 106: 1860–1864
- 24 Yan L K, Su Z M, Tan K, et al. Electronic properties of Strandberg anions: A DFT study of [X₂Mo₅O₂₃]ⁿ⁻, (X=P^V, S^{VI}, As^V, Se^{VI}), and [(RP)₂Mo₅O₂₁]⁴⁻ (R=H, CH₃, C₂H₅). *Int J Quantum Chem*, 2005, 105: 37–42
- 25 方亮, 关威, 颜力楷, 等. 密度泛函研究双核 Mn^{II} 取代的杂多酸 [Mn^{II}₂(Xⁿ⁺Mo₉O₃₃)₂]₂⁽ⁿ⁻¹⁰⁾⁻ (X=P^V, As^V, Se^{VI}) 的磁耦合交换作用. *中国科学 B 辑: 化学*, 2009, 39: 31–38
- 26 Handy N C, Cohen A J. Left-right correlation energy. *Mol Phys*, 2001, 99: 403–412
- 27 Hoe W M, Cohen A J, Handy N C. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chem Phys Lett*, 2001, 341: 319–328
- 28 Baker J, Pulay P. Assessment of the Handy-Cohen optimized exchange density functional for organic reactions. *J Chem Phys*, 2002, 117: 1441–1449
- 29 Daniel H E, Houk K N. Activation energies of pericyclic reactions: Performance of DFT, MP2, and CBS-QB3 methods for the prediction of activation barriers and reaction energetics of 1,3-dipolar cycloadditions, and revised activation enthalpies for a standard set of hydrocarbon pericyclic reactions. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 9542–9553
- 30 Larkin J D, Rock C W, Schaefer H F. Assessing alkyl-, silyl-, and halo-substituent effects on the electron affinities of silyl radicals. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 10100–10105
- 31 Hay P J, Wadt W R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J Chem Phys*, 1985, 82: 270–283
- 32 Hay P J, Wadt W R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J Chem Phys*, 1985, 82: 299–310
- 33 Check C E, Faust T O, Bailey J M, et al. Addition of polarization and diffuse functions to the LANL2DZ basis set for P-block elements. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 8111–8116
- 34 Gonzalez C, Schlegel H B. An improved algorithm for reaction path following. *J Chem Phys*, 1989, 90: 2154–2161
- 35 Miertuš S, Scrocco E, Tomasi J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of *ab initio* molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem Phys*, 1981, 55: 117–129
- 36 Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev*, 1988, 88: 899–926
- 37 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03. Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford C T, 2004

DFT investigation on the internal proton numbers and their transfer throughout the cage of the Keggin-type α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1–4)

WANG JinYue¹, PU Lan¹, LUO HuaFeng¹, HU ChangWei², XIONG Yan³, TAN Chao¹, WU Tong¹, WANG Jian¹ & WANG FanHou¹

¹Key Laboratory of Computational Physics in Universities of Sichuan Province, Institute of Applied Chemistry, Yibin University, Yibin 644007, China;

²Key Laboratory of Green Chemistry and Technology of Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

³School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Based on the DFT method, theoretical calculations were applied to investigate the central proton number in the title compound under O3LYP/LanL2DZ level of theory, as well as the mechanism of the central proton transfer throughout the Keggin metal cage. All the species concerned were fully optimized in the gas phase and three transition states TS1, TS2 and TS3, through which the protons were transferred, were found. These TSs were also confirmed using vibration analyses and intrinsic reaction coordinates (IRC) calculation methods. The proton transfer in water solution was also investigated using the SCRFP(PCM) method under the same level of theory with 6-31G(d) basis sets on the oxygen atoms. Theoretical results not only showed that the central single- and tetra-protons species

may probably exist, but also interpreted the microscopic mechanisms of the proton transfer and migration throughout the Keggin cage. The calculation results were quite in agreement with the experimental ones.

α -Keggin type, metatungstate, internal proton numbers, proton transfer, DFT investigation

doi: 10.1360/972011-2396

补充材料

表 S1 气相中各中间体及过渡态的优化几何构型, 电子能量(E)和零点振动能(ZPVE)

本文的以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

· 动态 ·

第九次世界生物材料大会将在成都召开

第九次世界生物材料大会(9th World Biomaterials Congress)将于2012年6月1~5日在成都举行. 本次大会由国际生物材料科学与工程学会联合会发起, 中国生物材料委员会主办, 四川大学、成都市政府承办.

世界生物材料大会是全球生物材料界规模最大、层次最高的综合性大会. 本次大会以“新型生物材料及其与再生医学交叉的前沿”为主题, 交流内容涉及生物医学材料、医用植入体和人工器官、组织工程、生物医学材料和制品检验评价的科学基础和新方法、临床研究和应用的进展、生物医学材料和医用植入体的管理、教育以及伦理道德等各个方面, 展示了近4年来全球生物材料科学与工程研究和发展的最新成果和进展, 探讨进一步发展的方向. 大会汇集了来自全球从事生物材料研究、开发、检验评价、临床应用、生产、教育及经营管理的专家、学者和青年科技工作者. 国际生物材料科学与工程学会联合会主席、美国工程院院士 Nicholas Peppas, 国际生物材料科学与工程学会联合会“Fellow”院主席 Joachim Kohn, 英国皇家学会院士 William Bonfield, 国际组织工程学会理事长 David Williams, 欧洲生物材料学会主席 Luigi Ambrosio, 澳大利亚生物材料学会主席 Thilak Gunatillake, 美国科学院院士 Allan S Hoffman 和 James Anderson, 日本官房科技咨询委

员会委员 Teruo Aokano 等一批国际顶尖专家将莅临大会并作重要报告.

第九次世界生物材料大会学术工作已经进入整理和汇编阶段, 大会学术活动安排已经完成, 最终接受摘要总数 2823 篇, 确定大会报告 8 个, 专题 84 个, 一般专题 19 个; 安排口头报告 163 场, 包括核心报告 89 个、一般报告 940 个, 墙报 1786 个, 专题研讨会 3 个, 论坛 2 个, 为世界大会的成功举办奠定了学术基础. 大会将安排一场由国际组织工程学会理事长、*Biomaterials* 主编 David Williams 主持的有关目前生物材料科学与工程争论问题的公开讨论; 由国际组织工程与再生医学学会组织一场有关组织工程与再生医学的专题会议(TERMIS at 9th WBC Session), 由该领域 5 位顶级专家作报告.

除此之外, 大会将安排在 6 月 1 日, 由张兴栋院士组织一场关于组织诱导生物材料的专题研讨会; 6 月 3 日将新增一场特别报告, 由美国四院院士(科学院、工程院、医学院、自然科学与艺术院)钱煦教授主讲. 根据海外生物材料学者的要求, 大会将在 6 月 2 日举办海外华裔生物材料学者恳谈会, 届时会有超过百人的海外高层次人才参会.

第九次世界生物材料大会的相关信息请见大会网站 www.wbc2012.com.

(本刊讯)

表 S1 气相中各中间体及过渡态的优化几何构型, 电子能量(E)和零点振动能(ZPVE)

1. HW₁₂ ($E=-3824.5720$ au, $ZPVE=0.148255$)				74	1.894727	-0.943726	-2.798387
8	0.802007	1.708077	-0.617489	74	-0.006447	2.241517	-2.566571
8	-1.880459	-0.153570	-0.618412	74	-1.653824	3.168385	0.083624
8	0.010283	-0.007671	1.756868	74	1.611628	3.190024	0.093281
8	1.071893	-1.546776	-0.633299	74	-3.521921	-0.058564	-0.160684
74	3.129415	-1.725391	-0.054274	74	-1.870059	-0.963935	-2.802822
74	0.344213	-3.462981	-0.187512	74	-2.038354	-2.960589	-0.206056
74	1.293355	-1.710230	-2.756384	74	0.007621	-2.155912	2.833451
74	0.833021	2.000984	-2.739250	74	1.684706	0.782148	2.961888
74	-0.072359	3.573080	-0.022695	74	-1.703629	0.762874	2.953828
74	2.825867	2.033810	-0.169488	8	3.703947	-2.094052	0.136087
74	-3.175398	1.432991	-0.152318	8	3.610239	-0.311389	-2.074570
74	-2.151211	-0.253620	-2.736851	8	2.216882	-2.759278	-2.171941
74	-3.059406	-1.848206	-0.035019	8	-1.429593	3.461355	-1.782682
74	-0.788531	-1.799216	2.943073	8	1.394082	3.477765	-1.776998
74	1.957791	0.187536	2.945174	8	-0.026504	4.156606	0.537840
74	-1.136939	1.571924	2.959056	8	-3.600300	-0.354289	-2.084454
8	2.386450	-3.435278	0.240366	8	-3.679058	-2.137507	0.123469
8	3.080492	-1.940084	-2.019489	8	-2.175613	-2.785413	-2.178784
8	0.759620	-3.514485	-2.075848	8	1.348315	-1.058349	3.625998
8	0.138507	3.657174	-1.987494	8	-1.347028	-1.074175	3.621412
8	2.662693	2.436857	-2.052869	8	-0.013337	1.244001	3.786926
8	1.780718	3.782815	0.275170	8	2.599372	-4.621703	-0.164668
8	-3.444919	1.106900	-2.038026	8	5.258972	0.189621	0.089470
8	-4.165495	-0.350400	0.276701	8	2.466025	-1.197167	-4.446898
8	-3.238523	-1.689909	-1.998616	8	-2.766536	4.492609	0.428282
8	0.909214	-1.276832	3.720699	8	-0.010964	3.101797	-4.108781
8	-1.527060	-0.165037	3.731037	8	2.709402	4.526436	0.438725
8	0.654443	1.389773	3.733426	8	-2.436471	-1.223583	-4.452178
8	0.270325	-5.224339	0.034258	8	-5.263301	0.126050	0.074643
8	4.842502	-2.154223	0.122127	8	-2.544231	-4.652110	-0.172624
8	1.689052	-2.286552	-4.386362	8	2.767413	1.319382	4.238215
8	-0.557985	5.269149	0.171078	8	0.013866	-3.509374	3.954381
8	1.134856	2.644791	-4.363921	8	-2.796873	1.286662	4.226766
8	4.389529	2.845181	0.061255	8	2.906912	1.749597	-0.296123
8	-2.863460	-0.300239	-4.360677	8	1.298442	0.900375	-2.872659
8	-4.660093	2.377914	0.090551	8	1.303084	-2.750467	1.508187
8	-4.287172	-3.116618	0.149648	8	-2.928404	1.714208	-0.305734
8	3.225372	0.304496	4.172681	8	-2.900022	0.030901	1.674457
8	-1.310111	-2.962308	4.168692	8	-1.274861	-2.765428	1.503478
8	-1.873171	2.598899	4.196190	8	-1.298741	0.885910	-2.874141
8	3.307047	0.247201	-0.409509	8	2.894857	0.066041	1.685188
8	1.475570	0.161785	-2.951152	8	0.020881	-3.265054	-0.778361
8	0.087388	-2.885542	1.677697	8	-1.615237	2.277094	1.832310
8	-1.869285	2.745637	-0.384309	8	0.013731	-1.342068	-2.982353
8	-2.527883	1.356938	1.707962	8	1.582777	2.296180	1.838837
8	-2.278597	-1.821983	1.725513	1	0.000617	-0.099282	0.734101
8	-0.879089	1.225644	-2.937044	1	0.021163	-3.169241	-1.752590
8	2.720787	-1.080382	1.715835	3. TS1 ($E=-3825.5620$ au, $ZPVE=0.157275$)			
8	-1.446107	-2.988183	-0.412595	8	1.582338	-0.720631	-0.915538
8	-0.423700	2.876382	1.738966	8	0.186378	1.962060	0.111622
8	-0.622554	-1.343839	-2.950247	8	-0.046680	-0.634492	1.632554
8	2.457596	1.502629	1.694280	8	-1.597811	-0.466140	-0.885576
1	0.008043	-0.002266	0.770979	74	-1.907524	-2.620958	-1.219063
2. H[HW₁₂] ($E=-3825.5781$ au, $ZPVE=0.160919$)				74	-3.640791	-0.022253	-0.101821
8	-0.010905	1.908865	-0.505531	74	-1.943719	0.182800	-2.972182
8	-1.678440	-0.905557	-0.656443	74	1.765195	-0.087840	-2.897798
8	-0.001087	-0.149796	1.718170	74	3.555669	-0.283830	-0.163384
8	1.691826	-0.885097	-0.650312	74	1.821835	-2.854372	-1.177817
74	3.519922	-0.014083	-0.148098	74	1.845401	2.811760	0.992942
74	2.074954	-2.935818	-0.197974	74	0.162695	3.079692	-1.789190

74	-1.399735	2.992428	1.093845	8	3.769380	-0.882023	-1.520447
74	-1.740635	-0.100089	3.137906	8	-1.815537	1.154951	-3.501538
74	-0.148163	-2.878602	2.023298	8	-2.184656	3.107183	-1.586016
74	1.658121	-0.236444	3.082875	8	-3.768930	0.820783	-1.553027
8	-3.733544	-1.813475	-0.536114	8	1.201185	1.826588	3.344973
8	-2.291012	-1.749175	-2.901148	8	0.852167	3.641506	1.449612
8	-3.607808	0.486871	-2.030018	8	3.130543	2.203311	1.503073
8	3.619530	0.120960	-2.002238	8	-3.720371	-0.438639	3.757863
8	2.097095	-2.088731	-2.898548	8	0.936244	-3.520137	3.779040
8	3.515108	-2.234522	-0.493666	8	-2.967068	-4.396557	-0.116001
8	1.605492	3.801602	-0.688470	8	3.603004	0.798210	-3.731036
8	0.145042	3.796085	1.763280	8	0.508972	-3.722242	-3.597828
8	-1.165756	3.895654	-0.687403	8	4.365365	-2.950724	0.234901
8	-1.482567	-2.000382	3.173378	8	-3.605495	-0.944927	-3.695790
8	-0.039109	0.078908	4.023650	8	-0.511117	3.577106	-3.742634
8	1.202109	-2.144126	3.188132	8	-4.364934	2.955953	0.118005
8	-5.303320	0.483314	0.190168	8	3.722047	0.586943	3.735076
8	-2.656527	-4.166878	-1.597245	8	-0.935516	3.666753	3.639918
8	-2.524996	0.470652	-4.610381	8	2.967165	4.388531	-0.288336
8	5.280767	-0.228391	0.200745	8	1.671642	-2.643233	1.173047
8	2.475246	0.095070	-4.504218	8	-0.563941	-3.124406	-1.041105
8	2.313718	-4.508305	-1.545765	8	-1.344026	0.943536	2.931415
8	0.239808	4.282061	-3.073889	8	0.886161	1.234028	-2.926249
8	2.910830	4.017824	1.726921	8	0.563586	3.081609	-1.163913
8	-2.674017	4.112069	1.579123	8	-1.671849	2.688051	1.069436
8	-0.269568	-4.506113	2.679555	8	-0.887366	-1.348558	-2.876194
8	-2.817872	0.102168	4.510393	8	1.345435	-0.827227	2.967018
8	2.748949	-0.151914	4.460114	8	-3.162413	0.573474	1.137953
8	-0.124430	-2.951913	-1.608107	8	2.730450	1.668100	-1.159792
8	-0.061132	-0.301345	-3.298689	8	-2.729208	-1.711443	-1.092121
8	-3.027064	-0.311803	1.691798	8	3.163552	-0.529400	1.158708
8	3.040620	1.571344	0.254492	1	0.777406	0.487756	0.243135
8	1.651060	1.564082	2.463182	1	-0.774630	-0.479141	0.263372
8	-1.557556	1.701243	2.505964	5. $H[H_2W_{12}]$ ($E=-3826.5201$ au, $ZPVE=0.174644$)			
8	1.371859	1.713906	-2.453831	8	1.450261	-0.750779	-0.923100
8	-1.462813	-2.891543	0.626020	8	-0.164646	1.788764	-0.325006
8	-2.357316	1.545601	0.053060	8	0.408830	-0.342689	1.626391
8	2.826604	-0.588261	1.639997	8	-1.701834	-0.847103	-0.462397
8	-1.196390	1.861853	-2.507596	74	-1.786042	-2.988113	-0.287737
8	1.117805	-3.096539	0.631531	74	-3.552660	-0.386300	0.502741
1	0.046583	-0.315473	0.706938	74	-2.345267	-0.686879	-2.525128
1	-1.608989	0.756625	-0.356070	74	1.336826	-0.570094	-3.105428
4. H_2W_{12} ($E=-3825.6186$ au, $ZPVE=0.161716$)				74	3.493353	-0.053055	-0.700922
8	1.333860	-0.860998	-1.046405	74	1.887796	-2.887973	-0.864049
8	-1.333951	0.820926	-1.078459	74	1.710007	3.119027	0.103282
8	0.931574	1.178271	0.933755	74	-0.508152	2.581460	-2.408104
8	-0.928064	-1.142912	0.979848	74	-1.610920	3.186723	0.722192
74	0.376109	-2.415585	2.537514	74	-1.203414	0.469440	3.288576
74	-2.486757	-0.559219	2.508077	74	0.507823	-2.383668	2.560751
74	-2.022745	-2.939933	0.179752	74	2.165737	0.539531	2.735885
74	0.623834	-2.434598	-2.401560	8	-3.546517	-2.243693	0.517241
74	2.476645	0.258880	-2.483524	8	-2.499900	-2.570890	-2.053900
74	2.947242	-1.968265	-0.139628	8	-3.898022	-0.224058	-1.426429
74	-0.625399	2.338344	-2.495670	8	3.172268	-0.048652	-2.591278
74	-2.478928	-0.356891	-2.470856	8	1.827998	-2.444056	-2.727925
74	-2.944952	1.961237	-0.215220	8	3.608932	-1.988965	-0.653805
74	-0.375254	2.514678	2.442541	8	0.968778	3.578800	-1.623369
74	2.487160	0.657276	2.482622	8	0.058466	4.016184	0.843204
74	2.022702	2.944326	0.062572	8	-1.699333	3.556132	-1.184861
8	-1.200440	-1.692773	3.414355	8	-0.739207	-1.323849	3.673748
8	-0.853213	-3.582351	1.592359	8	0.555033	0.998657	3.772062
8	-3.130389	-2.141928	1.589223	8	1.931633	-1.281801	3.344618
8	1.814660	-1.292407	-3.454487	8	-5.206257	-0.061957	1.004279
8	2.184312	-3.166316	-1.462754	8	-2.387597	-4.634829	-0.222098

8	-3.198163	-0.780894	-4.055929	8	3.306747	2.405473	3.402245	
8	5.219805	0.262062	-0.738025	8	-1.468859	4.703654	1.667537	
8	1.663366	-0.666077	-4.824147	8	1.093420	-0.025206	-3.127093	
8	2.525313	-4.515505	-1.012552	8	-0.488738	-2.532993	-2.076567	
8	-0.780443	3.515818	-3.863427	8	3.129226	0.260644	1.516437	
8	2.820601	4.447026	0.328956	8	-3.370458	0.735381	0.589757	
8	-2.689775	4.435505	1.305035	8	-1.688362	1.927626	2.176414	
8	0.671253	-3.791310	3.590145	8	1.104608	0.597281	3.131824	
8	-2.088667	0.901806	4.726217	8	-2.513633	-2.244212	-0.454128	
8	3.396861	1.047617	3.872054	8	2.724185	1.221389	-1.519538	
8	-0.030979	-3.233328	-0.907903	8	1.421542	-1.645886	1.908813	
8	-0.519781	-0.989271	-3.053029	8	-1.891415	2.677681	-0.272571	
8	-2.615618	-0.123030	2.119835	8	-0.293976	-3.317807	0.346442	
8	2.804457	1.787312	-0.617624	8	0.532366	2.336313	-2.308258	
8	1.853826	2.177847	1.748377	1	0.663183	0.626401	0.063894	
8	-1.383897	2.106435	2.231522	1	-0.948398	-0.315617	0.317055	
8	0.740366	1.259437	-2.972845	1	1.032208	-1.346475	0.903187	
8	-0.983111	-2.834951	1.462966	7. H₃W₁₂ (E=-3826.5535 au, ZPVE=0.175093)				
8	-2.994090	1.705272	0.153936	8	1.597239	0.092912	-0.893529	
8	3.170731	0.009754	1.228092	8	-0.343929	1.481322	0.849480	
8	-1.817145	1.196000	-2.532613	8	-0.110165	-1.448410	0.925252	
8	1.582881	-2.815716	1.069126	8	-1.401158	-0.162324	-1.041657	
1	0.561832	-0.441746	0.645967	74	-1.523550	-1.881816	-2.555503	
1	-0.330524	0.827560	-0.239765	74	-3.500839	-0.317354	-0.397604	
1	-3.161234	1.830687	-0.802860	74	-1.811002	1.425472	-2.659654	
6. TS2 (E=-3826.5027 au, ZPVE=0.171138)				74	1.892434	1.788762	-2.397433	
8	-1.263818	0.164823	-1.361196	74	3.600862	0.305375	0.112075	
8	-1.039174	-0.656501	1.257650	74	2.193547	-1.597842	-2.295309	
8	0.762239	1.534407	0.431006	74	1.360788	2.068607	2.540280	
8	1.424039	-1.095609	-0.399415	74	-0.356520	3.568908	0.009591	
74	2.622079	-0.563833	-2.225528	74	-2.041857	1.779568	2.309098	
74	3.213576	-1.540405	0.870005	74	-1.725197	-1.947904	2.434922	
74	1.021688	-3.215814	-1.037806	74	0.256490	-3.556983	0.239670	
74	-2.119163	-1.587656	-2.246084	74	1.678156	-1.630829	2.674135	
74	-3.043990	1.393945	-1.223885	8	-3.272808	-1.711240	-1.737136	
74	-0.532000	1.080453	-3.299616	8	-1.879200	-0.278591	-3.568354	
74	-2.752235	0.328785	2.317784	8	-3.502239	1.013914	-1.825495	
74	-1.906987	-2.756788	1.262211	8	3.510104	1.609956	-1.299440	
74	0.169692	-1.036041	3.325645	8	2.406518	0.094988	-3.216884	
74	2.213082	1.855690	2.151902	8	3.750160	-1.086487	-1.212573	
74	1.854166	2.859820	-1.028204	8	0.914260	3.606083	1.480868	
74	-0.743399	3.214348	1.118648	8	-0.420228	2.204820	3.277898	
8	3.986501	-1.121478	-0.749444	8	-1.775463	3.461344	1.320489	
8	2.198584	-2.438828	-2.383533	8	-1.173511	-3.607572	1.557378	
8	2.537935	-3.259049	0.180081	8	-0.059884	-2.015193	3.418770	
8	-3.616323	-0.233062	-2.010965	8	1.497688	-3.279073	1.711459	
8	-1.483295	-0.541714	-3.758923	8	-5.241410	-0.452996	-0.221868	
8	-2.174098	1.968158	-2.891558	8	-1.932293	-3.050051	-3.792125	
8	-3.184956	-1.547641	2.139630	8	-2.396573	2.425699	-3.969788	
8	-1.462619	-0.216422	3.751890	8	5.274543	0.464589	0.598167	
8	-0.841679	-2.626092	2.865520	8	2.494361	2.893193	-3.610662	
8	2.868684	2.865116	0.656244	8	2.982691	-2.664219	-3.434107	
8	0.787056	3.124592	2.345740	8	-0.436643	5.276502	-0.372665	
8	0.536226	3.958216	-0.159413	8	2.300669	2.801053	3.811761	
8	4.500927	-2.196357	1.864491	8	-3.241786	2.346859	3.450512	
8	3.841816	-0.484534	-3.476443	8	0.460755	-5.278180	-0.013790	
8	1.092852	-4.881229	-1.572229	8	-2.815595	-2.631120	3.621693	
8	-4.498325	2.350929	-1.453090	8	2.719947	-2.110100	3.985798	
8	-3.105459	-2.691845	-3.190889	8	0.366923	-1.663116	-2.854874	
8	-0.306725	1.690616	-4.924119	8	0.093779	1.496911	-2.956703	
8	-2.732478	-4.275445	1.538031	8	-2.896795	-1.524751	0.984169	
8	-4.074699	0.843112	3.344311	8	2.705575	1.560161	1.286860	
8	0.815642	-1.574717	4.851325	8	1.380016	0.221120	3.037826	
8	2.773412	4.070014	-1.898461	8	-1.843998	-0.063258	2.819949	

8	1.113066	2.972264	-1.121608	1	-0.278359	0.964278	0.082982
8	-0.960940	-3.071375	-1.135389	1	0.806069	-3.470526	-1.213910
8	-3.107186	1.075129	0.889740	9. TS3 ($E=-3827.3295$ au, $ZPVE=0.183672$)			
8	2.926077	-0.994089	1.377692	8	-0.834487	1.302695	-0.813138
8	-1.456661	2.781689	-1.326810	8	-1.186397	-1.399313	0.163995
8	1.610601	-2.812149	-0.933809	8	0.601317	0.594533	1.375337
1	-0.575481	-0.951525	0.180029	8	1.484580	-0.632692	-0.705584
1	-0.674840	0.856094	0.139113	74	3.124972	1.057122	-1.337257
1	0.833207	-0.007508	-0.306943	74	3.089716	-1.998744	0.072033
8. H[H₃W₁₂] ($E=-3827.3563$ au, $ZPVE=0.187352$)							
8	-0.598206	1.570882	-0.620173	74	-1.484053	0.760762	-3.087238
8	-1.224442	-1.341273	-0.286566	74	-2.835939	2.196530	-0.295578
8	0.488965	0.172093	1.518909	74	0.125423	3.289441	-1.457701
8	1.665023	-0.505391	-0.632315	74	-3.196165	-1.225374	1.160797
74	3.366084	0.911211	-0.694190	74	-1.882091	-2.639299	-1.607869
74	2.825120	-2.267280	-0.077262	74	-0.457958	-3.198903	1.405529
74	1.719435	-0.925651	-2.896364	74	1.535591	-0.586130	3.171847
74	-1.002715	1.607401	-2.937475	74	1.773072	2.478678	1.799259
74	-2.540207	2.576650	-0.082081	74	-1.288157	1.396500	3.004133
74	0.650742	3.474213	-0.629621	8	4.086295	-0.546459	-0.498884
74	-3.408232	-1.015240	0.473759	8	2.825453	-0.072035	-2.836502
74	-1.830365	-1.983995	-2.359328	8	2.721606	-2.537343	-1.775174
74	-1.034577	-3.426259	0.586923	8	-2.937550	1.650188	-2.123060
74	1.006575	-1.458276	3.069751	8	-0.614790	2.495377	-3.041153
74	1.746348	1.767343	2.501433	8	-1.662748	3.662396	-0.844074
74	-1.547118	0.858581	3.078906	8	-3.406956	-2.290235	-0.433960
8	4.113054	-0.926487	-0.168308	8	-2.217287	-2.778166	1.949426
8	3.216295	0.234579	-2.490613	8	-1.219526	-3.850403	-0.281427
8	2.623990	-2.391999	-2.015585	8	2.377406	1.134488	3.089919
8	-2.478926	2.464867	-1.993981	8	-0.022538	0.277658	3.912334
8	0.040007	3.177767	-2.420145	8	0.171409	2.651321	2.858351
8	-1.176046	3.943672	-0.133931	8	4.242729	-3.246469	0.468349
8	-3.453864	-1.693135	-1.322958	8	4.545844	1.908040	-1.856067
8	-2.770722	-2.843961	0.988912	8	1.797272	-2.178863	-4.384820
8	-1.511061	-3.586590	-1.308933	8	-4.315113	3.097084	-0.112726
8	2.028991	0.086697	3.507160	8	-2.105069	0.770497	-4.706572
8	-0.553293	-0.634719	3.801750	8	0.584980	4.859997	-2.049442
8	0.031700	1.878709	3.413593	8	-2.614640	-3.731166	-2.748062
8	3.823042	-3.689719	0.112223	8	-4.751268	-1.471632	1.901486
8	4.936056	1.656988	-0.835729	8	-0.128548	-4.737042	2.141556
8	2.135532	-1.311108	-4.541472	8	2.712763	3.825602	2.381299
8	-3.949899	3.569943	0.159333	8	2.265398	-1.224810	4.615575
8	-1.387273	2.041770	-4.573621	8	-2.209994	2.045317	4.320787
8	1.323654	5.073629	-0.761646	8	1.752163	2.236312	-1.811742
8	-2.488298	-2.698113	-3.805546	8	0.178443	-0.105897	-3.271961
8	-5.075349	-1.182417	0.930392	8	2.710552	1.280610	1.805651
8	-1.098268	-5.109736	1.027970	8	-3.415855	0.402888	0.227558
8	2.697415	2.818032	3.515504	8	-2.286200	-0.132797	2.479304
8	1.463109	-2.506128	4.382226	8	0.353141	-2.030727	2.655111
8	-2.573517	1.294533	4.405951	8	-2.128232	-0.922162	-2.435208
8	2.198520	2.354401	-1.020622	8	2.904102	1.722381	0.453613
8	0.606273	0.620434	-3.135428	8	1.160218	-2.760633	0.315390
8	2.261625	-1.981108	1.698922	8	-2.090267	2.229921	1.473867
8	-3.323975	0.779126	-0.081893	8	-0.071105	-2.466228	-2.282204
8	-2.599868	-0.387831	2.098801	8	0.824942	3.282586	0.320864
8	-0.192882	-2.644494	2.050375	1	0.994523	0.105192	0.562780
8	-1.840855	-0.099418	-2.782346	1	-0.729442	-0.583370	-0.095818
8	2.997068	1.225009	1.181866	1	-0.324632	1.065485	0.002499
8	0.897638	-3.304514	-0.253850	1	0.959321	-1.773096	-0.209814
8	-2.049964	2.098832	1.719200	10. H₄W₁₂ ($E=-3827.3648$ au, $ZPVE=0.188645$)			
8	0.039139	-1.876564	-2.734309	8	-0.566374	0.454285	1.441867
8	1.072147	2.987723	1.180812	8	-1.294588	-0.783135	-0.998735
1	0.986048	-0.125064	0.652065	8	1.310672	-1.008925	0.363858
1	-0.394699	-0.832285	-0.262027	8	0.684935	1.371886	-0.703799

74	2.383255	2.678008	0.070629	8	-1.085530	4.562620	-2.448329
74	1.904651	0.947911	-2.885463	8	-2.816034	-1.464470	4.237418
74	-0.476964	3.118172	-1.695374	8	-3.758391	3.391800	1.626379
74	-2.500173	2.240868	1.316622	8	0.978382	2.594271	4.511929
74	-1.889482	-0.753864	2.949388	8	-4.472956	0.936199	-2.666219
74	0.443886	1.709610	3.113244	8	-3.576331	-3.905578	-0.036433
74	-2.507160	-2.553303	-0.277562	8	-0.561934	-2.575867	-4.538704
74	-3.026922	0.369999	-1.880209	8	4.501111	-0.554967	2.742423
74	-0.640688	-1.771374	-3.001551	8	3.643917	-3.288176	-2.031581
74	2.554646	-2.285395	-1.119367	8	0.650836	-4.623419	2.487691
74	3.063159	-0.588783	1.762767	8	1.362918	2.647016	1.679736
74	0.673689	-3.118362	1.628764	8	-1.424701	3.094154	-0.008438
8	2.909735	2.080428	-1.699924	8	2.666760	-0.588671	-2.036823
8	1.091674	3.839061	-0.799139	8	-2.621676	-1.625700	1.391977
8	0.693986	2.447056	-3.059009	8	-0.831620	-3.223828	0.487074
8	-2.941868	0.796340	2.518124	8	0.901388	-2.448148	-2.114628
8	-1.156053	2.684923	2.621457	8	-3.165123	1.192902	-0.123197
8	-0.725528	0.418634	3.965317	8	3.166218	1.034676	0.772886
8	-3.709545	-1.305037	-1.122592	8	0.458608	-0.216079	-3.311281
8	-1.792640	-2.978936	-2.031189	8	-0.442743	-1.998203	2.721155
8	-2.226280	-0.660856	-3.284941	8	-1.795140	1.809076	-2.200532
8	3.740231	-1.628912	0.254966	8	1.810668	0.401783	2.877346
8	1.845639	-3.540600	0.147783	1	1.151718	-0.227342	-0.227062
8	2.213653	-2.218179	2.377960	1	-0.856404	-0.317177	-0.269031
8	2.801696	1.049177	-4.364709	1	0.129096	-0.234053	1.243909
8	3.632814	3.839818	0.415886	1	0.109060	1.193202	0.088269