DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.002

“平面型”十三聚合铝形态水交换反应的密度泛函研究*

金晓艳[1,2]　严　喻[1]　杨文静[1]　唐　杰[1]　毕树平[1**]

(1. 南京大学化学化工学院, 南京, 210093; 2. 阜阳师范学院化学化工学院, 阜阳, 236037)

摘　要　采用密度泛函 DFT 量子化学计算,初步探讨了“平面型”十三聚合铝($F\text{-}Al_{13}$)的水交换反应. 在 B3LYP/6-31G 水平下模拟了气相体系中全水合 $F\text{-}Al_{13}^{15+}$ 与脱质子形态($F\text{-}Al_{13}^{9+}$ 和 $F\text{-}Al_{13}^{3+}$)中 $\eta\text{-}OH_2$(1)键合水位点的水交换反应; 比较了 $F\text{-}Al_{13}$ 和 $K\text{-}Al_{13}$ 两种不同十三聚合铝形态的水交换反应特点; 讨论了不同铝形态(二聚铝 Al_2、三聚铝 Al_3、Al_6 六元环以及 Al_7 Anderson 内核等)水交换反应研究对于阐明 $F\text{-}Al_{13}$ 形成机制的重要意义.

关键词　“平面型”十三聚合铝, 水交换反应, 密度泛函理论 DFT.

水溶液中各种铝形态的研究一直是众多环境科研工作者关注的焦点[1-2], 特别是聚合铝形态的研究,不仅涉及环境中铝元素的循环迁移转化过程,而且十三聚合铝也已被作为一种理想的模型化合物用来探测实验无法研究的纳米矿物表界面过程. 以往的研究多集中于水溶液体系中各种稳定的 Keggin 类型聚合铝形态(如 $K\text{-}Al_{13}^{7+}$、$K\text{-}GaAl_{12}^{7+}$、$K\text{-}GeAl_{12}^{8+}$ 和 Al_{30}^{18+} 等), 但对于溶液中可能存在的亚稳态(或暂态)铝形态“平面型”十三聚合铝 $Flat\text{-}Al_{13}$($F\text{-}Al_{13}$)等却由于实验困难而少有研究. 由于这些不稳定的铝形态本身有可能作为铝离子水解聚合过程的中间体而决定其水解聚合途径,因此对它们的研究将有助于揭示各种铝形态的水解聚合机制.

“平面型”十三聚合铝高氯盐晶体的结构已有 XRD 实验报道[3]:内核由 7 个共边 AlO_6 八面体组成了中心对称的平面型 Al_7 Anderson 结构,外围 6 个八面体上下交替与中心内核共角相连. 该铝氧内核在结构上与氢氧镁石矿物非常相似,表明 $F\text{-}Al_{13}$ 可作为该矿物研究的分子模型. 近年来已有报道提出这种类氢氧镁石结构可能是很多新材料合成的前驱体[4]. 此外,$F\text{-}Al_{13}$ 由于带有相当高的正电荷(+15), 因而在水处理过程中呈现出良好的絮凝效果[5]. 这些都表明 $F\text{-}Al_{13}$ 性质的深入研究具有重要的环境化学意义. 然而到目前为止,除了 XRD 和 NMR 之外,还没有其它实验手段对 $F\text{-}Al_{13}$ 这种不稳定的铝形态性质进行详细研究的报道. 值得注意的是,即使是 XRD 和 NMR 实验技术, 也都是针对于 $F\text{-}Al_{13}$ 晶体进行研究, 几乎没有关于其水合形态化学行为的报道,而这正是铝溶液化学的重要组成部分. 不同铝形态的水交换反应已被认为是揭示水合铝形态分子活性和水解聚合机制的关键: 采用 ^{17}O NMR 研究各种单核铝以及 Keggin 类型聚合铝形态的水交换反应,可以根据获得的水交换速率常数和活化参数来推测各种铝形态的分子活性以及活化机制[1]; 进一步通过对各种铝形态的水交换反应进行相关量子化学理论研究[6-11], 从而可以从分子水平上揭示其水解聚合机制. 本文报道采用密度泛函 DFT 方法研究 $F\text{-}Al_{13}$ 的水交换反应.

1　计算方法

所有的计算均采用 Gaussian 03 程序包进行. 各反应物、过渡态和中间体均采用气相模型 GP 进行优化, 所有优化均在 B3LYP/6-31G 基组水平下进行. 根据以往的研究结果[6,8],对于这样的大团簇体系,采用该水平的计算基组能够获得与实验值一致的优化结构参数. 得到的优化结构均进行了频率计算

2013 年 2 月 27 日收稿.

* 国家自然科学基金(21177054)资助和安徽省高校省级优秀青年人才基金(2012SQRL117)资助.

** 通讯联系人, Tel: 025-86205840; Fax: 025-83317761; E-mail:bisp@nju.edu.cn

以确认所有稳定结构的局域最小点,过渡态采用内禀反应坐标(IRC)计算确认. 为了得到更为准确的能量,在 MPWKCIS1K/6-31 + G(d, p)水平对气相体系进行单点能计算. 如图 1 所示,F-Al_{13}^{15+} 有两个不同位点的键合水分子. 考虑论文的篇幅,本文仅报道对 η-OH_2(1) 位点键合水分子的水交换研究.

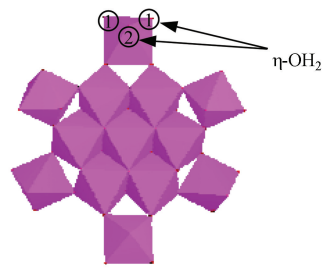

图 1 F-Al_{13}^{15+} 中不同的键合水分子 η-OH_2(1) 和 η-OH_2(2)

Fig. 1 The structurally distinct coordinated H_2O in F-Al_{13}^{15+}

2 结果与讨论

2.1 F-Al_{13}的水交换反应

全水合 F-Al_{13}^{15+} 中 η-OH_2(1)的水交换反应气相模型如图 2 所示. 对 η-OH_2(1)键合水而言,反应物的中心铝原子与离去的水分子之间的键长 r(Al-O_L)为 2.034 Å. 随着反应的进行,该间距渐渐拉长至 2.452 Å 以形成过渡态,同时离去水分子与同一铝原子的两个相邻的键合水分子形成氢键. 由于该团簇的高电荷,产生了键合水的高酸性,使得离去水分子倾向于俘获相邻键合水分子的一个质子以形成水合质子,并远离团簇(图 3),从而导致中间体优化失败. 这种质子转移现象在其它高电荷团簇的优化过程中也曾被发现[10].

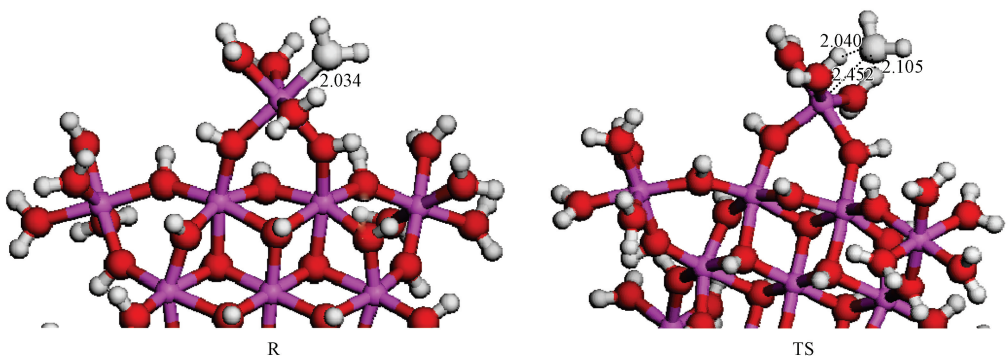

图 2 F-Al_{13}^{15+} 中 η-OH_2(1)水交换反应中采用气相模型优化的反应物(R)和过渡态(TS)

Fig. 2 The optimized geometries of reactant (R) and transition state (TS) of water-exchange reaction on η-OH_2(1) of Flat-Al_{13}^{15+} using GP model

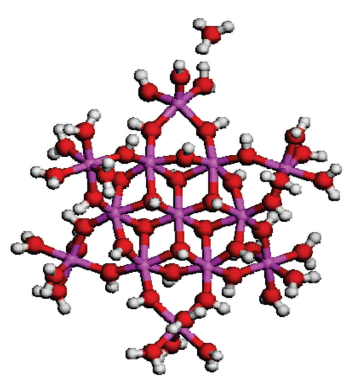

图 3 F-Al_{13}^{15+} 中 η-OH_2(1)水交换反应中采用气相模型中间体的优化结构(仅以单一位点离去水为例)

Fig. 3 The optimized structure of intermediate using GP model for water-exchange reaction of η-OH_2(1) on Flat-Al_{13}^{15+}

根据文献报道单核铝的^{17}O NMR 实验结果[12],OH^-取代键合水分子将明显加快水交换速率,表明 pH 在很大程度上影响水合铝形态的活性. 本文选择了 F-Al_{13}的两种脱质子形态以考察不同的脱质子程度对水交换活性的影响:(1) F-Al_{13}^{9+},每个外围 AlO_6八面体中均有一个键合水分子被 OH^-取代;(2) F-Al_{13}^{3+},每个外围 AlO_6八面体中均有两个键合水分子被 OH^-取代. 上述两个团簇的水交换过程均被模拟(图 4 和图 5).

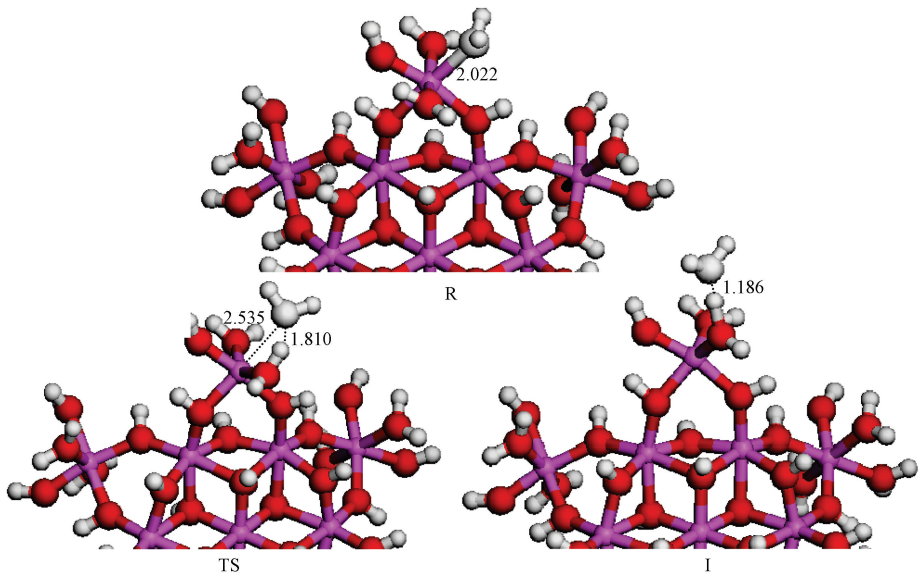

图 4　F-Al_{13}^{9+}中 η-OH_2(1)水交换反应中采用气相模型模拟的反应物(R)、过渡态(TS)和中间体(I)优化结构

Fig. 4　The optimized structures of reactant (R), transition state (TS) and intermediate (I) using GP model for water-exchange reaction of η-OH_2(1) on Flat-Al_{13}^{9+}

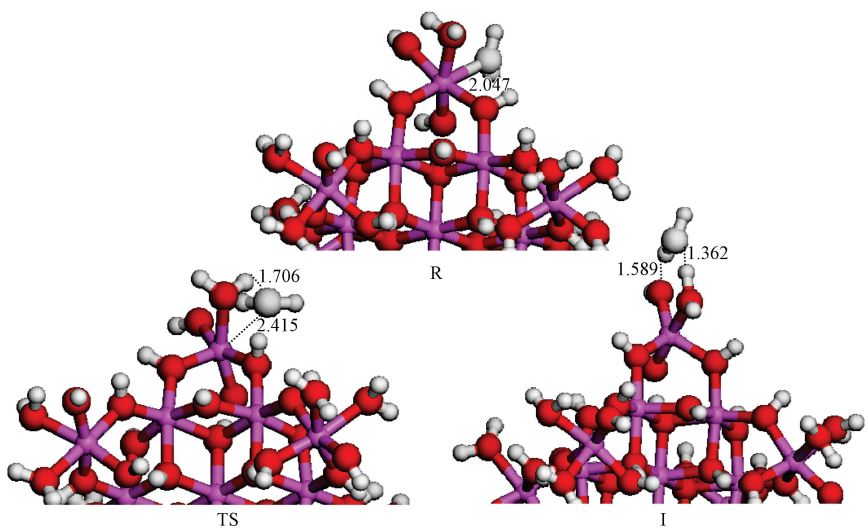

图 5　F-Al_{13}^{3+}中 η-OH_2(1)水交换反应中采用气相模型模拟的反应物(R)、过渡态(TS)和中间体(I)优化结构

Fig. 5　The optimized structures of reactant (R), transition state (TS) and intermediate (I) using GP model for water-exchange reaction of η-OH_2(1) on Flat-Al_{13}^{3+}

表 1 列出了全水合形态 F-Al_{13}^{15+}及其脱质子形态中 η-OH_2(1)水交换反应过程中的活化能垒. 计算结果表明,与全水合形态不同,在这些脱质子形态中均未发现质子转移现象,这可能是由于减小的团簇电荷大大减弱了键合水分子的酸性. 而且与以往其它铝形态研究结果不同的是,脱质子 F-Al_{13}^{9+}与F-Al_{13}^{3+}形态中出现的负反应能说明形成的五配位构型有可能作为反应物而存在,而六配位结构可能是水交换反应的中间体. 因此可以推测,在水交换过程中,五配位反应物可以与一个外来水分子缔合形成一个六配位的中间体,这一反应可以归属为缔合活化机制, 表明 F-Al_{13}脱质子有可能使相应形态的水交换反应

活化机制发生改变.

表 1 采用气相模型计算的 F-Al_{13}水交换反应相对于反应物的能量($kJ \cdot mol^{-1}$)

Table 1 Calculated relative energy ($kJ \cdot mol^{-1}$) for water-exchange reactions of F-Al_{13} with GP model based on reactants

键合水	Flat-Al_{13}^{15+}		Flat-Al_{13}^{9+}		Flat-Al_{13}^{3+}	
	过渡态	中间体	过渡态	中间体	过渡态	中间体
η-OH_2(1)	17.0	—	28.6	-34.4	21.1	-9.8

2.2 Flat-Al_{13}和 Keggin-Al_{13}两种不同十三聚合铝形态水交换反应的特性比较

在 F-Al_{13}和 K-Al_{13}两种不同的十三聚合铝形态中,K-Al_{13}由于它的高度稳定性而研究得最为广泛. 以往的理论与实验研究大都认为 K-Al_{13}以及其它的单核和聚合铝形态均以稳定的六配位铝形态存在,但本文中的负反应能却表明 F-Al_{13}中有可能存在稳定五配位铝形态. 而关于水合铝形态的配位数问题恰恰是近几年来受到很多研究者关注和探讨的核心问题,稳定五配位水合铝形态是否存在一直处于争议中. Swaddle 等人采用^{17}O NMR 和分子动力学 MD 方法推测五配位单羟形态 $Al(OH)^{2+}$的稳定存在[13],随后的有关理论计算研究也支持这一观点. 如 Hanauer 等人通过量子化学团簇方法计算提出了 $Al(OH)^{2+}$为五配位的观点[14],Ruiz 等和 Ikeda 等人以 MD 模拟了 $Al(OH)_2^+$五配位构型的存在[15-16]. 但这些五配位研究均集中于水解单核铝形态,而直到目前对聚合铝形态并没有相关报道. 因此,本研究有关 F-Al_{13}水交换过程中有可能存在五配位聚合铝稳定构型的观点将有助于促进这一问题的深入理解和探讨.

以往的各种关于单核铝和聚合铝形态水交换反应的研究均支持解离活化机制,铝形态水交换反应缔合机制的实验证据相当缺乏. 本文发现脱质子可能会引起 F-Al_{13}水交换的机制发生变化,这些以前都未见报道. 应该注意到,已有研究报道了水合铝形态其它配体取代反应的缔合活化机制[17],表明水合铝形态的缔合活化机制并非完全不可能. 结合 K-Al_{13}的解离活化机制,可以推测对于不同的十三聚合铝形态,各自聚合方式的不同可能会引起水交换活化机制的变化. 由于水交换反应是控制整个溶液化学的关键反应,相关机制不同观点的提出在很大程度上有助于揭示这些铝形态的化学行为.

很多研究表明水交换反应速率与影响铝形态水解聚合机制的键合水分子活性密切相关. 然而由于 F-Al_{13}的水交换反应难以进行实验研究,因此 DFT 计算的活化能垒就成为目前研究和比较这两种不同十三聚合铝形态键合水活性仅有的途径. 与全水合 K-Al_{13}^{7+}水交换反应活化能垒(约 53 $kJ \cdot mol^{-1}$)相比[6],F-Al_{13}^{15+}拥有活性更高的键合水分子(水交换反应活化能垒约 17 $kJ \cdot mol^{-1}$),这可能正是 F-Al_{13}成为水解聚合过程中暂态的一个重要原因[18],也可以解释为何这种十三聚合铝形态的合成如此困难.

2.3 不同铝形态水交换反应研究对探讨 F-Al_{13}形成机制的重要意义

F-Al_{13}的形成机制至今尚不清楚,图 6 是目前文献报道的两种 F-Al_{13}聚合机制的综合[3,19]. 无论是路径 1 的"三聚铝"+"二聚铝"机制,还是路径 2 的"六元环"+"单核铝"机制,其核心都是要首先形成一个中心对称的平面型 Al_7 Anderson 结构的内核(由 7 个共边 AlO_6八面体所组成).

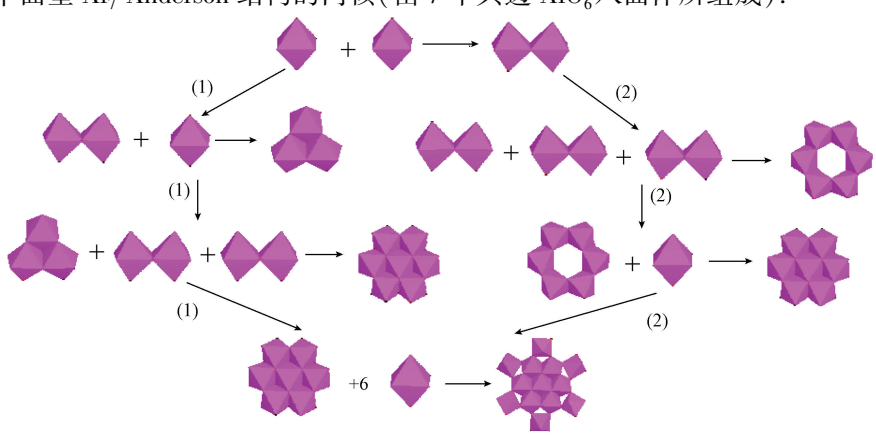

图 6 F-Al_{13}形成机制的推测

路径 1:"三聚铝"+"二聚铝"机制[19]; 路径 2:"六元环"+"单核铝"机制[3]

Fig. 6 The proposed formation mechanisms of F-Al_{13}

显然,阐明聚合反应过程中各种不同铝形态(二聚铝 Al_2、三聚铝 Al_3、Al_6六元环以及 Al_7 Anderson 内核等)的水交换反应机制正是最终解决 F-Al_{13}形成机制的关键所在.

3　结论

本文采用 DFT 方法初步探讨了 F-Al_{13}的水交换反应. 从中间体反应活化能的负值可以推测这种平面型聚合十三铝形态中可能有五配位的稳定构型存在,这与 K-Al_{13}稳定的六配位形态正好相反. 特别是 F-Al_{13}脱质子形态中缔合活化机制观点的提出,表明不同的聚合方式以及脱质子均有可能引起聚合铝水交换反应机制的变化. 目前对这些现象仍难以给予彻底明晰的阐释,进一步的深入研究非常必要. F-Al_{13}“大团簇-高电荷”的特点使得其 DFT 计算产生一定困难,本文采用脱质子的方法以降低电荷,今后的工作可以从系统考虑溶剂化效应以及外加对阴离子来降低团簇电荷等两方面入手以期深入探讨 F-Al_{13}不同形态水交换反应的性质特点. 期望本工作能对进一步深入理解水溶液中各种铝形态的形成转化以及聚合过程机制提供有益的借鉴和参考.

参　考　文　献

[1] Casey W H. Large aqueous aluminum hydroxide molecules [J]. Chem Rev, 2006, 106(1): 1-16

[2] Pascual-Cosp J, Artiaga R, Corpas-Iglesias F, et al. Synthesis and characterization of a new aluminum-based compound [J]. Dalton Trans, 2009, 32: 6299-6308

[3] Sun Z, Zhao H D, Tong H, et al. Formation and structure of $[Al_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{12}(H_2O)_{24}]Cl_{15}\cdot 13H_2O$ [J]. Chinese J Struct Chem, 2006, 25(10): 1217-1227

[4] Gatlin J T, Mensinger Z L, Zakharov L N, et al. Facile synthesis of the tridecameric Al_{13} nanocluster $Al_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(H_2O)_{24}(NO_3)_{15}$[J]. Inorg Chem, 2008, 47: 1267-1269

[5] 孙忠,赵海东,杨秀双,等. “类龟式”Al_{13}盐酸盐的制备及絮凝性能[J]. 环境化学, 2007, 26(1): 31-34

[6] Qian Z S, Feng H, Yang W J, et al. Theoretical investigation of water exchange on the nanometer-sized polyoxocation $AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ (Keggin-Al_{13}) in aqueous solution [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(44): 14402-14403

[7] Qian Z S, Feng H, Zhang Z J, et al. Theoretical exploration of the water exchange mechanism of the polyoxocation $GaO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ in aqueous solution [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2009, 73: 1588-1596

[8] Jin X Y, Yang W J, Tang J, et al. Insight into the structural characteristics of core-links and flat-aluminum tridecamers: A density functional theory study [J]. Dalton Trans, 2012, 41: 1027-1032

[9] Evans R J, Rustad J R, Casey W H. Calculating geochemical reaction pathways - Exploration of the inner-sphere water exchange mechanism in $Al(H_2O)_6^{3+}+nH_2O$ with *ab initio* calculations and molecular dynamics [J]. J Phys Chem A, 2008, 112(17): 4125-4140

[10] Qian Z S, Feng H, Yang W J, et al. Density functional studies on the structural characteristics, ^{27}Al NMR chemical shifts and the water exchange reactions of $Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}^{18+}$ (Al_{30}) in aqueous solution [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2010, 74: 1230-1237

[11] Jin X Y, Qian Z S, Lu B M, et al. Density functional theory study on aqueous aluminum-fluoride complexes: Exploration of the intrinsic relationship between water-exchange rate constants and structural parameters for monomer aluminum complexes [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(1): 288-293

[12] Nordin J P, Sullivan D J, Phillips B L, et al. An ^{17}O NMR study of the exchange of water on $AlOH(H_2O)_5^{2+}$(aq) [J]. Inorg Chem, 1998, 37: 4760-4763

[13] Swaddle T W, Rosenqvist J, Yu P, et al. Kinetic evidence for five-coordination in $AlOH^{2+}$ ion [J]. Science, 2005, 308(5727): 1450-1453

[14] Hanauer H, Puchta R, Clark T, et al. Searching for stable, five-coordinate aquated Al(Ⅲ) species. Water exchange mechanism and effect of pH [J]. Inorg Chem, 2007, 46: 1112-1122

[15] Ruiz J M, McAdon M H, Garcés J M. Aluminum complexes as models for broensted acid sites in zeolites: Structure and energetics of $[Al(OH)_4]^-$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, and intermediate monomeric species $[Al(OH)_x(H_2O)_{n-x}\cdot mH_2O]^{3-x}$ obtained by hydrolysis [J]. J Phys Chem B, 1997, 101: 1733-1744

[16] Ikeda T, Hirata M, Kimura T. Hydrolysis of Al^{3+} from constrained molecular dynamics [J]. J Chem Phys, 2006: 124, 074503

[17] Jin X Y, Qian Z S, Lu B M, et al. DFT study on the mechanism for the substitution of F^- into Al(Ⅲ) complexes in aqueous solution [J]. Dalton Trans, 2011, 40: 567-572

[18] Bi Z, Feng C H, Wang D S, et al. Transformation of Mogel Al_{13} to epsilon Keggin Al_{13} in dissolution process [J]. Colloids Surface A, 2012, 407: 91-98

[19] Seichter W, Mogel H J, Brand P, et al. Crystal stucture and formation of the aluminium hydroxide chloride $[Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{24}]Cl_{15}\cdot 13H_2O$ [J]. Eur J Inorg Chem, 1998, 6: 795-797

Density functional theory study for exploring the water-exchange reactions of Flat aluminum tridecamers

JIN Xiaoyan[1,2] *YAN Yu*[1] *YANG Wenjing*[1] *TANG Jie*[1] *BI Shuping*[1*]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Fuyang Normal College, Fuyang, 236037, China)

ABSTRACT

Density functional theory (DFT) has been employed to explore the water-exchange reactions of Flat aluminum tridecamer (F-Al_{13}) at B3LYP/6-31G level in gas phase system (GP). The water-exchange reactions of the fully protonated F-Al_{13}^{15+} and deprotonated F-Al_{13} (F-Al_{13}^{9+} and F-Al_{13}^{3+}) forms are modeled and the corresponding activation mechanisms for η-OH_2 (1) coordinated H_2O site are proposed. The characteristics of water-exchange reactions are compared between the two typical polymeric aluminum tridecamers F-Al_{13} and K-Al_{13} (Keggin Al_{13}). The significance of water-exchange reactions of various Al species (Al_2, Al_3, Al_6 and Al_7 Anderson core) to the formation mechanism of F-Al_{13} is discussed.

Keywords: Flat aluminum tridecamer (F-Al_{13}), water-exchange reactions, density functional theory (DFT).