

中心质子化对 Keggin 型 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1~4) 结构性能影响的 DFT 研究: 笼内约束氢键的电子结构(I)

王金月^{①*}, 罗华锋^①, 吴同^①, 王健^①, 王藩侯^①, 胡常伟^②, 熊燕^③

① 四川省高校计算物理重点实验室, 应用化学研究所, 宜宾学院, 宜宾 644007;

② 绿色化学与技术教育部重点实验室, 四川大学化学学院, 成都 610064;

③ 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

* 联系人, E-mail: jywang@163.com

2013-11-03 收稿, 2013-12-05 接受, 2014-02-11 网络版发表

四川省教育厅重点实验室专项(2006ZD051)、宜宾学院重点项目(2009z06)、宜宾学院博士科研资助项目(2006B03)和国家自然科学基金(20072024)、中央高校基本科研业务费专项资金(CDJZR11220005, CQDXWL-2013-Z012)和重庆市科委项目(cstc2013jcyjA10037)资助

摘要 在前期理论研究的基础上, 进一步采用密度泛函理论(DFT)中的 O3LYP 方法, 研究了具有不同数目的中心质子对 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1~4) 的几何结构和电子结构的影响. 在 LanL2DZ 基组水平下, 优化得到了各物种的稳定构型, 并对优化好的构型作了 NBO 计算分析. 研究发现, Keggin 金属氧笼内质子的进入, 对标题化合物的中心结构产生了较大影响, 这些中心质子不仅被 Keggin 的金属氧笼“包含”, 而且与 Keggin 的 4 个中心氧之间构成了不同类型的四面体结构, 同时还形成了强弱和取向不同的“笼内氢键”, 这些氢键受到 Keggin 金属氧笼(直径约 7 Å)的“束缚”而成为“笼内约束氢键”. 基于键价(BV)模型, 对这些特殊的分子内氢键进行了系统分析, 首次提出了 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} 的中心质子数具有“饱和性”, 并推测了标题化合物金属氧笼内质子的饱和度为 6. 这就从理论上科学回答了该类化合物金属氧笼中心到底能够容纳多少质子的困惑问题.

关键词

α -Keggin 型
偏钨酸
中心质子化
笼内氢键
质子饱和性
键价模型
密度泛函理论

Keggin 型偏钨酸 α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻(H₂W₁₂) 被发现以来, 因为其与氨结合形成的胺盐(NH₄)₆[H₂W₁₂O₄₀] (AMT) 具有特殊的化学结构和优良的氧化还原催化活性, 被广泛应用于钨基催化材料和化学电池中的质子交换膜(PEM)的填充材料^[1-3]. 而目前研究显示^[4-7], H₂W₁₂ 也具有 α -Keggin 的结构, 但与 α -[PW₁₂O₄₀]³⁻, α -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ 等大多数单原子中心的 Keggin 型杂多阴离子不同, H₂W₁₂ 中心的 2 个质子替换了中心的单原子“角色”, 被围于 Keggin 的金属氧笼 {W₁₂O₃₆} 内. 同时, 这 2 个质子与笼腔外游离的酸性质子不同, 一是 2 个质子由于受到金属氧笼

{W₁₂O₃₆} 的保护, 不能自由的游离; 二是普遍认为, 在溶液中, 中心的 2 个质子并没有进一步发生质子化的倾向. 因而, 这 2 个质子也就不具有游离质子的酸性行为. 通过核磁技术手段, 可以检测出 H₂W₁₂ 中心存在 2 个质子, 但具体这 2 个质子与位于笼腔中心的 4 个 O 原子如何键合, 没有确切和统一的认识^[1-7]. 而且, 与单原子中心的 Keggin 型杂多阴离子相比, H₂W₁₂ 中心的 4 个 O 原子的行为, 成键状态如何更无统一说法.

最近, Sprangers 等人^[8]进一步研究了 Keggin 型 H₂W₁₂ 笼腔内的中心质子化问题, 发现 H₂W₁₂ 笼腔内

引用格式: 王金月, 罗华锋, 吴同, 等. 中心质子化对 Keggin 型 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1~4) 结构性能影响的 DFT 研究: 笼内约束氢键的电子结构(I). 科学通报, 2014, 59: 895-904

Wang J Y, Luo H F, Wu T, et al. Effects of central protonation on relationships of structures and properties of the Keggin-type α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1~4): The electronic structures with constraint hydrogen bonds in the cage (I) (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 895-904, doi: 10.1360/972013-1205

的质子可与笼腔外的质子互相转移交换,进而形成了中心质子数为3的 α -[H₃W₁₂O₄₀]⁵⁻(H₃W₁₂)^[9,10]物种.单质子中心物种[H₁W₁₂O₄₀]⁷⁻(H₁W₁₂)^[11-13]以及中心质子数为4的偏钨酸物种 α -[H₄W₁₂O₄₀]⁴⁻(H₄W₁₂)^[14,15]也有文献报道.但除了H₂W₁₂,其他3种偏钨酸物种都没有得到普遍的认可和广泛的研究.

研究显示,作为PEM的钨基电子催化材料,AMT具有优良的氧化还原性能,根源在于构成该化合物的阴离子结构H₂W₁₂上.如,AMT的引入,不仅增大了电极表面的活性位,比单纯添加金属Pt的位密度更大,从而导电性提高.而且,H₂W₁₂在pH 3的环境下还可以稳定存在,因而掺杂有AMT的PEM比较耐酸.另外,由于构成H₂W₁₂金属氧笼{W₁₂O₃₆}的12个W和36个不同类型的氧环境,使得H₂W₁₂显示出突出的兼具多电子和多质子转移性能,伴随着Keggin质子化和几何结构的变化,AMT具有接纳2-,6-,12-,18-,24-,乃至多达32个电子的还原能力^[2,16-20].这些优势使得AMT在燃料电池的开发上具有很强的潜在应用价值^[1-3,21-23].由于质子和质子化在化学和生化的质子传递、电荷转移、催化氧化以及酸碱等反应中起着至关重要的作用,因此研究Keggin型 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}(x=1~4)的电子结构及其与性能之间的关系,不仅可以认识该类化合物的特殊化学结构,阐明该类化合物所具有的化学性能,还可以阐释其在反应中的作用和变化,为进一步开发利用该类化合物奠定基础.

众所周知,氢键X-H...Y是由H作为“黏胶”,将C, N, O, F等电负性不同(或相同)的原子X和Y“黏结”起来构成的一种特殊的分子间(内)作用力.X与Y之间的距离X...Y称为氢键的键长.构成氢键的2个键X-H与H...Y,从化学本质上来看是相同的,只是强弱和长短不同.X-H键较短,也较强,常被称为质子供体(电子受体),相对较弱和较长的H...Y键,称为质子受体(电子供体).由于质子受体一方的强度决定了氢键中X与Y之间作用力的大小,因而氢键的强弱也往往通过X与Y之间的距离长短来进行衡量.Jeffrey^[24]对氢键进行了归纳总结,将氢键广义地划分为强、中和弱3类,强氢键的键长为2.2~2.5 Å,中等强度的为2.5~3.2 Å,弱氢键介于3.2~4.0 Å.而Brown^[25-28]基于键价模型,系统研究了晶体结构中的数据,确定了键长 r 和键价 s 经验关系式^[29]中的半经验常数 r_0 和 B 的取值^[30,31]:

$$s=\exp[(r_0-r)/B]. \quad (1)$$

并且,Brown提出了该模型中的键价和(BVS)规则,即,每个原子所连各键的键价之和等于该原子的原子价或氧化态.对于两配位的氢键X-H...Y来说,X-H键和H...Y键的键价之和BVS应为1 uv(unit valence,单位价), $s(X-H)+s(H...Y)=1$.对于X和Y均为O的这种情况,还绘制了氢键的键价与键长之间的关系图,并提出以O...O之间的距离2.7 Å为界,将氢键O-H...O分为2类,距离介于2.4~2.7 Å间的为强氢键,而弱氢键中,O...O之间的距离为2.7~3.1 Å,并比较了2种类型氢键的几何结构以及成因.比较二者的划分标准,显然Jeffrey提出的氢键标准要比Brown的要宽泛得多.虽然还有其他的一些数学经验式来表示键长和键价之间的数量关系^[32,33],但Brown的BVS规则及其经验参数在晶体和分子结构的确定中得到了广泛的认可和使用^[34-38].

前期的研究工作对Keggin型 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}(x=1~4)的中心质子通过笼腔进行内外转移的机理作了理论研究^[39],找到了质子传递的路径和过渡态,不仅阐明了质子可以通过Keggin的金属氧笼上的O与笼外的游离质子或水进行质子交换,而且从理论上确证了具有争议的单质子中心和中心质子数为3和4的偏钨酸物种的存在.本文在此基础上,进一步探讨偏钨酸物种 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}(x=1~4)中形成的一种特殊的分子笼内氢键,以期阐明不同数目的中心质子对其电子结构产生的影响.

1 计算模型及方法

以Keggin型H₂W₁₂为例,将标题化合物 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}(x=1~4)的结构示意于图1中.与大多数 α -Keggin型杂多阴离子(如 α -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻)由外围金属氧笼{W₁₂O₃₆}包围呈四面体构型(SiO₄⁴⁻)的单中心结构略有不同,H₂W₁₂的金属氧笼{W₁₂O₃₆}中心包围的是2个质子与4个中心氧(O_i)组成的中心阴离子[H₂O₄]⁶⁻.Keggin的金属笼腔{W₁₂O₃₆}由12个八面体单元WO₆围绕成的4个三金属簇{W₃O₁₃}通过共顶点桥氧(O_c)联结而成,而每个三金属簇{W₃O₁₃}则由3个八面体单元以共边桥氧(O_e)联成.另外,图1中还有1种端氧(O_t)只与1个W相联,并伸向金属氧笼外.

理论计算采用密度泛函理论(DFT)中的杂化泛函方法B3LYP以及O3LYP^[40,41],由于泛函O3LYP采用了优化的交换泛函OPTX代替了B3LYP中的B88,

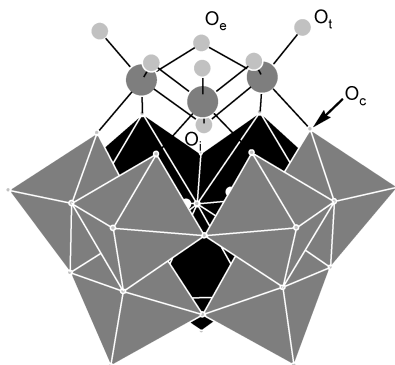


图1 Keggin型 α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻的球棍-多面体结构示意图
围成金属氧笼的4个三金属簇{W₃O₁₃}中的3个用多面体表示,另1个用球棍表示.中心的2个H原子为白色,球棍模式中的浅灰色为O原子,深灰色为W原子

而且相关泛函 VWN 也换成了更优的 VWN5,因而,在多酸体系的理论研究中给出了比较令人满意的结果^[42-44].但 O3LYP 与常用的 B3LYP 泛函究竟对本文研究的体系效果如何,本文将这 2 种泛函对 H₂W₁₂进行了比较、优化.计算中对 W 和 O 原子分别采用 LanL2MB 和 LanL2DZ 2 种基组,并对 W 原子使用了赝势^[45,46].由于计算体系研究的是有关质子的键合,对 H 原子分别增加了一组 p 极化和 s 弥散函数^[47].计算是在 Gaussian 03 程序包^[48]中完成的.计算结果与实验报道的结果列于表 1 中.

由表 1 不难发现,与实验报道的结构数据相比较,无论是使用 LanL2MB 基组还是 LanL2DZ 基组,采用 O3LYP 泛函方法得到的计算结果均要优于常用的 B3LYP 方法.以文献[49]报道的 H₂W₁₂的季胺盐 [(CH₃)₄N]₆[H₂W₁₂O₄₀] 结构数据为参照, B3LYP/LanL2MB 的优化计算得到的平均偏差为 2.37%,而

在同样水平下,泛函 O3LYP 的计算结果却为 2.15%,要略小于前者.同样,以文献[50]报道 H₂W₁₂的 2 个结构参数为对照,2 种泛函方法的平均偏差分别为 1.80%和 1.74%(1.53%和 1.47%),也显示出 O3LYP 的优化结果要好于 B3LYP.当基组增大为 LanL2DZ 后, B3LYP 优化得到的结果与实验比较,分别为 2.02%, 1.46%和 1.02%,而 O3LYP 优化给出的结果却较小,分别为 1.79%, 1.26%和 0.96%.由以上比较可看出,在 O3LYP/LanL2DZ 计算方法水平下得到的结构数据,是这几种方法和水平下最优的.这也进一步反映了我们前期对标题化合物的中心质子内外转移机理研究时采用方法水平的合理性^[39].

为此,本文的计算研究同样选用 O3LYP 泛函方法,并使用 LanL2DZ 赝势基组.对所有涉及到的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.另外,还对优化好的各结构进行了 NBO 计算分析^[51].

2 结果与讨论

计算得到 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}(x=1~4)各物种的 NBO 电荷、三金属簇{W₃O₁₃}中 W 与中心 O 间距离数据列于表 2 中,图 2 是各物种中心[H_xO₄]^{(8-x)-}的键合情况图.

根据 Brown 的键价模型和经验参数^[31](http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/i_d_brown/bond_valence_param/),对于 O-H 键的情况,式(1)中不同的键长 r ,半经验参数 r_0 和 B 的取值也不同,当 $r < 1.05$ Å 时, $r_0 = 0.907$, $B = 0.28$; $1.05 < r < 1.70$ Å 时, $r_0 = 0.569$, $B = 0.94$; $r > 1.70$ Å 时, $r_0 = 0.990$, $B = 0.59$.由此,根据优

表1 O3LYP 与 B3LYP 泛函方法对 α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻结构的优化参数与实验结果比较

实验结果/DFT 方法	键长(Å)				键角(°)		平均偏差(%)			
	O _t -W	O _e -W	O _c -W	O _t -W	W-O _e -W	W-O _c -W				
[(CH ₃) ₄ N] ₆ [H ₂ W ₁₂ O ₄₀] ^{a)}	2.22	1.96	1.91	1.71	116.3	145.3				
[Hdmpy] ₄ H ₂ [H ₂ W ₁₂ O ₄₀] ^{b)}	2.21	1.91	1.91	1.73	117.7	149.6				
[Hpy] ₄ H ₂ [H ₂ W ₁₂ O ₄₀] ^{c)}	2.25	1.94	1.92	1.70	117.7	150.4				
B3LYP	LanL2MB	2.29	1.94	1.92	1.75	121.8	148.9	2.37 ^{d)}	1.80 ^{e)}	1.53 ^{f)}
	LanL2DZ	2.25	1.95	1.93	1.76	118.2	152.1	2.02 ^{d)}	1.46 ^{e)}	1.02 ^{f)}
O3LYP	LanL2MB	2.29	1.94	1.92	1.74	121.5	148.2	2.15 ^{d)}	1.74 ^{e)}	1.47 ^{f)}
	LanL2DZ	2.24	1.95	1.92	1.76	117.6	152.2	1.79 ^{d)}	1.26 ^{e)}	0.96 ^{f)}

a) 数据来源于文献[49]; b), c) 数据均来源于文献[50], dmpy=2,6-二甲基吡啶, py=吡啶; d) 计算结果与结构 a 相比较; e) 计算结果与结构 b 相比较; f) 计算结果与结构 c 相比较

表2 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}(x=1~4)的NBO电荷、中心O_i与其{W₃O₁₃}簇内W的平均距离d(Å)

Keggin 物种	H ₁ W ₁₂	H ₂ W ₁₂	H ₃ W ₁₂ ^{a)}	H ₄ W ₁₂
中心阴离子	[(OH) ₁ O ₃] ⁷⁻	[(OH) ₂ O ₂] ⁶⁻	[(OH) ₃ O ₁] ⁵⁻	[(OH) ₄] ⁴⁻
H _x O ₄ 的电荷	-3.55	-3.25	-2.91/-2.32	-2.43
{W ₁₂ O ₃₆ }上离域电荷 ^{b)}	-3.45 (49.3)	-2.75 (45.8)	-2.09 (41.8) -2.68(53.6)	-1.57 (39.2)
d(O _{i1} ...W3) ^{c)}	2.292 (2.12)	2.303 (2.13)	2.271 (2.13) 2.252/2.380 (1.67/1.70)	2.433 (2.14)
d(O _{i2} ...W3) ^{c)}	2.128 (2.09)	2.303 (2.13)	2.327 (2.13)	2.284 (2.14)
d(O _{i3} ...W3) ^{c)}	2.128 (2.09)	2.168 (2.09)	2.341 (2.13)	2.380 (2.13)
d(O _{i4} ...W3) ^{c)}	2.128 (2.09)	2.167 (2.09)	2.267 (2.11) 2.302 (1.65)	2.378 (2.14)
O _i ...W3 均值	2.17	2.24	2.30	2.37

a) 斜体数值是 H₃W₁₂ 的一种异构体 H₃W₁₂-2 的数据, 文中有详述; b) 括号中的值为离域电荷占阴离子所带电荷百分比(%); c) 括号中的值为分布于 W 上的平均电荷数

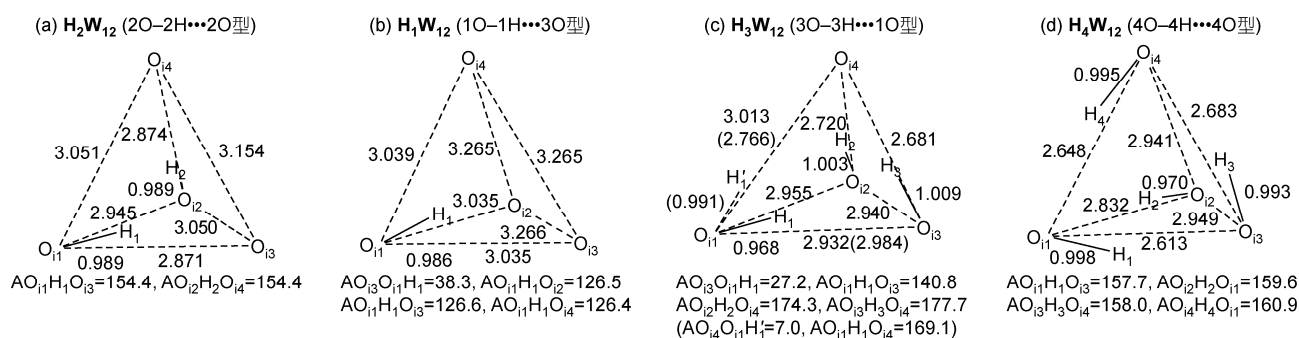


图2 Keggin型 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}(x=1~4)中心质子与中心氧的键合情况

为清楚起见, 图中省略了外围的金属氧笼{W₁₂O₃₆}. 图中正体数字是 O_i-H 的键长, 斜体数字标注的是 2 中心氧之间的距离, 单位均为 Å. (c) 图中括号内数字为 H₃W₁₂ 的异构体 H₃W₁₂-2 的参数, 详见文中阐述

化后所得各物种的结构参数, 将计算所得的标题化合物中心形成的氢键键长及键价数据列于表 3 中.

2.1 α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻的电子结构

就较为常见、研究最多的偏钨酸 H₂W₁₂ 的结构来看, 前期的计算研究结果显示^[39], 处于金属氧笼 {W₁₂O₃₆} 中心的 2 个质子分别与 4 个中心氧中的 2 个形成了 O_i-H 共价键, O_i-H 键的键长在当前计算水平下为 0.989 Å, 分别与另外 2 个临近的中心 O_i 的距离为 1.947 和 1.950 Å. 2 个中心质子不是被中心的 4 个 O 原子所“分享”, 而是定位于其中的 2 个中心 O_i 上. 同时, 对几何结构的畸变和笼状包合物模型进行了简单分析.

除此之外, 由图 2(a)和表 2 还可以看出, 在该笼状模型中, H₁...O₁₃ 和 H₂...O₁₄ 的距离分别对应上面提到的 1.947 和 1.950 Å. O₁₁...O₁₃ 以及 O₁₂...O₁₄ 之间的距离分别为 2.871 和 2.874 Å. 根据引言中介绍的氢

键标准, 这些数据非常明显地表明, 这 2 个中心质子在 H₂W₁₂ 中心形成了氢键 O₁₁-H₁...O₁₃ 和 O₁₂-H₂...O₁₄, 其键长达到了 2.87 Å, 键角为 154.4°, 说明这 2 个氢键发生了弯曲. 从广义角度来看, 这 2 个氢键可以说是中等强度, 而从 Brown 的狭义标准上来看是弱键.

由表 3 的数据还可看出, H₂W₁₂ 中氢键的强键部分 O-H 的长度为 0.989 Å, 其键价为 0.75 uv; 而弱键部分 H...O 的为 1.95 Å, 键价为 0.23 uv, 两者的键价之和为 0.98 uv. 而对于 1 个两配位的正常线性氢键 O-H...O, 强键 O-H 的键长为 0.97 Å, 分得键价为 0.8 uv, 而弱键 H...O 的键长为 1.90 Å, 键价为 0.2 uv, 氢键的键长为 2.87 Å^[28]. 两者比较而言, H₂W₁₂ 中形成的这 2 个氢键与正常氢键非常接近, 但键长却有所增长, 键角也发生了弯曲, 与线性氢键的 180° 相差了 5.6°, 键价和也略小于 1. 因此比正常氢键略弱, 是 2 个中等偏弱的氢键. 这反映了笼内氢键与其他类似氢键的差别.

表3 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}(x=1~4)的中心 O_i-H 与 H \cdots O_i 键长 $r(\text{\AA})$, 键价 $s(\text{uv})$ 及二者的键价之和 BVS(uv)

物种	H ₂ W ₁₂			H ₃ W ₁₂ ^{a)}			H ₄ W ₁₂			
	O ₁₁ -H ₁	O ₁₁ -H ₁	O ₁₂ -H ₂	O ₁₁ -H ₁	O ₁₂ -H ₂	O ₁₃ -H ₃	O ₁₁ -H ₁	O ₁₂ -H ₂	O ₁₃ -H ₃	O ₁₄ -H ₄
O _i -H 键	O ₁₁ -H ₁	O ₁₁ -H ₁	O ₁₂ -H ₂	O ₁₁ -H ₁	O ₁₂ -H ₂	O ₁₃ -H ₃	O ₁₁ -H ₁	O ₁₂ -H ₂	O ₁₃ -H ₃	O ₁₄ -H ₄
$r(\text{O}_i\text{-H})$	0.986	0.989	0.989	0.968(0.991)	1.003(0.991)	1.009(0.991)	0.998	0.970	0.993	0.995
$s(\text{O}_i\text{-H})$	0.75	0.75	0.75	0.80(0.74)	0.71(0.74)	0.69(0.74)	0.72	0.80	0.74	0.73
H \cdots O _i 键	H ₁ \cdots O ₁₃	H ₁ \cdots O ₁₃	H ₂ \cdots O ₁₄	H ₁ \cdots O ₁₃	H ₂ \cdots O ₁₄	H ₃ \cdots O ₁₄	H ₁ \cdots O ₁₃	H ₂ \cdots O ₁₁	H ₃ \cdots O ₁₄	H ₄ \cdots O ₁₁
$r(\text{H}\cdots\text{O}_i)$	2.345	1.947	1.950	2.118 ^{c)} (1.786)	1.720(1.786)	1.672(1.786)	1.665	1.899	1.733	1.684
$s(\text{H}\cdots\text{O}_i)$	0.10	0.23	0.23	0.19(0.26)	0.29(0.26)	0.31(0.26)	0.31	0.24	0.29	0.31
BVS	1.05 ^{b)}	0.98	0.98	1.16 ^{d)} (1.00)	1.00 (1.00)	1.00 (1.00)	1.03	1.04	1.03	1.04

a) 括号内数值是 H₃W₁₂ 的异构体 H₃W₁₂-2 相关数据, 详见文中阐述; b) BVS= $s(\text{O}_{11}\text{-H}_1)+s(\text{H}_1\cdots\text{O}_{13})+s(\text{H}_1\cdots\text{O}_{12})+s(\text{H}_1\cdots\text{O}_{14})=s(\text{O}_{11}\text{-H}_1)+3s(\text{H}_1\cdots\text{O}_{13})$; c) H₁ \cdots O₁₂ 的键长为 2.223 Å, 键价为 0.17 uv; d) BVS= $s(\text{O}_{11}\text{-H}_1)+s(\text{H}_1\cdots\text{O}_{13})+s(\text{H}_1\cdots\text{O}_{12})$

氢键 X-H \cdots Y 的键长和相对强弱往往由质子受体一方 H \cdots Y 来决定, 那么, H₂W₁₂ 中心的 2 个质子在其笼腔内形成的氢键的构型也可根据 H_{1/2} \cdots O_{13/4} 来分析. 由图 2(a)可见, H₂W₁₂ 的中心结构可以概括为“2-2”四面体构型, 其突出的特点是, 2 个质子和 2 个中心氧形成了“一对一”相配对的模式, 即, 2 个质子 H₁ 和 H₂ 不仅分别与 2 个 O₁₁ 和 O₁₂ 形成了共价键, 该共价键 O_{11/2}-H_{1/2} 构成了氢键中的强键部分, 还分别与另外的 2 个中心 O₁₃ 和 O₁₄ 构成了氢键的弱键部分 (H_{1/2} \cdots O_{13/4}). 故该类氢键可记为 O_{11/2}-H_{1/2} \cdots O_{13/4}. 因而, H₂W₁₂ 的中心阴离子 [H₂O₄]⁶⁻ 可表示为 [(OH)₂O₂]⁶⁻. 由此不难看出, 虽然位于 H₂W₁₂ 金属氧笼 {W₁₂O₃₆} 中心的这 2 个质子与常见的诸如 α -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ 等 Keggin 型单中心 Si 不同, 但仍可适用 Day 等人^[52] 的多金属氧酸盐的笼状包合物模型, 即, H₂W₁₂ 可看作是由刚性的金属氧笼 {W₁₂O₃₆} “包含”了 1 个中心阴离子基团 [(OH)₂O₂]⁶⁻, 因而可表示为 {[(OH)₂O₂]⁶⁻@W₁₂O₃₆} 或 [(OH)₂O₂]⁶⁻ \subset W₁₂O₃₆.

同时, 与 α -[SiW₁₂O₄₀]³⁻ 等单原子中心杂多阴离子具有完整的 T_d 对称性. 不同的是, H₂W₁₂ 的金属氧笼 {W₁₂O₃₆} 的 12 个 W 由于与不同的中心氧键合而不再完全等同, T_d 对称性被打破, 结构发生了畸变. 由表 2 中的 $d(\text{O}_i\cdots\text{W}_3)$ 数据可发现, 与 2 个质子形成共价键的 O₁₁ 和 O₁₂, 在自身所处的三金属簇 {W₃O₁₃} 中, 距离 3 个 W 的平均距离为 2.303 Å; 而相距 2 个质子较远的 O₁₃ 和 O₁₄ 却分别向各自所在的三金属簇 {W₃O₁₃} 内偏移, O_{13/4} \cdots W 距离为 2.168 Å, 比前者缩短了 0.135 Å. 中心氧向外围的金属氧笼偏移, 导致中心阴离子 [(OH)₂O₂]⁶⁻ 上的电子向金属氧笼上进行转移(离域). O_{13/4} 与外围的金属簇中的 W 距离较近, 离域的电子较多, W 上所带的正电荷较少, 分别为

2.09 e; 而距离 O_{11/2} 较远的三金属簇中 W 上正电荷较多, 为 2.13 e. 由表 2 中的数据可见, 中心 [(OH)₂O₂]⁶⁻ 上的 NBO 电荷分布为 -3.25 e, 金属氧笼 {W₁₂O₃₆} 上被离域的电荷载 -2.75 e, 离域电荷占到了阴离子所带电荷的 45.8%.

Tytko 等人^[53] 在采用键价模型对含 W 的同多阴离子的结构分析中, 讨论了偏钨酸 H₂W₁₂ 的电子结构, 但也只是简单提及中心质子与中心氧之间可能会形成氢键, 而没有加以具体的说明和讨论, 更没有后续的相关研究报道.

H₂W₁₂ 的 2 个中心质子与 4 个中心氧构成的“2-2”中心四面体构型接近 C₂ 对称性, 形成的这 2 个金属氧笼内的约束氢键 O_{11/2}-H_{1/2} \cdots O_{13/4}, 从 NMR 谱图上无法加以区别, 故检测中显示为单峰^[6].

2.2 α -[HW₁₂O₄₀]⁷⁻和 α -[H₃W₁₂O₄₀]⁵⁻的电子结构

两者的金属氧笼 {W₁₂O₃₆} 包含的四面体中心分别为 [(OH)₁O₃]⁷⁻ 和 [(OH)₃O₁]⁵⁻, 由前对 H₂W₁₂ 中心结构的分析, 这 2 个物种的结构可分别概括为 1 个中心质子和 3 个中心氧以及 3 个中心质子和 1 个中心氧的“1-3”和“3-1”氢键构型.

首先看中心四面体为“1-3”构型的 α -[HW₁₂O₄₀]⁷⁻. 由图 2(b)可见, H₁W₁₂ 结构中的这 1 个中心质子 H₁ 与笼中的 1 个中心氧 O₁₁ 键合, 其长度为 0.986 Å, 与 H₂W₁₂ 中的相当, 其键价相同, 为 0.75 uv. 但由表 3 的数据可看出, H₁W₁₂ 中的该质子与其他 3 个中心氧 O_{12/3/4} 的距离与 H₂W₁₂ 中的 (1.95 Å) 相比拉长了 0.395 Å, 达到了 2.345 Å, 键价减小到了 0.10 uv. O₁₁ 与其他 3 个中心氧的距离约为 3.04 Å, 与 H₂W₁₂ 中的 (3.05 Å) 相当, 但这 3 个中心氧 O_{12/3/4} 两两之间, 由于 O_i 上孤对电子的相互排斥强于 H₂W₁₂ 中的 2 个中心氧, 其距

离相比也随之拉长到了 3.27 Å (H_2W_{12} 中为 3.15 Å). $\text{O}_{i1}-\text{H}_1\cdots\text{O}_{i2/3/4}$ 的键角平均为 126.5° , 比 H_2W_{12} 中的 (154.4°) 还要小, 显得更为弯曲.

这些数据显示出 H_1W_{12} 结构中的质子 H_1 与中心 O_{i1} 键合的同时, 与其他 3 个中心氧之间几乎形成了呈 C_{3v} 对称性的四面体构型; 而且, 从形成氢键的角度来看, 由于 $\text{O}_{i1}-\text{H}_1\cdots\text{O}_{i2/3/4}$ 的中心 H_1 发生了较大的弯曲, 该质子与这 3 个中心氧之间形成的氢键也最弱^[28], 同时, 表现出该质子的配位由 H_2W_{12} 中接近线性的两配位变成该“1-3”构型中的四配位, 其键价之和也因此大于 1, 为 1.05 uv (见表 3).

从结构畸变来看, 也是由于 H_1W_{12} 中的这 1 个质子形成的氢键 $\text{O}_{i1}-\text{H}_1\cdots\text{O}_{i2/3/4}$ 较弱, 对 $\text{O}_{i2/3/4}$ 的“黏合”作用不强, 与 H_2W_{12} 中的相比, 使得 $\text{O}_{i2/3/4}$ 更加向外围的金属氧笼偏移, 由前者的 2.17 Å 缩短到了约 2.13 Å. 同时, 由于比 H_2W_{12} 增多了 1 个未键合的中心氧, 进而导致中心 $[(\text{OH})_3\text{O}_3]^{7-}$ 上电子向外围氧笼转移或离域得更多. 由表 2 数据, H_1W_{12} 的中心向金属氧笼上离域电荷达到了 $-3.45 e$, 离域率几乎达到了一半, 为 49.3%.

再看中心四面体为“3-1”构型的 $\alpha\text{-}[\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$. 不管是与“1-3”构型的 H_1W_{12} 相比, 还是与“2-2”构型的 H_2W_{12} 比较, 中心质子数增加后, 由于受到金属氧笼(直径约为 7.0 Å)的约束, 其中心结构不仅变得复杂, 而且形成的氢键也较为复杂, 大致可分两类, 如图 2(c)所示, H_1 为一类, H_2 和 H_3 为一类. 先从键长上来比较, $\text{O}_{i1}-\text{H}_1$ 的长度为 0.968 Å, 比 H_1W_{12} 和 H_2W_{12} 中的均有所减短, 而另外的 2 个均有所增长, $\text{O}_{i2}-\text{H}_2$ 的为 1.003 Å, $\text{O}_{i3}-\text{H}_3$ 的为 1.009 Å. 由表 3 可见, 三者的键价分别为 0.80, 0.71 和 0.69 uv. $\text{H}_2\cdots\text{O}_{i4}$ 和 $\text{H}_3\cdots\text{O}_{i4}$ 的距离相差较小, 分别为 1.720 和 1.672 Å, 而 $\text{H}_1\cdots\text{O}_{i3/2}$ 的却较大, 为 2.118 和 2.223 Å, 与前两者相差了约 0.4~0.6 Å. 质子 H_1 形成的氢键 $\text{O}_{i1}-\text{H}_1\cdots\text{O}_{2/3}$ 的键长为 2.955 和 2.932 Å, 而 H_2 和 H_3 形成的氢键 $\text{O}_{i2/3}-\text{H}_{2/3}\cdots\text{O}_{i4}$ 的分别为 2.720 和 2.681 Å. 再从键角比较来看, $\text{O}_{i1}-\text{H}_1\cdots\text{O}_{i2/3}$ 的键角均小于 141° , 分别为 131.6° (图 2 中未标示出来) 和 140.8° ; 而 $\text{O}_{i2/3}-\text{H}_{2/3}\cdots\text{O}_{i4}$ 的键角均大于 170° , 分别为 174.3° 和 177.7° , 比 H_2W_{12} 中的 2 个氢键更接近 180° 的线性结构.

正是由于形成的这两类氢键在结构上的差别, 使得 H_1 的氢键配位数大于了 H_2 和 H_3 几近线性的两配位, 也与 H_3W_{12} 中的四配位不同, 显示出三配位的

特点. 这也就是 Brown 提到的, 对于多配位的氢键, 其键价和就不适用于 BVS 为 1 的规则^[35]. 由表 3 的数据可见, 对于接近线性的氢键 $\text{O}_{i2/3}-\text{H}_{2/3}\cdots\text{O}_{i4}$, 质子 $\text{H}_{2/3}$ 的 BVS 恰好等于 1, 而对于氢键 $\text{O}_{i1}-\text{H}_1\cdots\text{O}_{i2/3}$ 来说, 其质子的 BVS 却大于 1 uv, 为 1.16 uv.

另一个值得关注的情况是, 由“3-1”构型的 H_3W_{12} 与“1-3”构型的 H_1W_{12} 相比较发现, 既然后者中可以形成 3 个中心氧对 1 个中心质子的具 C_{3v} 对称性的中心四面体结构, 那么前者是否也可以形成 3 个中心质子对应 1 个中心氧的类似构型呢? 答案是肯定的, 经优化计算, 得到了如表 2 和 3 以及图 2(c) 中所标示出来的 H_3W_{12} 的 1 种具 C_{3v} 对称性的稳定异构体构型, 即 3 个中心质子 $\text{H}_{1/2/3}$ 的取向均指向未键合质子的 O_{i4} , 该异构体记为 $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{-2}$ (表 S1).

如图 2(c) 所示, 在 $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{-2}$ 的结构中, 3 个中心质子形成同 1 种类型的氢键 $\text{O}_{i1/2/3}-\text{H}_{1/2/3}\cdots\text{O}_{i4}$, 其中 $\text{O}_{i1/2/3}-\text{H}_{1/2/3}$ 的长度为 0.991 Å, 而 $\text{H}_{1/2/3}\cdots\text{O}_{i4}$ 的为 1.786 Å, $\text{O}_{i1/2/3}-\text{H}_{1/2/3}\cdots\text{O}_{i4}$ 的键长为 2.766 Å, 键角为 169.1° . 而 $\text{O}_{i1/2/3}$ 两两相距为 2.984 Å. 氢键中, $\text{O}_{i1/2/3}-\text{H}_{1/2/3}$ 和 $\text{H}_{1/2/3}\cdots\text{O}_{i4}$ 的键价分别为 0.74 和 0.26 uv, 每 1 个质子的 BVS 均等于 1 uv. 与正常的线性氢键相比, $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{-2}$ 中氢键的质子 $\text{H}_{1/2/3}$ 更偏向于质子受体 O_{i4} .

从氢键的强弱来看, H_3W_{12} 中存在 2 个类似于 H_1W_{12} 中的较弱氢键 $\text{O}_{i1}-\text{H}_1\cdots\text{O}_{i2/3}$, 还有 2 个类似于 H_2W_{12} 中的 2 个中等偏弱的氢键 $\text{O}_{i2}-\text{H}_2\cdots\text{O}_{i4}$ 和 $\text{O}_{i3}-\text{H}_3\cdots\text{O}_{i4}$. 而在 $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{-2}$ 中, 却分别形成了 3 个中等偏弱的氢键 $\text{O}_{i1/2/3}-\text{H}_{1/2/3}\cdots\text{O}_{i4}$.

同样, 由于 H_3W_{12} 形成的 2 种异构体内氢键的构型不同, 导致中心四面体 $[(\text{OH})_3\text{O}_1]^{5-}$ 的电荷向金属氧笼上转移或离域的程度不同. 由表 2 可看出, H_3W_{12} 的离域电荷为 $-2.09 e$, 离域程度为 41.8%; 而 $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{-2}$ 的离域程度却超过了一半, 达到了 53.6%, 是几个物种中最高的, 离域电荷为 $-2.68 e$.

2.3 $\alpha\text{-}[\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 的电子结构

与前面讨论的其他 3 种偏钨酸物种构型相比较, H_4W_{12} 的中心形成的是“4-4”构型(也可以说是“1-1”构型), 即 4 个中心质子分别对应 4 个中心氧的“一对一”模式, 但该模式与 H_2W_{12} 的“一对一”模式(“2-2”构型)有所不同, H_2W_{12} 中还有 2 个未键合质子的中心氧, 而 H_4W_{12} 中的中心氧各被 1 个质子所键合.

如图 2(d) 所示, 键 O_i-H 的长度除了 $\text{O}_{i2}-\text{H}_2$ 稍微

短些(0.970 Å)外,其余3个长短相近,均介于0.99~1.0 Å。由于受到金属氧笼的束缚以及质子数的增加,这4个质子在4个中心氧构成的四面体氧笼中尽可能地“舒展”,分别与另外最临近的中心氧之间的距离除了 $H_2 \cdots O_{i1}$ 稍微较长外(接近1.9 Å),普遍比前面讨论的3种构型中的要短些,均介于1.66~1.74 Å。而4个中心氧两两之间的距离也均小于3.0 Å,介于2.61~2.95 Å。 $O_i-H \cdots O_i$ 的键角平均接近160°。

从中心氧 O_i 与外围金属氧笼上W之间的平均距离来看(表2),由于中心形成了4个氢键,使得 H_4W_{12} 中的距离达到了最远,为2.37 Å。这也导致中心氧向外围笼上离域电荷数减小,中心 $[(OH)_4]^{4-}$ 的NBO电荷分布为-2.43 e,氧笼上离域电荷为-1.57 e,离域程度也是4个物种中的最小值,为39.2%。

相比较来看,中心氧向外围氧笼上电子离域或转移的程度减小, H_4W_{12} 中氢键 $O_i-H \cdots O_i$ 的质子供体 O_i-H 得到了加强,键长缩短,键价增大,而在质子受体 $H \cdots O_i$ 的键价改变不大的情况下,使得中心质子的BVS也大于了1 uv(表3)。但不管这4个质子在 H_4W_{12} 中心如何键合,形成的“笼内约束氢键”仍然属于广义上的中等强度分子内氢键。

2.4 $\alpha-[H_xW_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ 中心质子的“饱和性”

类似于 $\alpha-[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 的Keggin型杂多阴离子的中心Si被质子替换后形成的偏钨酸阴离子系列 $\alpha-[H_xW_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ 后,虽然外围具刚性的金属氧笼没有发生多大的变化,只是中心的4个氧被不同数目的质子质子化后,局部环境发生了改变,但中心氧还是保持了其在Keggin笼腔中心呈四面体的分布。中心氧的质子化程度不同,所形成的物种的中心构型不同,中心的几何结构发生畸变的程度也不同。随着中心质子数 x 由1逐渐增大到4,中心四面体构型也由“1-3”,到“2-2”,再变到“3-1”,最后形成“4-4”构型,这些构型物种均有文献报道,其中尤以“2-2”构型的偏钨酸 H_2W_{12} 使用最多,研究报道也最多。

另一个非常有趣的现象是,既然中心的4个中心氧还是保持了其类似于单原子中心的四面体构型,而且在 $\alpha-[H_xW_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ 的中心质子数 x 增加的过程中,由图2不难看出,中心质子的取向发生着改变,由“1-3”构型中的单质子取向于四面体中心,随后增加的中心质子逐渐向中心四面体的1条“边”取向,如“2-2”构型中的2个质子,形成的氢键键角为154.4°,

再到“3-1”构型中3个质子中的2个质子 H_2 和 H_3 形成的氢键的键角增大到接近线性,而 H_4W_{12} 中的4个质子却只是“占据”了四面体的4条“边”,4个中心氧构成的四面体还有2条“边”上没有质子“占据”。那么,这就提出了1个问题,剩下的2条“边”能否被更多的质子所“占据”?换句话说, $\alpha-[H_xW_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ 系列化合物中心能否容纳更多质子呢(x 是否可大于4),即,中心质子是否具有“饱和性”?

根据以上讨论的中心质子形成氢键的情况,可以大胆地推测,中心四面体剩余的2条“边”也可被质子所“占据”。据此假设,我们设计了中心质子数为“饱和”状态的构型,即中心质子数为6,每个中心四面体的1条“边”各占据1个质子的物种 $\alpha-[H_6W_{12}O_{40}]^{2-}$,在本文的方法水平下进行了优化,得到了其稳定构型。该构型为“4-6”构型。同理,可以预期,中心具有“4-5”构型物种 $\alpha-[H_5W_{12}O_{40}]^{3-}$ 的存在(这2个稳定构型物种的结构参数详见补充材料)。虽然有关这2个物种的合成研究还未见报道,有待于实验证实,但目前无法排除其存在的可能性。

3 结论

本文基于DFT理论,采用O3LYP方法,在LanL2DZ水平下,对标题化合物中心质子化进行了理论计算和分析。相对于质量较大的Keggin型的刚性金属氧笼 $\{W_{12}O_{36}\}$,不管 $\alpha-[H_xW_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ 中心填充质子数目的多少,研究表明,中心的4个 O_i 还是保持了如单原子中心的四面体构型。但这些较小的中心质子对标题化合物的中心结构产生了较大的影响。标题化合物结构的变化来源于中心的质子对该四面体构型产生的影响。计算结果表明,该类偏钨酸阴离子系列的中心形成了配位情况有别和强弱不同的分子内 $O-H \cdots O$ 氢键,这些氢键之所以特殊,原因在于其外围是由Keggin的金属氧笼所构成,该氧笼的直径约为7 Å。相对于溶液中同类型的氢键来说,显然受到金属氧笼的严重束缚,故可称为“笼内约束氢键”。该约束氢键的强键部分(质子供体) $O-H$ 的长度普遍介于0.97~1.1 Å,弱键部分(质子受体) $H \cdots O$ 的距离为1.76~2.4 Å,而氢键键长($O \cdots O$ 的距离)介于2.60~3.05 Å, $O-H \cdots O$ 的键角为126°~178°。

基于氢键 $X-H \cdots Y$ 的键长和相对强弱往往由质子受体一方 $H \cdots Y$ 来决定,同时根据不同质子数进入金属氧笼后与4个中心氧之间的成键关系,本文对这

些质子在 4 个中心氧构成的呈四面体构型内形成的笼内约束氢键进行了区分(图 2). α -[HW₁₂O₄₀]⁷⁻的 1 个中心质子与中心氧之间构成了“1-3”构型的笼内氢键, 该构型接近 C_{3v} 对称性. α -[H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻的 2 个中心质子与 4 个中心氧之间构成的氢键呈“2-2”构型分布, 该构型接近 C₂ 对称性. 而 α -[H₃W₁₂O₄₀]⁵⁻的金属氧笼内形成的“3-1”构型显得较为复杂, 本文研究了其中的 2 种异构体, C₁ 对称性的 H₃W₁₂ 和具有类似于 C_{3v} 对称性的 H₃W₁₂-2, 两者能量相同(表 S2), 但中心形成的氢键类型不同. α -[H₄W₁₂O₄₀]⁴⁻的 4 个质子与 4 个中心氧之间构成了“4-4”构型的笼内氢键.

本文还首次提出了标题化合物中心容纳的

质子具有“饱和性”的问题. 根据中心质子进入 α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}的金属氧笼后, 与 4 个中心氧形成不同类型的四面体构型氢键, 而该四面体具有 6 条边, 随着中心质子数的增大, 这些中心质子逐渐由四面体中心取向转为向四面体的边上取向, 据此可推测, α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-}的金属氧笼内最大可容纳的中心质子数为 6, 这就是中心质子的饱和度. 因此从理论上首次科学回答了标题化合物中心到底能够容纳多少质子的问题.

标题化合物的中心质子化后, 形成了不同构型的中心四面体, 氢键的取向和强弱也有差别, 必然会导致其性能上的差异, 相关研究正在进行中.

参考文献

- Sadakane M, Steckhan E. Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts. *Chem Rev*, 1998, 98: 219–237
- Christian J B, Smith S P E, Whittingham M S, et al. Tungsten based electrocatalyst for fuel cell applications. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2128–2132
- Christian J B, Whittingham M S. Structural study of ammonium metatungstate. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 1782–1791
- Signer R, Gross H. Über den Bau einiger Heteropolysäuren. *Helv Chim Acta*, 1934, 17: 1076–1070
- Pope M T, Varga G M Jr. Heteropoly blues. I. Reduction stoichiometries and reduction potentials of some 12-tungstates. *Inorg Chem*, 1966, 5: 1249–1254
- Pope M T, Varga G M Jr. Proton magnetic resonance of aqueous metatungstate ion: Evidence for two central hydrogen atoms. *Chem Commun*, 1966, 18: 653–654
- Boskovic C, Sadek M, Brownlee R T C, et al. Electrosynthesis and solution structure of six-electron reduced forms of metatungstate, [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻. *J Chem Soc Dalton Trans*, 2001, 2: 187–196
- Sprangers C R, Marmon J K, Duncan D C. Where are the protons in α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=2–4). *Inorg Chem*, 2006, 45: 9628–9630
- Himeno S, Nakajima K, Eda K. Facile preparation of an α -Keggin-type [H₃W₁₂O₄₀]⁵⁻ complex: Does it exist in aqueous solution? *Polyhedron*, 2010, 29: 2595–2599
- 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
- Launay J P, Boyer N, Chauveau F. High resolution PMR of several isopolytungstates and related compounds. *J Inorg Nucle Chem*, 1976, 38: 243–247
- Launay J P. Reduction de l'ion metatungstate: Stades elevés de reduction de H₂W₁₂O₄₀⁶⁻, derives de l'ion HW₁₂O₄₀⁷⁻ et discussion generale. *J Inorg Nucle Chem*, 1976, 38: 807–816
- Hastings J J, Howarth O W. A ¹⁸³W, ¹H and ¹⁷O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1992, 2: 209–215
- Kitazumi I, Himeno S. Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous-CH₃CN media. *Inorg Chim Acta*, 2003, 355: 81–86
- Himeno S, Yoshihara M, Maekawa M. Formation of voltammetrically-active isopolyoxotungstate complexes in aqueous CH₃CN media. *Inorg Chim Acta*, 2000, 298: 165–171
- Boskovic C, Sadek M, Brownlee R, et al. Electrosynthesis and solution structure of six-electron reduced forms of metatungstate, [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻. *Dalton Trans*, 2001, 187–196
- Jeannin Y, Launay J P, Sedjadi S. Crystal and molecular structure of the six-electron-reduced form of metatungstate Rb₄H₈[H₂W₁₂O₄₀]-18H₂O: Occurrence of a metal-metal bonded subcluster in a heteropolyanion framework. *Inorg Chem*, 1980, 19: 2933–2935
- Keita B, Nadjo L, Krier G, et al. Activation of electrode surfaces by isopolytungstates. *J Electroanal Chem*, 1987, 223: 287–294
- Smith S P E, Christian J B. Mechanism of the coupled 24-electron reduction and transformations among the “blues”, the “browns” and the “reds” of ammonium metatungstate. *Electrochem Acta*, 2008, 53: 2994–3001

- 20 Kazansky L P, Launay J P. X-ray photoelectron study of mixed valence metatungstate anions. *Chem Phys Lett*, 1977, 51: 242–245
- 21 Christian J B. Tungsten fuel cell catalysts. Dissertation for Doctoral Degree. New York: State University of New York, 2007
- 22 Christian J B. Method of making tungsten-containing fuel cell catalysts. US Patent, 7727927, 2005-10-4
- 23 Christian J B, Mendenhall R G. Tungsten-containing fuel cell catalyst and method of making same. US Patent, 7060648, 2006-6-13
- 24 Jeffrey G A. An Introduction to Hydrogen Bonding. New York: Oxford University Press, 1997. 12
- 25 Brown I D. The bond-valence method: An empirical approach to chemical structure and bonding. In: O'Keeffe M, Navrotsky A, eds. *Structure and Bonding in Crystals, Vol II*. New York: Academic Press, 1981. 1–30
- 26 Brown I D. Chemical and steric constraints in inorganic solids. *Acta Cryst*, 1992, B48: 553–572
- 27 Brown I D. Bond valences: A simple structural model for inorganic chemistry. *Chem Soc Rev*, 1978, 7: 359–376
- 28 Brown I D. *The Chemical Bond In Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*. New York: Oxford University Press, 2002. 75–89
- 29 Pauling L. Atomic radii and interatomic distances in metals. *J Am Chem Soc*, 1947, 69: 542–553
- 30 Brown I D. On the geometry of O–H···O hydrogen bonds. *Acta Cryst*, 1976, A32: 24–31
- 31 Brown I D, Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Cryst*, 1985, B41: 244–247
- 32 Ferraris G, Ivaldi G. Bond valence vs bond length in O···O hydrogen bonds. *Acta Cryst*, 1988, B44: 341–344
- 33 孙长亮, 张艳, 姜笑楠, 等. 快速预测分子间氢键强度的新方法. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, 38: 762–768
- 34 Nakajima K, Eda K, Himeno S. Effect of the central oxoanion size on the voltammetric properties of Keggin-type $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ ($n=2-6$) complexes. *Inorg Chem*, 2010, 49: 5212–5215
- 35 Brown I D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem Rev*, 2009, 109: 6858–6919
- 36 Brese N E, O'Keeffe M. Bond-Valence parameters for solids. *Acta Cryst*, 1991, B47: 192–197
- 37 Liu W T, Thorp H H. Bond valence sum analysis of metal-ligand bond lengths in metalloenzymes and model complexes 2 refined distances and other enzymes. *Inorg Chem*, 1993, 32: 4102–4105
- 38 Palenik R C, Abboud K A, Palenik G J. Bond valence sums and structural studies of antimony complexes containing Sb bonded only to O ligands. *Inorg Chim Acta*, 2005, 358: 1034–1040
- 39 王金月, 蒲岚, 罗华锋, 等. Keggin 型 α - $[H_xW_{12}O_{40}]^{(8-x)-}$ ($x=1-4$) 中心质子数及笼腔内外质子传递的 DFT 研究. *科学通报*, 2012, 57: 1300–1308
- 40 Handy N C, Cohen A J. Left-right correlation energy. *Mol Phys*, 2001, 99: 403–412
- 41 Hoe W M, Cohen A J, Handy N C. Assessment of a new local exchange functional OPTX. *Chem Phys Lett*, 2001, 341: 319–328
- 42 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
- 43 Wang J Y, Hu C W, Jian M, et al. Catalytic oxidation performances of the α -Keggin-type vanadium-substituted heteropolymolybdates: DFT study on $[PV_nMo_{12-n}O_{40}]^{(3+n)-}$ ($n=0-3$). *J Catal*, 2006, 240: 23–30
- 44 王金月, 傅小红, 王健, 等. 钒取代对 α -Keggin 型杂多阴离子簇合物氧化性能的影响—DFT 理论研究进展. *中国科学 B 辑: 化学* 2009, 39: 1583–1592
- 45 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
- 46 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
- 47 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
- 48 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 03. Revision E 01*. Gaussian Inc, Wallingford CT, 2004
- 49 Asami M, Ichida H, Sasaki Y. The structure of hexakis(tetramethylammonium) dihydrogendodecatungstate enneahydrate, $[(CH_3)_4N]_6[H_2W_{12}O_{40}] \cdot 9H_2O$. *Acta Cryst*, 1984, C40: 35–37
- 50 Niu J Y, Zhao J W, Wang J P, et al. Syntheses, spectroscopic characterization, thermal behavior, electrochemistry and crystal structures of two novel pyridine metatungstates. *J Coord Chem*, 2004, 57: 935–946
- 51 Reed A E, Curtiss L A, Weinhold F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev*, 1988, 88: 899–926
- 52 Day V W, Klemperer W G. Metal oxide chemistry in solution: The early transition metal polyoxoanions. *Science*, 1985, 228: 533–541
- 53 Tytko K H, Mehmke J, Fischer S. Bonding and charge distribution in isopolyoxometalate ions and relevant oxides—A bond valence approach. In: Mingos D M P, ed. *Structure and Bonding*. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 187–188

Effects of central protonation on relationships of structures and properties of the Keggin-type α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1-4): The electronic structures with constraint hydrogen bonds in the cage (I)

WANG JinYue¹, LUO HuaFeng¹, WU Tong¹, WANG Jian¹, WANG FanHou¹,
HU ChangWei² & XIONG Yan³

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 previous theoretical research, the DFT/O3LYP method has been further used to investigate the geometric and electronic structures of α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1-4) influenced by the different central protons. All the title species concerned have been fully optimized in the gas phase at the O3LYP/LanL2DZ theory level, thereafter, NBO analysis were performed on the optimized structures. It has been shown that, central geometric structures of the title Keggin cages were greatly influenced by the central protons, which not only surrounded by the metal-oxygen cage, but also formed different center tetrahedral structures with the four center oxygen atoms. Besides, the central protons have been formed different strength and orientation hydrogen-bonds in the Keggin cage with the four central oxygen atoms. These hydrogen-bonds are the constrained ones caused by the restraining from rigid metal-oxygen cage (~0.7 Å diameter). The differences between the central tetrahedrons and the special intramolecular hydrogen-bonds have been fully analyzed and compared based on the bond valence (BV) model. The saturability of central protons in the α -[H_xW₁₂O₄₀]^{(8-x)-} (x=1-4) metal-oxygen cage is put forward for the first time. And the maximum number of protons accommodated by the cavity of α -Keggin type metatungstates is supposed to be six. So, the puzzle question “how many protons can be accommodated in the α -Keggin cavity” is solved scientifically from the theoretic point of view.

α -Keggin type, metatungstate, central protonation, hydrogen-bonds in the Keggin cage, central proton saturability, bond valence model, DFT

doi: 10.1360/972013-1205

补充材料

表 S1 B3LYP 和 O3LYP 泛函方法对 H₂W₁₂ 计算结构的比较

表 S2 O3LYP/LanL2DZ 方法水平下对气相中各物种的优化几何构型及其能量

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.

表 S1 B3LYP 和 O3LYP 泛函方法对 H_2W_{12} 计算结构的比较

1. B3LYP/LanL2MB ($E=-3784.866608$ au)				O	-0.854332	-1.320850	-1.057041
O	-1.398412	0.630669	-0.986714	W	0.282434	-2.493967	-2.482895
O	1.398210	-0.630499	-0.987113	W	-2.012894	-2.927054	-0.170417
O	-0.970317	-1.137897	0.871932	W	-2.401042	-0.590301	-2.460199
O	0.970438	1.137798	0.871926	W	-0.282434	2.493967	-2.482895
W	-0.452729	2.440372	2.480408	W	2.012894	2.927054	-0.170417
W	2.489740	0.649367	2.467169	W	2.401042	0.590301	-2.460199
W	1.960899	2.985426	0.102653	W	-0.573598	2.503670	2.501658
W	-0.645531	2.462452	-2.516755	W	-2.926620	2.066224	0.117308
W	-2.417561	-0.416692	-2.386013	W	-2.474734	-0.342236	2.497468
W	-3.041844	1.888684	-0.139971	W	0.573598	-2.503670	2.501658
W	0.645125	-2.462065	-2.517198	W	2.926620	-2.066224	0.117308
W	2.417116	0.417041	-2.386261	W	2.474734	0.342236	2.497468
W	3.041913	-1.888773	-0.140721	O	-0.901970	-3.757626	-1.537056
W	0.453125	-2.440711	2.479990	O	-1.246693	-1.798901	-3.477564
W	-2.489356	-0.649730	2.467523	O	-3.165569	-2.139797	-1.524986
W	-1.960888	-2.985380	0.102540	O	0.901970	3.757626	-1.537056
O	1.124181	1.736584	3.318557	O	1.246693	1.798901	-3.477564
O	0.724805	3.575785	1.472423	O	3.165569	2.139797	-1.524986
O	3.082286	2.219043	1.506562	O	-2.132450	3.159633	1.546098
O	-1.719689	1.186789	-3.385770	O	-1.744318	1.226277	3.383748
O	-2.158378	3.007515	-1.474853	O	-3.604763	0.901277	1.522779
O	-3.780485	0.770644	-1.475014	O	2.132450	-3.159633	1.546098
O	1.719109	-1.186334	-3.386247	O	1.744318	-1.226277	3.383748
O	2.158164	-3.007304	-1.475576	O	3.604763	-0.901277	1.522779
O	3.780264	-0.770463	-1.475618	O	-3.022730	-4.335225	0.179326
O	-1.123652	-1.737033	3.318522	O	0.829863	-3.626552	-3.724365
O	-0.724577	-3.575956	1.472051	O	-3.665386	-0.457815	-3.682860
O	-3.082064	-2.219235	1.506789	O	3.022730	4.335225	0.179326
O	3.661893	0.660123	3.755964	O	-0.829863	3.626552	-3.724365
O	-1.023776	3.558257	3.690908	O	3.665386	0.457815	-3.682860
O	2.810053	4.491068	-0.111361	O	-4.369008	3.028845	-0.201725
O	-3.533264	-0.710450	-3.701328	O	-0.462480	3.736100	3.756751
O	-0.583177	3.735267	-3.710070	O	-3.612062	-0.886715	3.720285
O	-4.399209	2.944700	0.155718	O	4.369008	-3.028845	-0.201725
O	3.532683	0.710799	-3.701696	O	0.462480	-3.736100	3.756751
O	0.582576	-3.734745	-3.710646	O	3.612062	0.886715	3.720285
O	4.399307	-2.944802	0.154779	O	1.283379	-0.908827	-2.908946
O	-3.661280	-0.660617	3.756525	O	-1.283379	0.908827	-2.908946
O	1.024368	-3.558766	3.690238	O	-0.596629	-3.167243	1.151985
O	-2.810069	-4.491002	-0.111513	O	0.596629	3.167243	1.151985
O	-1.769936	2.613408	1.134313	O	0.901970	1.332590	2.954100
O	0.543489	3.156312	-1.157285	O	-0.901970	-1.332590	2.954100
O	1.411573	-0.865309	2.959598	O	-1.660542	2.764543	-1.129347
O	-0.911460	-1.413260	-2.961057	O	1.660542	-2.764543	-1.129347
O	-0.543685	-3.156139	-1.157630	O	-2.696008	-1.640967	1.125350
O	1.770120	-2.613547	1.133670	O	2.696008	1.640967	1.125350
O	0.910989	1.413707	-2.961053	O	-3.104662	0.607430	-1.105978
O	-1.411114	0.864912	2.959931	O	3.104662	-0.607430	-1.105978
O	3.296519	-0.522516	1.209255	H	0.469839	-0.770393	0.242288
O	-2.806468	-1.859483	-1.189440	H	-0.469839	0.770393	0.242288
O	2.806259	1.859712	-1.189661	3. O3LYP/LanL2MB ($E=-3785.363477$ au)			
O	-3.296356	0.522329	1.209868	O	-0.919498	-1.188095	0.861162
H	-0.920912	-0.430285	0.146014	O	0.919450	1.187267	0.862299
H	0.920864	0.430311	0.145922	O	-1.430837	0.539231	-0.986139
2. B3LYP/LanL2DZ ($E=-3826.172216$ au)				O	1.430590	-0.538201	-0.986947
O	0.854332	1.320850	-1.057041	W	-0.579210	2.413922	2.481523
O	-1.145146	0.941783	0.952119	W	2.450301	0.775656	2.459486
O	1.145146	-0.941783	0.952119	W	1.801836	3.077196	0.105345

W	-0.770186	2.435934	-2.524616	O	-1.333951	0.820926	-1.078459
W	-2.380874	-0.543150	-2.370564	W	0.376109	-2.415585	2.537514
W	-3.137521	1.730956	-0.140169	W	-2.486757	-0.559219	2.508077
W	0.770189	-2.433384	-2.526922	W	-2.022745	-2.939933	0.179752
W	2.380758	0.545536	-2.369937	W	0.623834	-2.434598	-2.401560
W	3.137638	-1.731082	-0.141861	W	2.476645	0.258880	-2.483524
W	0.579206	-2.416319	2.479243	W	2.947242	-1.968265	-0.139628
W	-2.450340	-0.778072	2.458878	W	-0.625399	2.338344	-2.495670
W	-1.801808	-3.077189	0.102377	W	-2.478928	-0.356891	-2.470856
O	1.032221	1.791406	3.317535	W	-2.944952	1.961237	-0.215220
O	0.536875	3.609689	1.475838	W	-0.375254	2.514678	2.442541
O	2.971570	2.376699	1.509178	W	2.487160	0.657276	2.482622
O	-1.763701	1.104752	-3.388283	W	2.022702	2.944326	0.062572
O	-2.304848	2.893589	-1.475515	O	-1.200440	-1.692773	3.414355
O	-3.823479	0.581849	-1.465168	O	-0.853213	-3.582351	1.592359
O	1.763897	-1.101628	-3.389371	O	-3.130389	-2.141928	1.589223
O	2.304921	-2.892229	-1.478201	O	1.814660	-1.292407	-3.454487
O	3.823410	-0.580633	-1.465613	O	2.184312	-3.166316	-1.462754
O	-1.032272	-1.794573	3.315881	O	3.769380	-0.882023	-1.520447
O	-0.536902	-3.611064	1.472490	O	-1.815537	1.154951	-3.501538
O	-2.971610	-2.378072	1.506919	O	-2.184656	3.107183	-1.586016
O	3.613095	0.853193	3.753099	O	-3.768930	0.820783	-1.553027
O	-1.207566	3.497429	3.693346	O	1.201185	1.826588	3.344973
O	2.568195	4.628319	-0.087907	O	0.852167	3.641506	1.449612
O	-3.488786	-0.850244	-3.688835	O	3.130543	2.203311	1.503073
O	-0.776967	3.713460	-3.712920	O	-3.720371	-0.438639	3.757863
O	-4.536462	2.729738	0.151829	O	0.936244	-3.520137	3.779040
O	3.488892	0.853641	-3.687797	O	-2.967068	-4.396557	-0.116001
O	0.776900	-3.709823	-3.716393	O	3.603004	0.798210	-3.731036
O	4.536661	-2.729917	0.149544	O	0.508972	-3.722242	-3.597828
O	-3.613160	-0.856904	3.752390	O	4.365365	-2.950724	0.234901
O	1.207597	-3.500941	3.690049	O	-3.605495	-0.944927	-3.695790
O	-2.568161	-4.628139	-0.092292	O	-0.511117	3.577106	-3.742634
O	-1.906337	2.524076	1.138644	O	-4.364934	2.955953	0.118005
O	0.386069	3.191818	-1.163016	O	3.722047	0.586943	3.735076
O	1.458293	-0.795872	2.961591	O	-0.935516	3.666753	3.639918
O	-0.846302	-1.473934	-2.974600	O	2.967165	4.388531	-0.288336
O	-0.385903	-3.190683	-1.165895	O	1.671642	-2.643233	1.173047
O	1.906378	-2.525159	1.136320	O	-0.563941	-3.124406	-1.041105
O	0.846371	1.476900	-2.973423	O	-1.344026	0.943536	2.931415
O	-1.458490	0.793126	2.962372	O	0.886161	1.234028	-2.926249
O	3.330135	-0.359234	1.214447	O	0.563586	3.081609	-1.163913
O	-2.717968	-2.014007	-1.197487	O	-1.671849	2.688051	1.069436
O	2.718094	2.015115	-1.195420	O	-0.887366	-1.348558	-2.876194
O	-3.330245	0.358039	1.214861	O	1.345435	-0.827227	2.967018
H	-0.927407	-0.486330	0.132507	O	-3.162413	0.573474	1.137953
H	0.927220	0.486233	0.132968	O	2.730450	1.668100	-1.159792
				O	-2.729208	-1.711443	-1.092121
				O	3.163552	-0.529400	1.158708
				H	0.777406	0.487756	0.243135
				H	-0.774630	-0.479141	0.263372
4. O3LYP/LanL2DZ ($E=-3825.6186$ au)							
O	0.931574	1.178271	0.933755	H	0.777406	0.487756	0.243135
O	-0.928064	-1.142912	0.979848	H	-0.774630	-0.479141	0.263372
O	1.333860	-0.860998	-1.046405				

表 S2 O3LYP/LanL2DZ 方法水平下对气相中各物种的优化几何构型及其能量

1. HW₁₂ ($E=-3824.5720$ au)							
O	0.010283	-0.007671	1.756868	W	-0.072359	3.573080	-0.022695
O	1.071893	-1.546776	-0.633299	W	2.825867	2.033810	-0.169488
O	0.802007	1.708077	-0.617489	W	-3.175398	1.432991	-0.152318
O	-1.880459	-0.153570	-0.618412	W	-2.151211	-0.253620	-2.736851
W	3.129415	-1.725391	-0.054274	W	-3.059406	-1.848206	-0.035019
W	0.344213	-3.462981	-0.187512	W	-0.788531	-1.799216	2.943073
W	1.293355	-1.710230	-2.756384	W	1.957791	0.187536	2.945174
W	0.833021	2.000984	-2.739250	W	-1.136939	1.571924	2.959056
				O	2.386450	-3.435278	0.240366

O	3.080492	-1.940084	-2.019489	O	-5.241410	-0.452996	-0.221868
O	0.759620	-3.514485	-2.075848	O	-1.932293	-3.050051	-3.792125
O	0.138507	3.657174	-1.987494	O	-2.396573	2.425699	-3.969788
O	2.662693	2.436857	-2.052869	O	5.274543	0.464589	0.598167
O	1.780718	3.782815	0.275170	O	2.494361	2.893193	-3.610662
O	-3.444919	1.106900	-2.038026	O	2.982691	-2.664219	-3.434107
O	-4.165495	-0.350400	0.276701	O	-0.436643	5.276502	-0.372665
O	-3.238523	-1.689909	-1.998616	O	2.300669	2.801053	3.811761
O	0.909214	-1.276832	3.720699	O	-3.241786	2.346859	3.450512
O	-1.527060	-0.165037	3.731037	O	0.460755	-5.278180	-0.013790
O	0.654443	1.389773	3.733426	O	-2.815595	-2.631120	3.621693
O	0.270325	-5.224339	0.034258	O	2.719947	-2.110100	3.985798
O	4.842502	-2.154223	0.122127	O	0.366923	-1.663116	-2.854874
O	1.689052	-2.286552	-4.386362	O	0.093779	1.496911	-2.956703
O	-0.557985	5.269149	0.171078	O	-2.896795	-1.524751	0.984169
O	1.134856	2.644791	-4.363921	O	2.705575	1.560161	1.286860
O	4.389529	2.845181	0.061255	O	1.380016	0.221120	3.037826
O	-2.863460	-0.300239	-4.360677	O	-1.843998	-0.063258	2.819949
O	-4.660093	2.377914	0.090551	O	1.113066	2.972264	-1.121608
O	-4.287172	-3.116618	0.149648	O	-0.960940	-3.071375	-1.135389
O	3.225372	0.304496	4.172681	O	-3.107186	1.075129	0.889740
O	-1.310111	-2.962308	4.168692	O	2.926077	-0.994089	1.377692
O	-1.873171	2.598899	4.196190	O	-1.456661	2.781689	-1.326810
O	3.307047	0.247201	-0.409509	O	1.610601	-2.812149	-0.933809
O	1.475570	0.161785	-2.951152	H	-0.575481	-0.951525	0.180029
O	0.087388	-2.885542	1.677697	H	-0.674840	0.856094	0.139113
O	-1.869285	2.745637	-0.384309	H	0.833207	-0.007508	-0.306943
O	-2.527883	1.356938	1.707962				
O	-2.278597	-1.821983	1.725513				
O	-0.879089	1.225644	-2.937044				
O	2.720787	-1.080382	1.715835				
O	-1.446107	-2.988183	-0.412595				
O	-0.423700	2.876382	1.738966				
O	-0.622554	-1.343839	-2.950247				
O	2.457596	1.502629	1.694280				
H	0.008043	-0.002266	0.770979				
2. H₃W₁₂ (E=-3826.5535 au)							
O	1.597239	0.092912	-0.893529				
O	-0.343929	1.481322	0.849480				
O	-0.110165	-1.448410	0.925252				
O	-1.401158	-0.162324	-1.041657				
W	-1.523550	-1.881816	-2.555503				
W	-3.500839	-0.317354	-0.397604				
W	-1.811002	1.425472	-2.659654				
W	1.892434	1.788762	-2.397433				
W	3.600862	0.305375	0.112075				
W	2.193547	-1.597842	-2.295309				
W	1.360788	2.068607	2.540280				
W	-0.356520	3.568908	0.009591				
W	-2.041857	1.779568	2.309098				
W	-1.725197	-1.947904	2.434922				
W	0.256490	-3.556983	0.239670				
W	1.678156	-1.630829	2.674135				
O	-3.272808	-1.711240	-1.737136				
O	-1.879200	-0.278591	-3.568354				
O	-3.502239	1.013914	-1.825495				
O	3.510104	1.609956	-1.299440				
O	2.406518	0.094988	-3.216884				
O	3.750160	-1.086487	-1.212573				
O	0.914260	3.606083	1.480868				
O	-0.420228	2.204820	3.277898				
O	-1.775463	3.461344	1.320489				
O	-1.173511	-3.607572	1.557378				
O	-0.059884	-2.015193	3.418770				
O	1.497688	-3.279073	1.711459				
3. H₄W₁₂ (E=-3827.3648 au)							
O				O	-0.775352	0.149132	1.299463
O				O	-1.110710	-0.563161	-1.291941
O				O	1.241105	-1.011453	0.344892
O				O	0.754196	1.420237	-0.294867
O				W	2.306535	2.552761	0.945231
O				W	2.341087	1.409363	-2.340194
O				W	-0.265184	3.367520	-1.131455
O				W	-2.707772	2.025546	1.281989
O				W	-2.305153	-1.272532	2.403924
O				W	-0.046213	1.106862	3.384078
O				W	-2.379377	-2.423577	-1.102377
O				W	-2.701511	0.768885	-2.193482
O				W	-0.128577	-1.164614	-3.335090
O				W	2.712346	-2.052278	-1.124577
O				W	2.737449	-0.929293	2.080750
O				W	0.428834	-3.384998	1.138678
O				O	3.099742	2.250314	-0.797175
O				O	1.122879	3.848931	0.123354
O				O	1.106632	2.881400	-2.386782
O				O	-3.261295	0.364643	2.057383
O				O	-1.541684	2.174760	2.794049
O				O	-1.298679	-0.314736	3.742338
O				O	-3.444882	-0.993937	-1.849904
O				O	-1.369693	-2.515041	-2.752027
O				O	-1.630863	0.018840	-3.611736
O				O	3.634799	-1.664522	0.522224
O				O	1.777061	-3.475262	-0.220247
O				O	1.787394	-2.608592	2.248944
O				O	3.422950	1.863166	-3.614207
O				O	3.472381	3.660624	1.587862
O				O	-0.645230	4.929195	-1.772391
O				O	-3.475681	-2.057294	3.409014
O				O	-4.033358	3.065525	1.688435
O				O	0.138254	1.708004	4.995884
O				O	-3.984971	1.410575	-3.164117
O				O	-3.462934	-3.742585	-1.397861
O				O	0.128732	-1.691889	-4.965393

O	4.024490	-1.187698	3.209829	O	0.000000	-3.338905	-0.388871
O	3.912161	-3.002513	-1.931842	O	2.891577	1.669453	-0.388871
O	0.389451	-5.041970	1.641127	O	-2.918855	0.181578	1.704688
O	1.096201	2.296345	2.388352	O	1.302176	-2.618592	1.704688
O	-1.513515	3.153821	0.317911	O	-1.286361	0.742681	-3.002026
O	3.043284	-0.265950	-1.744737	O	2.918855	0.181578	1.704688
O	-2.841197	-1.881818	0.670672	O	-2.891577	1.669453	-0.388871
O	-0.897863	-3.302782	-0.213040	H	-0.879320	-0.507675	0.210737
O	1.288407	-2.040621	-2.408815	H	0.879320	-0.507675	0.210737
O	-3.202550	1.331364	-0.416242	H	0.000000	1.015351	0.210737
O	3.045202	0.850910	1.492334				
O	1.032592	0.365866	-3.237931				
O	-0.894330	-2.552644	2.249439	5. H₃W₁₂ (E=-3828.0507 au)			
O	-1.484893	2.245516	-2.087170	O	0.669718	-0.933621	-1.085196
O	1.373339	-0.137918	3.198259	O	0.575762	-0.422472	1.330464
H	1.149167	-0.124140	-0.110681	O	-1.652191	-0.083704	-0.393749
H	-0.785433	-0.251353	-0.432995	O	0.458426	1.547188	-0.202195
H	-0.017672	-0.478780	1.082731	W	0.048031	2.945196	-2.066395
H	0.039222	1.090158	0.321053	W	-0.753371	3.297074	1.297768
				W	2.509874	2.582989	0.289800
				W	3.397449	-0.795710	-1.084782
				W	0.853115	-3.194846	-1.425901
				W	0.813976	-0.451674	-3.458085
4. H₃W₁₂-2(E=-3826.5535 au)				W	0.053386	-2.888202	2.218674
O	0.000000	1.722613	-0.483434	W	2.547270	-0.419054	2.529998
O	1.491827	-0.861307	-0.483434	W	-0.752351	0.281658	3.528906
O	-1.491827	-0.861307	-0.483434	W	-3.418540	0.680478	0.917138
O	0.000000	0.000000	1.680267	W	-2.668712	0.389015	-2.369764
W	-1.666265	0.962019	2.943894	W	-2.643323	-2.439504	-0.341451
W	0.000000	-1.924037	2.943894	W	-0.710427	3.856797	-0.534377
W	1.666265	0.962019	2.943894	O	-0.710427	3.856797	-0.534377
W	1.691595	3.149172	-0.063547	O	1.791422	3.367650	-1.324248
W	0.000000	2.149839	-2.824551	O	1.162702	3.552739	1.261153
W	-1.691595	3.149172	-0.063547	O	2.673694	-2.569794	-1.275654
W	1.861815	-1.074919	-2.824551	O	2.640841	-0.489344	-2.820058
W	3.573060	-0.109622	-0.063547	O	0.795699	-2.365804	-3.169166
W	1.881465	-3.039550	-0.063547	O	1.760530	-2.188540	2.750527
W	-1.881465	-3.039550	-0.063547	O	-0.687441	-1.630417	3.481415
W	-3.573060	-0.109622	-0.063547	O	1.168794	0.183079	3.741629
W	-1.861815	-1.074919	-2.824551	O	-3.852169	0.975727	-0.939985
O	-1.348775	-0.778715	3.725051	O	-3.733907	-1.190847	0.655036
O	0.000000	1.557431	3.725051	O	-3.155798	-1.434357	-1.891729
O	1.348775	-0.778715	3.725051	O	-1.326913	4.686981	2.142430
O	1.334380	3.248154	-1.970076	O	-0.072178	4.140062	-3.310442
O	0.000000	4.088967	0.216452	O	3.918598	3.559251	0.519820
O	-1.334380	3.248154	-1.970076	O	1.067795	-4.855374	-1.865534
O	3.480174	-0.468470	-1.970076	O	5.084317	-0.986025	-1.393717
O	2.145794	-2.779684	-1.970076	O	1.010538	-0.376380	-5.172952
O	3.541149	-2.044484	0.216452	O	3.933653	-0.500428	3.562196
O	-3.541149	-2.044484	0.216452	O	-0.052559	-4.407771	3.029543
O	2.145794	-2.779684	-1.970076	O	-1.321005	0.658508	5.114054
O	-3.480174	-0.468470	-1.970076	O	-3.691344	0.677113	-3.738167
O	0.000000	-3.184938	4.157454	O	-4.887797	1.197552	1.670431
O	-2.758237	1.592469	4.157454	O	-3.665173	-3.826785	-0.418280
O	2.758237	1.592469	4.157454	O	0.778259	1.422109	-2.955825
O	0.000000	2.841572	-4.425724	O	3.167560	1.072135	-0.724450
O	2.792018	4.499972	0.108572	O	-2.332129	2.290282	0.928470
O	-2.792018	4.499972	0.108572	O	0.791645	-3.296914	0.515092
O	5.293099	0.167972	0.108572	O	-1.591627	-2.738804	1.238592
O	2.460873	-1.420786	-4.425724	O	-2.320818	0.234850	2.462921
O	2.501081	-4.667945	0.108572	O	3.245204	-0.984690	0.815678
O	-5.293099	0.167972	0.108572	O	-1.631153	1.989761	-2.248738
O	-2.501081	-4.667945	0.108572	O	-0.471564	1.981797	2.671306
O	-2.460873	-1.420786	-4.425724	O	-1.060619	-3.025663	-1.261572
O	-1.616679	2.437014	1.704688	O	2.641443	1.337329	1.775522
O	1.616679	2.437014	1.704688	O	-1.070278	-0.346869	-3.210190
O	-1.302176	-2.618592	1.704688	O	-1.010694	0.643216	-0.204312
O	1.286361	0.742681	-3.002026	H			
O	0.000000	-1.485361	-3.002026	H	0.712152	-0.827679	0.385249

H	0.321421	-0.791202	-0.991989	O	2.766308	-1.791353	-2.168665
H	0.761535	0.761130	-0.727896	O	-4.810386	-1.760473	-1.577593
H	0.438925	0.535030	1.041368	O	-1.949242	2.099361	-4.482810
				O	-4.066745	3.403305	0.526695
6. H₆W₁₂ (E=-3828.6219 au)				O	4.886098	1.407290	1.675645
O	1.177321	0.956499	0.191777	O	0.525931	4.899787	2.098958
O	-0.523404	-0.684997	1.251772	O	2.603556	3.573081	-2.987803
O	0.596932	-1.005151	-1.033047	O	-2.007434	1.470731	4.709786
O	-1.317961	0.677997	-0.541471	O	2.332789	-2.107360	4.327627
W	-1.557276	1.423241	-2.952520	O	-2.756925	-3.725467	2.655302
W	-3.344299	-0.997623	-1.110441	O	1.943216	-1.074156	-4.827278
W	-2.844947	2.244973	0.161027	O	-0.882149	-4.888584	-1.885131
W	0.557368	3.368746	1.318905	O	4.214677	-3.297485	-0.173510
W	3.299012	1.137598	1.063440	O	0.044790	2.340121	-2.373919
W	1.894116	2.500850	-1.848871	O	-1.192812	3.191525	0.534421
W	1.397769	-1.428656	3.055705	O	-1.931292	-2.185504	-1.639619
W	-1.372624	0.770591	3.275676	O	2.447035	0.060927	2.434764
W	-1.821102	-2.448443	1.977105	O	2.006244	-2.231091	1.417300
W	-0.382465	-3.322601	-1.385258	O	-0.949788	-3.251047	0.460646
W	1.356648	-0.941030	-3.212939	O	-0.126498	2.071157	2.559492
W	2.823713	-2.302400	-0.330177	O	-0.296230	0.023275	-3.394241
O	-2.881062	0.077901	-2.656993	O	-3.003873	-1.690940	0.642513
O	-2.575691	2.527206	-1.731037	O	3.458256	-0.555157	0.133896
O	-3.870699	0.673506	-0.322664	O	-2.502332	1.419904	1.888119
O	2.316518	2.669534	1.719005	O	2.056747	0.778978	-2.641784
O	1.260127	3.662707	-0.430617	H	-0.309313	-0.642340	-1.189022
O	3.326343	2.060161	-0.642314	H	0.691525	0.744752	1.021565
O	0.198325	-0.188936	3.877472	H	1.045381	0.033970	-0.423095
O	-0.147228	-2.579678	2.943879	H	-0.510259	1.238044	-0.551207
O	-2.212824	-0.945224	3.151720	H	-1.028277	-0.059148	0.490273
O	0.370176	-2.589769	-3.007167	H	0.102346	-1.193248	0.676446
O	1.419567	-3.556364	-0.794019				