

# Charakterystyka struktury elektronowej heteropolikwasu fosforowolframowego $H_3PW_{12}O_{40}$ modyfikowanego kationem $Fe^{2+}$

Piotr Jan Niemiec\*

Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów, Polska

## Historia artykułu

Zgłoszony: 4 grudnia 2020

Poprawiony: 17 stycznia 2021

Zaakceptowany: 1 lutego 2021

Opublikowany online:

2 lutego 2021

## Abstrakt

W pracy zbadano wpływ podstawienia atomu wolframu atomem żelaza w pierwszorzędowej strukturze heteropolikwasu fosforowolframowego o budowie anionu Keggina. Charakterystykę struktury elektronowej zmodyfikowanego heteropolikwasu przeprowadzono za pomocą: analizy populacyjnej NBO, całkowitych (TDOS) i parcjalnych (PDOS) widm gęstości stanów, energetyki i charakteru chemicznego orbitali granicznych (HOMO/LUMO) oraz rozmiaru przerwy wzbronionej (GAP). Dodatkowo zbadano mechanizm oddziaływania modyfikowanego kationem  $Fe^{2+}$  heteropolikwasu fosforowolframowego z cząsteczką  $H_2O$  pełniącą rolę środowiska reakcji chemicznej. W większości charakterystyk stwierdzono istotny wpływ wprowadzonego metalu przejściowego na ww. właściwości w stosunku do heteropolikwasu wyjściowego  $H_3PW_{12}O_{40}$ .

**Słowa kluczowe:** heteropolikwasy, DFT, analiza strukturalna

## Wstęp

Heteropolikwasy (HPA) stanowią grupę niezwykle pożądaných związków chemicznych znajdujących szerokie spektrum zastosowań m.in. w medycynie, optyce czy katalizie [1–5]. Z uwagi na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne mogą być z powodzeniem wykorzystywane zarówno w katalizie homogenicznej, jak i heterogenicznej [6–9]. Za najważniejszą własność HPA uznaje się możliwość modyfikacji ich właściwości już na poziomie molekularnym poprzez zmianę ich architektury lub składu.

Heteropolikwasy modyfikowane w pozycji atomu addenda za pomocą metalu przejściowego (ang. *TMSP – transition metal substituted polyoxometalates*) znalazły szczególne i bardzo szerokie zastosowanie w reakcjach utleniania–redukcji [10–12].

TMSP stały się obiektem badań wielu prac o tematyce teoretycznej [13–15] oraz elektrochemicznej [16–23] w celu dokładnego zbadania mechanizmu wpływu podstawienia metalu przejściowego na właściwości utleniająco–redukujące.

## Szczegóły obliczeniowe

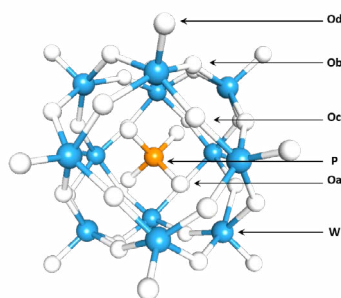
### Metoda

Obliczenia przeprowadzono za pomocą pakietu obliczeniowego TURBOMOLE v.7.1 [24], przy użyciu metody DFT (ang. *Density Functional Theory*). W symulacjach użyto funkcjonału meta-GGA opracowanego przez Pardew Burke Ernzerhoh (PBE) [25], którego część wymienna składa się z funkcjonałów  $X_{\alpha}$  [26] i PBE(X), a część korelacyjna z PW91C [27] i PBE(C). Dla wszystkich atomów użyto bazy def-TZVP [28] zawierającej funkcje rozmyte (ang. *diffuse functions*) rekomendowane do wyznaczania indeksów miękkości i twardości kwasów i zasad Lewisa [29–31].

### Model

Przedmiotem pracy jest układ o strukturze anionu Keggina [32]. Anion ten ma prawie kulisty kształt, o średnicy ok. 11 Å, a jego budowę (wraz z zaznaczonymi wszystkimi typami centrów aktywnych) przedstawiono na rysunku 1.

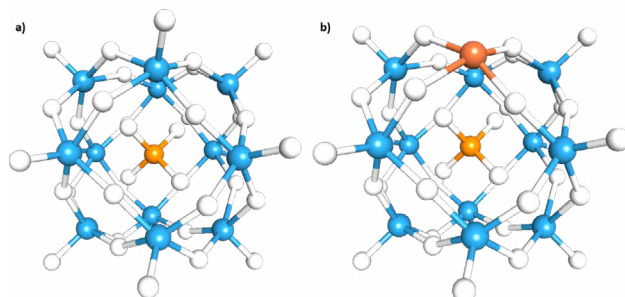
\* Autor korespondencyjny:  
p\_niemiec@pwszstar.edu.pl



**Rysunek 1.** Anion Keggina z zaznaczonymi wszystkimi typami atomów występujących w jego strukturze. (Rysunek dla konkretnego anionu  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ .)

Wewnątrz anionu Keggina znajduje się heteroatom (P – zwany jonem centralnym), który wraz z czterema atomami tlenów (Oa) tworzy wewnętrzny tetraedr  $PO_4^{3-}$ , uznawany za jednostkę centralną. Otoczony jest on czterema triadami  $W_3O_{13}$ , z której każda zbudowana jest z trzech oktaedrów metal–tlen, co prowadzi do szczególnej notacji zapisu anionu Keggina w formie  $PO_4@M_{12}O_{36}^{3-}$ . (gdzie @ w tym wzorze sugeruje enkapsulację wewnętrznego tetraedru  $PO_4^{3-}$  wewnątrz szkieletu metalowo-tlenowego (ang. *metal-oxygen framework*). Każdy z oktaedrów w swoim środku zawiera poliatom (W, zwany zwyczajowo atomem addenda) oraz cztery różne, z punktu widzenia swoich funkcji, atomy tlenu: Oa, Ob, Oc i Od. Wyróżnić można: wewnętrzny atom tlenu (Oa), wchodzący w skład wewnętrznego tetraedru, atomy tlenu mostkowe dwóch typów (Ob i Oc) oraz tlen terminalny (Od) wychodzący na zewnątrz oktaedru. Tleny mostkowe odpowiadają za wiązania O–W–O, z tą różnicą, że Ob w obrębie jednej triady, podczas gdy Oc pomiędzy triadami.

Tleny mostkowe (Ob, Oc) i tleny terminalne (Od) oraz atomy metalu addenda (w tym przypadku wolframu), stanowią potencjalne centra aktywne dla procesów katalitycznych. Z uwagi na swoją lokalizację tlen Oa, nie jest brany pod uwagę jako potencjalne centrum aktywne. Wyjątek stanowią tzw. układy lakunarne anionu Keggina, w których sumaryczna liczba poliatomów wynosi 11.



**Rysunek 2.** Heteropolikwas: a) referencyjny  $H_3PW_{12}O_{40}$ , b) modyfikowany  $H_3PW_{11}FeO_{39}$  – kolorem zaznaczono wprowadzony atom Fe

Obliczenia przeprowadzono, posługując się modelem klastrowym [33–36]. W badaniach modyfikowano w pozycji atomu addenda, referencyjny, heteropolikwas wolframowy  $H_3PW_{12}O_{40}$  (skrót: HPW), przedstawiony na rysunku 2a, podstawiając jeden z atomów wolframu atomem żelaza, otrzymując w ten sposób układ modyfikowany, o wzorze sumarycznym  $H_3PW_{11}FeO_{39}$  (skrót: HPWFe), przedstawiony na rysunku 2b.

## Narzędzia analizy struktury elektronicznej

Charakterystyka aktywnych kanałów przepływu ładunku, według metody NOCV/NOCV-(SR) (ang. *natural [spin] orbitals and natural orbitals for chemical valence*), podczas tworzenia wiązania kowalencyjnego przeprowadzona została z wykorzystaniem oprogramowania NATORBS v.3.0 [37] na bazie teorii wartościowości chemicznej opracowanej przez Nalewajskiego i Mrozka [38–42] oraz naturalnych orbitali wartościowości chemicznej [43]. Z powodu występowania układów otwarto powłokowych obliczenia przeprowadzono w rozdzielczości spinowej (NOCV-SR), analizując osobno przyczynki pochodzące od elektronów ze spinem  $\alpha$  i  $\beta$ .

Analizę centrów aktywnych wykonano, posługując się analizą populacyjną przeprowadzono według schematu NBO [44].

Rzędy wiązań scharakteryzowano według metody zaproponowanej przez Meyera [45], biorąc pod uwagę fakt, że jest ona zalecana do układów nieorganicznych otwarto powłokowych o multipletowości wyższej od dubletowej (włącznie) [46, 47].

Przy modelowaniu wpływu efektu rozpuszczalnika na energetykę i charakter orbitali granicznych posłużono się modelem COSMO [48] zaimplementowanym w używanym pakiecie obliczeniowym TURBOMOLE v7.1.

## Cel badań

Celem badań była charakterystyka wpływu wprowadzenia modyfikacji na poziomie atomowym, w pozycji atomu addenda, na strukturę elektroniczną centrów aktywnych (ładunki centrów aktywnych, widma gęstości stanów, energetykę i charakter orbitali granicznych) i geometryczną (długości i rzędy wiązań) heteropolikwasów fosforowolframowych.

## Wyniki i dyskusja

### Multipletowość stanu podstawowego

Początkowy etap obliczeń obejmował wyznaczenie multipletowości stanu podstawowego modyfikowanego w pozycji atomu addenda, heteropolikwasu o wzorze sumarycznym  $H_3PW_{11}FeO_{39}$

przedstawionym na rysunku 2b. Obliczenia przeprowadzono w trybie otwartopowłokowym, dla multipletowości singletowej, trypletowej oraz kwintetowej. Na podstawie analizy wartości różnicy energii poszczególnych stanów analizowanego układu stwierdzono, że w stanie podstawowym układ występuje w multipletowości trypletowej z dwoma niesparowanymi elektronami zlokalizowanymi na walencyjnych orbitalach  $3d$  atomu żelaza.

### Długości i rzędy wiązań

Analizę wpływu wprowadzenia atomu żelaza do struktury anionu Keggina rozpoczęto od jego geometrii. W trakcie obliczeń wyznaczono wartości długości i rzędów wiązań. W wyniku wykonania wstępnej analizy wymienionych parametrów dla całego anionu Keggina stwierdzono, że parametry te ulegają znaczącej zmianie jedynie w pierwszej strefie koordynacyjnej wprowadzonego kationu żelaza. Na tej podstawie dalsze rozważania przeprowadzono tylko w obrębie najbliższego sąsiedztwa kationu  $Fe^{2+}$ . Wartości długości i rzędów wiązań dla układu HPW i HPWFe przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Wartości długości ( $d$  [Å]) i rzędów wiązań (BO [-]) w układzie referencyjnym (HPW) i modyfikowanym (HPWFe)

Długość/ rząd wiązania	HPW	HPWFe
$d(Fe/W-Oa)$	2,59	2,29
$d(Fe/W-Ob)$	1,98/1,99	1,87/1,91
$d(Fe/W-Oc)$	1,90/1,94	1,87/1,91
$BO(Fe/W-Oa)$	0,09	0,19
$BO(Fe/W-Ob)$	0,68/0,65	0,60/0,71
$BO(Fe/W-Oc)$	1,00/0,87	0,71/0,61

Na podstawie wartości przedstawionych w tabeli 1 długości i rzędów wiązań stwierdzono, że wszystkie wiązania z udziałem atomu Fe są krótsze niż w układzie referencyjnym (z udziałem W). Największa zmiana zaobserwowana została dla wiązania  $Fe-Oa$  (0,3Å). Wiązania pomiędzy atomem żelaza i atomami tlenu mostkowych (zarówno Ob jak i Oc) są o ok 0,1Å krótsze niż w układzie referencyjnym.

Analizując wartości rzędów wiązań z udziałem atomu Fe, wykazano, że z wyjątkiem wiązania  $Fe-Oa$ , są one nieznacznie niższe w układzie HPWFe niż HPW. Na podstawie wartości długości i rzędów wiązań nasuwa się wniosek o możliwie mocniejszym osadzeniu się atomu żelaza w stosunku do atomu wolframu w strukturze heteropolikwasu.

### Analiza populacyjna centrów aktywnych

Wpływ wprowadzonego metalu przejściowego (Fe) na strukturę elektronową heteropolikwasu zbadano w oparciu o analizę populacyjną NBO (ang. *natural bond analysis*) centrów aktywnych (TM, Ob i Oc) obejmujących jego pierwszą strefę koordynacyjną. Z racji geometrycznego umiejscowienia atomu Oa nie jest on brany pod uwagę jako (dostępne) centrum aktywne, niemniej jednak dla pełności zestawienia również i jego ładunek został pokazany. Obliczone wartości zebrano i przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Wartości ładunków [-] na poszczególnych centrach aktywnych uzyskanych na podstawie analizy populacyjnej NBO dla układu referencyjnego (HPW) i modyfikowanego (HPWFe)

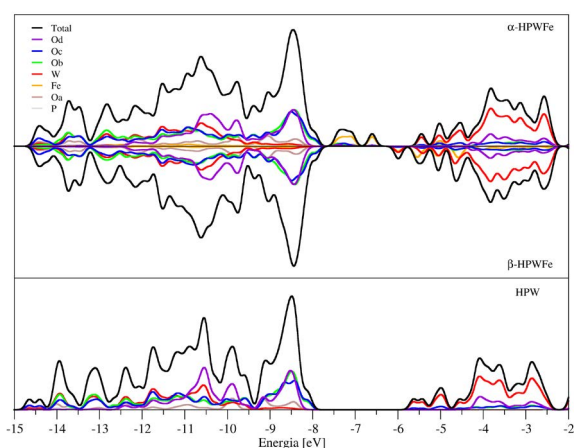
Długość/ rząd wiązania	HPW	HPWFe
Oa	-1,12	-1,13
W/Fe	1,71	1,33
Ob	-0,66/-0,65	-0,62/-0,65
Oc	-0,60/-0,62	-0,60/-0,61

Na podstawie analizy wartości ładunków zamieszczonych w tabeli 2, stwierdzono, że wprowadzenie atomu żelaza w miejsce atomu wolframu nie wpływa w sposób znaczący na rozkład ładunku centrów tlenowych w cząsteczce heteropolikwasu. Zmiany mają charakter jedynie „kosmetyczny”, nie zmieniając w żaden istotny sposób mocy nukleofilowości (ocenianej tutaj na podstawie bezpośredniej wartości ładunku) centrów tlenowych znajdujących się w pierwszej strefie koordynacyjnej wprowadzonego atomu addenda.

### Widmo gęstości stanów

W celu głębszej analizy wpływu metalu na właściwości centrum aktywnych przeprowadzono analizę widma gęstości stanów. Całkowite (TDOS) i parcjalne (PDOS) widma gęstości stanów dla układu HPWFe (dla elektronów ze spinem  $\alpha$  – górna część rysunku i  $\beta$  – jego dolna część) oraz HPW przedstawiono na rysunku 3.

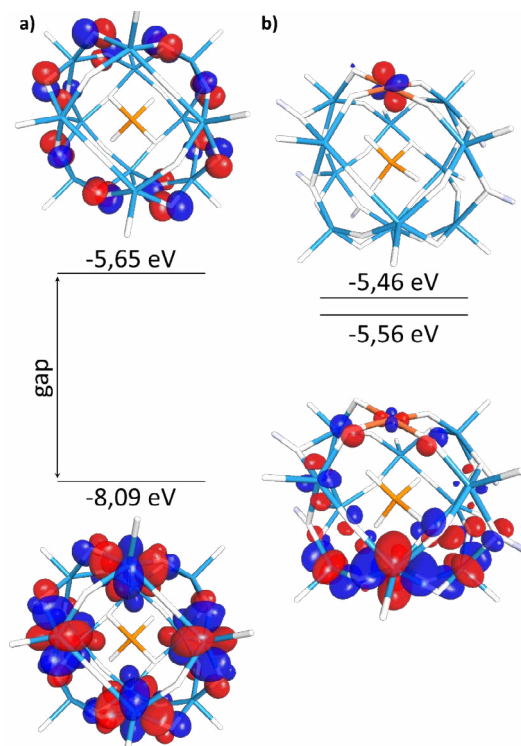
Zarówno pasmo walencyjne, jak i przewodnictwa układu HPWFe przesunięte są w kierunku niższych energii w stosunku do HPW. Kształt i kompozycja (skład jakościowy) głównych pasm, walencyjnego i przewodnictwa, są zbliżone w obu układach. Istotną obserwowaną różnicą jest pojawienie się w układzie HPWFe dodatkowych pików pomiędzy pasmami w przedziale energii  $-8$  eV do  $-6$  eV. Na podstawie analizy przedstawionych widm stwierdzono, że dodatkowe piki zbudowane są niemal wyłącznie z orbitali  $3d$  kationu  $Fe^{2+}$ .



**Rysunek 3.** Całkowite (TDOS) i parcyjne (PDOS) widma gęstości stanów dla układów: a) HPWFe elektronów  $\alpha/\beta$  i b) HPW (widmo parcyjne dla elektronów  $\alpha/\beta$  jest identyczne stąd pokazano tylko jedno z nich – dla elektronów ze spinem  $\alpha$ )

### Energetyka i charakter orbitali granicznych

Wprowadzenie kationu  $\text{Fe}^{2+}$ , jako jednego z poliatomów, ma duży wpływ na energetykę i charakter orbitali granicznych. Wartości energii, rozmiar przerwy energetycznej i graficzny obraz orbitali HOMO i LUMO układu modyfikowanego i referencyjnego przedstawiono na rysunku 4.



**Rysunek 4.** Wartości energii, rozmiar przerwy energetycznej i graficzny obraz orbitali HOMO i LUMO układu a) referencyjnego (HPW) i b) modyfikowanego (HPWFe)

Na podstawie wartości odpowiadającym konkretnym energią orbitali granicznych dla HPWFe, zamieszczonych na rysunku 4, stwierdzono, że są one zdecydowanie różne od wartości dla układu referencyjnego. Energia najwyższego zajętego orbitalu molekularnego uległa znacznemu podwyższeniu (z  $-8,09$  eV w HPW do  $-5,56$  eV w HPWFe), podczas gdy najniższego nieobsadzonego orbitalu molekularnego – mniej istotnemu obniżeniu (z  $-5,65$  eV dla HPW do  $-5,46$  eV dla HPWFe). Wymowny wzrost wartości energii orbitalu HOMO w połączeniu z niewielką zmianą energii orbitalu LUMO prowadzi do zdecydowanej zmiany rozmiaru przerwy energetycznej (GAP) z  $2,44$  eV dla HPW do  $0,10$  eV dla HPWFe.

Na podstawie przeprowadzonej dyskusji można przypuszczać, że wprowadzenie do struktury heteropolikwasu o geometrii anionu Keggina atomu żelaza w miejsce atomu wolframu może być odpowiedzialne za wzrost właściwości utleniających układu HPWFe w stosunku do HPW (mniejsza wartość przerwy energetycznej).

W celu wnikliwszej analizy wpływu obecności kationu  $\text{Fe}^{2+}$  w strukturze anionu Keggina na energetykę orbitali granicznych wyznaczono udział poszczególnych orbitali atomowych w tworzeniu orbitali granicznych. Wartości dla układu HPW i HPWFe przedstawiono w tabeli 3.

**Tabela 3.** Kompozycja orbitali granicznych układu referencyjnego (HPW) i modyfikowanego (HPWFe)

Atom	HPW	HPWFe
HOMO		
P	0,00	0,15
Oa	0,07	0,50
Fe	–	82,97
W	0,86	5,34
Ob	44,54	3,22
Oc	53,39	3,93
Od	1,10	3,90
LUMO		
P	0,02	0,00
Oa	0,00	0,01
Fe	–	1,47
W	75,15	73,83
Ob	8,43	11,49
Oc	15,36	12,50
Od	0,41	0,36

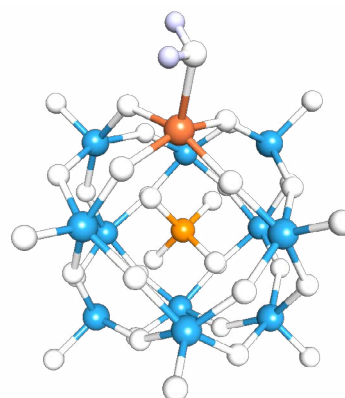
Analizując dane z powyższej tabeli, stwierdzono, że podstawienie atomem żelaza atomu wolframu zmienia w sposób znaczący chemiczny charakter orbitalu HOMO. Dla układu referencyjnego orbital HOMO zbudowany jest głównie

z orbitali  $2p$  tlenów mostkowych  $O_b$  i  $O_c$  (łączny udział około 98%). W układzie HPWFe ich łączny udział nie przekracza 10%, a decydującym przyczynkiem, kształtującym tym samym chemiczny charakter orbitalu HOMO układu modyfikowanego, jest obecność ponad 80% orbitali  $3d$  atomu Fe. Na tej podstawie można przypuszczać, że podwyższenie energii orbitalu HOMO dyskutowany w poprzedniej sekcji wynika z dominującego udziału orbitali  $3d$  Fe.

Orbital LUMO nie wykazuje już tak istotnego zróżnicowania w swojej kompozycji, i zarówno dla HPW jak i HPWFe zbudowany jest głównie z orbitali  $5d$  W domieszkowanych orbitalami  $2p$  obu typów tlenów mostkowych. Łączna zawartość wymienionych przyczynków dla obu analizowanych układów oscyluje w okolicy 90% całego najniższego niezajętego orbitalu molekularnego.

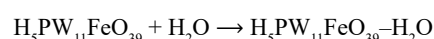
### Analiza oddziaływania HPWFe z cząsteczką rozpuszczalnika – $H_2O$

Wprowadzony do struktury heteropolikwasu kation żelaza nie jest w pełni wysycony (posiada pięć z sześciu możliwych ligandów). Z uwagi na fakt, że większość reakcji z udziałem modyfikowanych heteropolianionów przebiega w obecności rozpuszczalnika np.  $H_2O$  należy spodziewać się, że ostatnie miejsce koordynacyjne z jego pierwszej strefy okupowane będzie właśnie przez cząsteczkę wody. Analizowane w tej części pracy układy przedstawiono na rysunku 5.



**Rysunek 5.** Struktura układu modyfikowanego z zaadsorbowaną cząsteczką rozpuszczalnika –  $H_2O$  na centrum metalicznym Fe ( $H_5PW_{11}FeO_{39}-H_2O$ ).

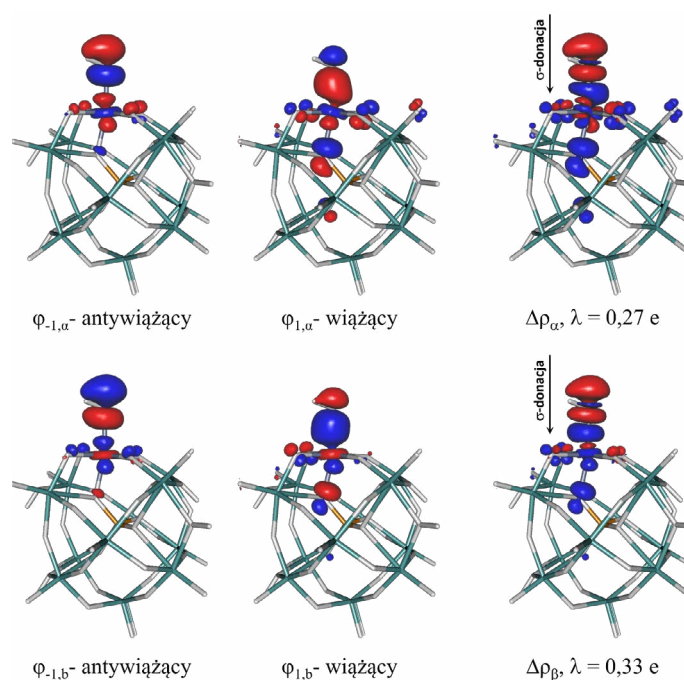
W celu oszacowania czy cząsteczka  $H_2O$  będzie ulegała spontanicznemu przyłączeniu się do centrum metalicznego, obliczono wartość  $\Delta G$  ( $T = 295$  K,  $p = 101325$  Pa) dla następujących reakcji:



Otrzymana, mniejsza od zera, wartość  $\Delta G$  ( $-4,47$  kJ/mol) wskazuje na możliwą samorzutność analizowanej reakcji.

### Charakterystyka wiązania Fe–O (z $H_2O$ )

Obliczone wartości długości i rzędu wiązania Fe–O wynoszą kolejno  $2,18$  Å i  $0,37$ , co wskazuje na powstanie słabego



**Rysunek 6.** Pary komplementarnych orbitali NOCV ( $\varphi_{-1,\alpha}$ ,  $\varphi_{1,\alpha}$ ,  $\varphi_{-1,\beta}$ ,  $\varphi_{1,\beta}$ ) oraz odpowiadające im aktywne kanały przepływu ładunku ( $\Delta\rho_\alpha$ ,  $\Delta\rho_\beta$ ) wraz z wartościami własnymi ( $\lambda$ ) kolejno dla elektronów ze spinem  $\alpha$  (rzęd górny) i  $\beta$  (rzęd dolny). Kolor czerwony przy aktywnych kanałach przepływu ładunku oznacza odpływ elektronów, podczas gdy niebieski – ich przyływ.

kowalencyjnego wiązania pojedynczego. Można przypuszczać, że powstałe długie i słabe wiązanie (Fe–O) może być przyczyną zwiększonej reaktywności układu modyfikowanego (HPWFe) w obecności reaktywnych ugrupowań tlenowych (ROS = O<sub>2</sub> lub H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na skutek możliwej wymiany ligandów H<sub>2</sub>O na O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (w zależności od warunków prowadzenia reakcji) i potencjalnej aktywacji cząsteczki ROS na centrum metalicznym. Proces ten stanowi ciekawy materiał na następną pracę.

### Adsorpcja H<sub>2</sub>O na centrum metalicznym Fe

W celu szczegółowego zbadania oddziaływania kationu Fe<sup>2+</sup> z cząsteczką wody przeprowadzono analizę naturalnych orbitali wartościowości chemicznej w rozdzielczości spinowej. Na rysunku 6 przedstawiono pary komplementarnych orbitali NOCV ( $\varphi_{-1,\alpha}$ ,  $\varphi_{1,\alpha}$ ,  $\varphi_{-1,\beta}$ ,  $\varphi_{1,\beta}$ ) oraz odpowiadające im aktywne kanały przepływu ładunku ( $\Delta\rho_{\alpha}$ ,  $\Delta\rho_{\beta}$ ) kolejno dla elektronów ze spinem  $\alpha$  (rzęd górny) i  $\beta$  (rzęd dolny) opisujące proces tworzenia wiązania pomiędzy układem HPWFe, a dokładniej kationem Fe i cząsteczką H<sub>2</sub>O.

Obie pary orbitali NOCV, są bardzo podobne i wykazują symetrię typu sigma. W proces kreacji wiązania Fe–O zaangażowane są głównie niewiążące orbitale  $2p$  atomu tlenu (z H<sub>2</sub>O) oraz orbitale  $3d$  Fe<sup>2+</sup> domieszkowane orbitalami  $2p$  tlenów (O<sub>a</sub>, O<sub>b</sub> i O<sub>c</sub>) skoordynowanych z atomem wprowadzonego metalu.

Szczegółowa analiza aktywnych kanałów przepływu ładunku wykazała, że podczas tworzenia wiązania Fe–O zachodzi wyłącznie  $\sigma$ -donacja elektronów, w ilości 0,60e (0,27e <sup>$\alpha$</sup>  + 0,33e <sup>$\beta$</sup> ) z cząsteczki liganda (H<sub>2</sub>O) na niezajęte orbitale  $3d$  centrum metalicznego wbudowanego w strukturę anionu Keggina. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że analiza przepływu ładunku została pokazana tylko dla pary orbitali o największej wartości własnej. Znaczy to, że może istnieć szereg zdecydowanie mniejszych kanałów przepływu ładunku, które swoim charakterem mogą wspomóc aktywację cząsteczki wody na centrum metalicznym.

### Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń, wpływu podstawienia atomu wolframu kationem żelaza (Fe<sup>2+</sup>) stwierdzono że wprowadzony do układu kation wpływa:

- w sposób nieznaczny na rozkład ładunku tlenowych centrów aktywnych znajdujących się w jego pierwszej strefy koordynacyjnej;
- w sposób zauważalny na geometryczne zmiany heteroplanionu ograniczające się jedynie do jego pierwszej strefy koordynacyjnej;
- na widmo gęstości stanów poprzez pojawienie się pików

nieobecnych w układzie referencyjnym, dla którego leżą one w obszarze przerwy wzbronionej;

- na energetykę i charakter orbitali granicznych;
- na rozmiar przerwy energetycznej, zwiększając właściwości utleniające heteropolikwasów.

Na skutek  $\sigma$ -donacji kation Fe<sup>2+</sup> bierze czynny udział w procesie wiązania cząsteczki H<sub>2</sub>O mogącej pełnić rolę cząsteczki rozpuszczalnika, odpowiedzialnego za środowisko reakcji.

Podsumowując, należy stwierdzić, że przeprowadzona na poziomie atomowym modyfikacja heteropolikwasu fosforowolframowego polegająca na zastąpieniu kationu W<sup>6+</sup> przez Fe<sup>2+</sup> może mieć istotny wpływ na właściwości katalityczne tego układu. Zmiana charakteru i energetyki orbitali granicznych sugeruje, że zdolności utleniające układu modyfikowanego powinny być zdecydowanie wyższe niż układu niemodyfikowanego.

### Podziękowania

Praca została wykonana z wykorzystaniem Infrastruktury PL-Grid

### Przypisy

1. Wei Y, Xu B, Barnes CL, Peng Z. An efficient and convenient reaction protocol to organoimido derivatives of polyoxometalates. *Journal of the American Chemical Society*. 2001;123(17):4083–4084. doi: <https://doi.org/10.1021/ja004033q>.
2. Vazylyev M, Sloboda-Rozner D, Haimov A, Maayan G, Neumann R. Strategies for oxidation catalyzed polyoxometalates at the interference of homogeneous and heterogeneous catalysis. *Topics in Catalysis*. 2005;34:93–99. doi: <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3793-5>.
3. Shigeta S, Mori S, Kodama E, Kodama J, Takahashi K, Yamase T. Broad spectrum anti-RNA virus activities of titanium and vanadium substituted polyoxotungstates. *Antiviral Research*. 2003;58(3):265–271. doi: [https://doi.org/10.1016/S0166-3542\(03\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0166-3542(03)00009-3).
4. Hierle R, Badan J, Zyss J. Growth and characterization of a new material for nonlinear optics: methyl-3-nitro-4-pyridine-1-oxide (POM). *Journal of Crystal Growth*. 1984; 69(2-3):545–554. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90366-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90366-X).
5. Qiu W, Zheng Y, Haralampides KA. Study on a novel POM-based magnetic photocatalyst: Photocatalytic degradation and magnetic separation. *Chemical Engineering Journal*. 2007;125(3):165–176 doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.025>.

6. Mizuno N, Misono M. Heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*. 1998;98(1):199–218. doi: <https://doi.org/10.1021/cr960401q>.
7. Kozhevnikov IV. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent poly oxometalates in liquid-phase reactions. *Chemical Reviews*. 1998;98(1):171–198. doi: <https://doi.org/10.1021/cr960400y>.
8. Okuhara T, Mizuno N, Misono M. Catalytic chemistry of heteropoly compounds. *Advances in Catalysis*. 1996;41:113–252. doi: [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60041-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60041-3).
9. Kozhevnikov IV. Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 1995;37(2):311–352. doi: <https://doi.org/10.1080/01614949508007097>.
10. Casarini D, Centi G, Jiru P, Lena V, Tvaruzkova Z. Reactivity of molybdovanadophosphoric acids: influence of the presence of vanadium in the primary and secondary structure. *Journal of Catalysis*. 1993;143(2):325–344. doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1280>.
11. Harrup MK, Hill CL. Polyoxometalate catalysis of the aerobic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur. *Inorganic Chemistry*. 1994;33(24):5448–5455. doi: <https://doi.org/10.1021/ic00102a017>.
12. Neumann R, Abu-Gnim C. Alkene oxidation catalyzed by a ruthenium-substituted heteropolyanion,  $\text{SiRu(L)W}_{11}\text{O}_{39}$ : the mechanism of the periodate-mediated oxidative cleavage. *Journal of the American Chemical Society*. 1990;112(16):6025–6031. doi: <https://doi.org/10.1021/ja00172a018>.
13. Weber RS. Molecular orbital study of C-H bond breaking during the oxidative dehydrogenation of methanol catalyzed by metal oxide surfaces. *Journal of Physical Chemistry*. 1994;98(11):2999–3005. doi: <https://doi.org/10.1021/j100062a042>.
14. Zhang FQ, Zhang XM, Wu HS, Jiao H. Structural and electronic properties of hetero-transition-metal Keggin anions: a DFT study of  $\alpha/\beta\text{-[XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $X = \text{Cr}^{\text{VI}}, \text{V}^{\text{V}}, \text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{III}}, \text{Ni}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{and Zn}^{\text{II}}$ ) relative stability. *Journal of Physical Chemistry A*. 2007;111(1):111, 159–166. doi: <https://doi.org/10.1021/jp064732a>.
15. Maestre JM, Lopez X, Bo C, Poblet J-M, Casañ-Pastor N. Electronic and magnetic properties of  $\alpha$ -Keggin anions: a DFT study of  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ , ( $M = \text{W}, \text{Mo}; X = \text{Al}^{\text{III}}, \text{Si}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{III}}$ ) and  $[\text{SiM}_{11}\text{VO}_{40}]^{m-}$  ( $M = \text{Mo and W}$ ). *Journal of the American Chemical Society*. 2001;123(16):3749–3758. doi: <https://doi.org/10.1021/ja003563j>.
16. Zonnevijlle F, Tourné CM, Tourné GF. Preparation and characterization of heteropolytungstates containing group 3a elements. *Inorganic Chemistry*. 1982;21(7):2742–2750. doi: <https://doi.org/10.1021/ic00137a041>.
17. Nakajima K, Eda K, Himeno S. Effect of the central oxoanion size on the voltammetric properties of Keggin-type  $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$  ( $n = 2 - 6$ ) complexes. *Inorganic Chemistry*. 2010;49(11):5212–5216. doi: <https://doi.org/10.1021/ic1003353>.
18. Altenau JJ, Pope MT, Prados RA, So H. Models for heteropoly blues: Degrees of valence trapping in vanadium(IV)- and molybdenum(V)-substituted Keggin anions. *Inorganic Chemistry*. 1975;14(2):417–421. doi: <https://doi.org/10.1021/ic50144a042>.
19. Keita B, Nadjo L. New oxometalate-based materials for catalysis and electrocatalysis. *Materials Chemistry and Physics*. 1989;22(1–2):77–103. doi: [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90032-1](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90032-1).
20. Sun W, Liu H, Kong J, Xie G, Deng J. Redox electrochemistry of Keggin type iridium-substituted heteropolytungstates and their electrocatalytic activity toward the reduction of nitrite ion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1997;437(1–2):67–76. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00356-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00356-2).
21. Rong C, Anson FC. Simplified preparations and electrochemical behavior of two chromium-substituted heteropolytungstate anions. *Inorganic Chemistry*. 1994;33(6):1064–1070. doi: <https://doi.org/10.1021/ic00084a016>.
22. Maeda K, Katano H, Osakai T, Himeno S, Saito A. Charge dependence of one-electron redox potentials of Keggin-type heteropolyoxometalate anions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;389(1–2):167–173. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03872-E](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03872-E).
23. Dong S, Xi X, Tian M. Study of the electrocatalytic reduction of nitrite with silicotungstic heteropolyanion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;385(2):227–233. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03770-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03770-4).
24. Turbomole V6.3 2011 adoUoKa. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH – Turbomole GmbH saf. <http://www.turbomole.com>.
25. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996;77(18):3865–3868. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
26. Slater JC. The self-consistent field for molecular and solids. Quantum theory of molecular and solids. Vol. 4. New York: McGraw-Hill; 1974.
27. Perdew JP, Wang Y. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *Physical Review B. Condensed Matter*.

- 1992;46(20):12947–12954. doi: <https://doi.org/10.1103/physrevb.46.12947>.
28. Schaefer A, Horn H, Ahlrichs R. Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *The Journal of Chemical Physics*. 1992;97: 2571.
29. Schäfer A, Horn H, Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*. 1992;97(4):2571–2577. doi: <https://doi.org/10.1063/1.463096>.
30. Pearson RG. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*. 1963;85(22):3533–3539. doi: <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
31. Pearson RG. Hard and soft acids and bases, HSAB. Part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*. 1968;45(9):581–586. doi: <https://doi.org/10.1021/ed045p581>.
32. Pearson RG. Hard and soft acids and bases, HSAB. Part II: Underlying theories. *Journal of Chemical Education*. 1968;45(10):643–648. doi: <https://doi.org/10.1021/ed045p643>.
33. Keggin JF. The structure and formula of 12-phosphotungstic acid. *Proceedings of the Royal Society A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1934;144(851):75–100. doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0035>.
34. Geneste G, Morillo J, Finocchi F. Adsorption and diffusion of Mg, O, and O<sub>2</sub> on the MgO(001) flat surface. *The Journal of Chemical Physics*. 2005;122(17):174707. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1886734>.
35. Idriss H, Barteau MA. Active sites on oxides: from single crystals to catalysts. *Advances in Catalysis*. 2000;45:261–331. doi: [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45016-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45016-X).
36. Freund H-J, Pacchioni G. Oxide ultra-thin films on metals: new materials for the design of supported metal catalysts. *Chemical Society Reviews*. 2008;37(10):2224–2242. doi: <https://doi.org/10.1039/B718768H>.
37. Pacchioni G. Electronic interactions and charge transfers of metal atoms and clusters on oxide surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(6):1737–1757. doi: <https://doi.org/10.1039/C2CP43731G>.
38. Natorbs (version 3.0) – universal tool for computing natural (spin)orbitals and natural orbitals for chemical valence <http://www.chemia.uj.edu.pl/~mradon/natorbs>.
39. Nalewajski RF, Mrozek J, Formosinho SJ, Varandas AJC. Quantum mechanical valence study of a bond-breaking–bond-forming process in triatomic systems. *International Journal of Quantum Chemistry*. 1994;52(5):1153–1176. doi: <https://doi.org/10.1002/qua.560520504>.
40. Nalewajski RF, Mrozek J. Modified valence indices from the two-particle density matrix. *International Journal of Quantum Chemistry*. 1994;51(4):187–200. doi: <https://doi.org/10.1002/qua.560510403>.
41. Nalewajski RF, Mrozek J, Mazur G. Quantum chemical valence indices from the one-determinantal difference approach. *Canadian Journal of Chemistry*. 1996;74(6):1121–1130. doi: <https://doi.org/10.1139/v96-126>.
42. Nalewajski RF, Mrozek J, Michalak A. Two-electron valence indices from the Kohn-Sham orbitals. *International Journal of Quantum Chemistry*. 1997;61(3):589–601. doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1997\)61:3<589::AID-QUA28>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1997)61:3<589::AID-QUA28>3.0.CO;2-2).
43. Nalewajski RF, Mrozek J, Michalak A. Exploring bonding patterns of molecular systems using quantum mechanical bond multiplicities. *Polish Journal of Chemistry*. 1998;72(2S):1779–1791.
44. Mitoraj M, Michalak A. Natural orbitals for chemical valence as descriptors of chemical bonding in transition metal complexes. *Journal of Molecular Modeling*. 2007;13(2):347–355. doi: <https://doi.org/10.1007/s00894-006-0149-4>.
45. Reed AE, Weinstock RB, Weinhold F. Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*. 1985;83(2):735. doi: <https://doi.org/10.1063/1.449486>.
46. Mayer I. Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory. *Chemical Physics Letters*. 1983;97(3):270–274. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)80005-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80005-0).
47. Bridgeman AJ, Cavigliasso G, Ireland LR, Rothery J. The Mayer bond order as a tool in inorganic chemistry. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 2001;14: 2095–2108. doi: <https://doi.org/10.1039/B102094N>.
48. Fowe EP, Therrien B, Süß-Fink G, Daul C. Electron-structure calculations and bond order analysis using density functional theory of cationic dinuclear arene ruthenium complexes. *Inorganic Chemistry*. 2008;47(1):42–48. doi: <https://doi.org/10.1021/ic7007914>.
49. Klamt A, Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *Journal of Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1993;5:799–805. doi: <https://doi.org/10.1039/P29930000799>.



## The electronic structure of phosphotungstic ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) heteropolyacids modified by $\text{Fe}^{2+}$ cation

---

### Abstract

In this paper the influence of substituting the tungsten atom with an iron ion in the primary structure of the phosphotungstic heteropolyacid with the Keggin anion structure was investigated. Characterization of the electronic structure of the modified heteropolyacid was performed using: population analysis according to NBO scheme, total (TDOS) and partial (PDOS) density of states spectra, energy and chemical character of frontier orbitals (HOMO / LUMO) and the size of the HOMO-LUMO band gap. Additionally, the mechanism of interaction between the  $\text{Fe}^{2+}$  with  $\text{H}_2\text{O}$  molecule, acting as a chemical reaction medium, was investigated. Most cases showed a significant effect of the introduced transition metal ion ( $\text{Fe}^{2+}$ ) on the above-mentioned properties in relation to the nonmodified heteropolyacid  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

**Keywords:** heteropolyacids, density functional theory, electronic structure, catalysis, NOCV-SR

---