

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 546.621

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАНАДАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
С ТЕТРАОКСОАНИОНАМИ MO_4 ВО ВНУТРЕННЕЙ СФЕРЕ
СМЕШАНОВАЛЕНТНОГО КЛАСТЕРА $\text{V}_{20}\text{O}_{46}$**

© 2020 г. О. П. Чаркин^{а, *}, Н. М. Клименко^б^аИнститут проблем химической физики РАН,

пр-т Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бМИРЭА – Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: charkin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 09.12.2019 г.

После доработки 30.12.2019 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

В рамках метода функционала плотности выполнены расчеты высокоспиновых изомеров анионов $\text{MO}_4\text{V}_{20}\text{O}_{46}^{n-}$ ($S = 9$) с тетраоксоанионами MO_4 , расположенными во внутренней и внешней сферах смешановалентного каркаса $\text{V}_{20}\text{O}_{46}$. Установлено, что у всех систем эндоэдральные изомеры значительно выгоднее экзоэдральных. У комплексов с атомами M переходных металлов ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$) явно доминирует центрированный *орто*-изомер $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}^{n-}$. У комплексов с атомами непереходных элементов ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Se}$) помимо *орто*- $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}^{n-}$ локализован *мета*-изомер $\text{MO}_3@V_{20}\text{O}_{47}^{n-}$ с пирамидальным анионом MO_3 и четвертым атомом кислорода, связанным с трехвалентным каркасным атомом ванадия внутренней связью $\text{O}=\text{V}^{\text{III}}$. У комплексов с дианионами SO_4^{2-} и SeO_4^{2-} обе *орто*- и *мета*-структуры не отвечают особым точкам поверхности потенциальной энергии и при оптимизации без барьера трансформируются в изомер $\text{MO}_2@V_{20}\text{O}_{48}^{2-}$ с двумя мостиками $M-\text{O}-\text{V}^{\text{III}}$ и двумя внутренними связями $\text{O}=\text{V}^{\text{III}}$. Рассмотрен характер геометрических деформаций, сдвигов частот нормальных колебаний и перераспределения электронной и спиновой плотности между внедренным “гостем” MO_4 и каркасом по сравнению с изолированными системами MO_4^{n-} и $\text{V}_{20}\text{O}_{46}$. Результаты сопоставлены с данными предыдущих расчетов комплексов $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{50}^{n-}$ с теми же анионами внутри валентно-насыщенного кластера $\text{V}_{20}\text{O}_{50}$. Предсказана стабильность и структура “матрешечного” кластера $\text{V}_4\text{O}_6@V_{20}\text{O}_{50}$ ($S = 9$) с более сложным тетраэдрическим гостем V_4O_6 внутри каркаса $\text{V}_{20}\text{O}_{50}$.

Ключевые слова: смешановалентный комплекс, эндо- и экзоэдральные изомеры, валентно-ненасыщенный каркас, метод функционала плотности, полиоксованадаты

DOI: 10.31857/S0044457X20060021

ВВЕДЕНИЕ

Полиоксованадаты образуют большой класс соединений, уникальных по разнообразию их топологии и электронной структуры и перспективам практического использования в различных областях: медицине, материаловедении, катализе, магнетизме и др. [1–7]. Особый интерес представляют соединения с замкнутыми оксованадатными каркасами (“хозяевами”), во внутреннюю полость которых внедрены различные “гостевые” анионы с образованием эндоэдральных комплексов типа $[\text{V}_{18}\text{O}_{40}(\text{OH})_2(\text{X})]^{11-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SH}$), $[\text{V}_{18}\text{O}_{38}(\text{OH})_4(\text{Y})]^{9-}$

($\text{Y} = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_2$) и $[\text{V}_{18}\text{O}_{41}(\text{OH})(\text{Z})]^{10-}$ ($\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{HCO}_2$) [8], а также $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{OH})_2(\text{N}_3)]^{12-}$, $[\text{V}_{18}\text{O}_{43}(\text{OH})(\text{N}_3)]^{10-}$, $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{OH})_2(\text{NCS})]^{10-}$ [9] и др. Оксованадатные каркасы формируются с помощью эффекта шаблонирования (templating effect) гостевых анионов и зависят от их размера и формы. В серии работ [8–15] синтезированы и исследованы их комплексы с внедренными тетраэдрическими и тригональными оксоанионами типа $[\text{V}_{18}\text{O}_{35}(\text{OH})_7(\text{VO}_4)]^{6-}$ [8], $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{PO}_4)]^{9-}$ [10], $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]^{8-}$ [11], $[\text{V}_{18}\text{O}_{43}(\text{OH})(\text{NO}_3)]^{10-}$ [12] и др.

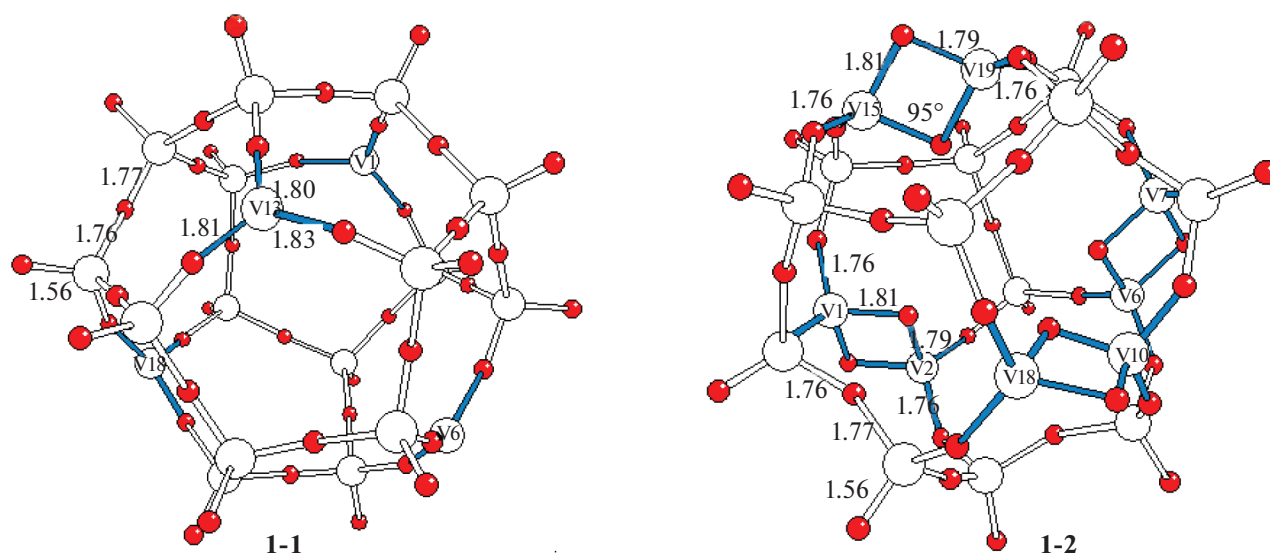


Рис. 1. Структуры изомеров 1-1 и 1-2 смешановалентного кластера $V_{20}O_{46}$ в изолированном состоянии.

(сводка структурно охарактеризованных эндоэдральных оксованадатных комплексов дана в [13]).

В предыдущей работе [16] в рамках метода функционала плотности (DFT) были рассчитаны структурные, колебательные и энергетические характеристики эндоэдральных и экзоэдральных изомеров у серии изоэлектронных комплексов типа $MO_4V_{20}O_{50}^{n-}$, в которых тетраэдрические оксоанионы MO_4^{n-} (“гости”) с различными центральными атомами М расположены во внутренней и внешней сферах додекаэдрического валентно-насыщенного каркаса $V_{20}O_{50}$ (“хозяина”) с внутренним диаметром ~ 10 Å.

Настоящая работа является продолжением [16] и посвящена DFT-расчетам изомеров родственных анионов $MO_4V_{20}O_{46}^{n-}$ и их литиевых солей $MO_4V_{20}O_{46}Li_n$ с теми же гостевыми анионами MO_4^{n-} внутри и снаружи смешановалентного кластера-“хозяина” $V_{20}O_{46}$ с четырьмя трехвалентными атомами ванадия V^{III} (ниже обозначены как $MO_4@V_{20}O_{46}^{n-}$ и $MO_4@V_{20}O_{46}Li_n$). Нас интересовало взаимное влияние “гость–хозяин” и его проявления в перераспределении электронной и спиновой плотности между “гостем” и “хозяином”, а также в изменении состава, структурных и колебательных характеристик внедренного гостя MO_4 в зависимости от его заряда и природы центрального атома М. Полученные данные сопоставлены с результатами расчетов валентно-насыщенных комплексов $MO_4V_{20}O_{50}^{n-}$ [16].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Как и в [16], расчеты кластера $V_{20}O_{46}$, изомеров анионов $MO_4V_{20}O_{46}^{n-}$ и их “солей” $MO_4V_{20}O_{46}Li_n$ проводили в рамках приближения B3LYP [17, 18] с помощью программы GAUSSIAN-09 [19] без ограничений по симметрии. Частоты нормальных колебаний рассчитывали с базисом 6-31G. Равновесные геометрические и энергетические характеристики уточняли при повторной оптимизации на уровне B3LYP/6-31G*. На рис. 1 изображены структуры изомеров 1-1 и 1-2 кластера $V_{20}O_{46}$ в изолированном состоянии, а также структуры эндо- (2-1–2-3) и экзоэдральных (2-4–2-5) изомеров кластера $MO_4V_{20}O_{46}^{n-}$. В табл. 1 приведены рассчитанные характеристики гостевых тетраэдров MO_4 в центрированном изомере $MO_4@V_{20}O_{46}^{n-}$ (2-1) и трехатомных “гостей” SO_2 и SeO_2 в изомере $MO_2@V_{20}O_{48}^{n-}$ (2-3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и мультиплетность тетраэдрического валентно-ненасыщенного кластера $V_{20}O_{46}$. В качестве “хозяина” выбран высокоспиновый кластер $V_{20}O_{46}$ с тетраэдрической симметрией T . Его структура 1-1 включает четыре трехвалентных атома V^{III} в тетрагональных позициях каркаса. Уплотненно-пирамидальные фрагменты $V^{III}(O_b)_3$, окружающие эти атомы, характеризуются длиной связи $V^{III}-O_b \sim 1.79$ Å и углом $\varphi(O_bV^{III}O) \sim 118^\circ$, которые на 0.12 Å короче и на 9° больше соответствующих характеристик тетраэдрических фрагментов $OV^V(O_b)_3$ вокруг пятивалентных атомов V^V .

Таблица 1. Рассчитанные характеристики внутренних изомеров анионов $\text{MO}_4\text{V}_{20}\text{O}_{46}^{n-}$ с $S = 9^a$

Изомер $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}^{n-}$ (1-1)						
MO_4	$R(\text{MO}^*), \text{Å} (\text{см}^{-1})$	$R(\text{V}^{\text{III}}\text{O}^*), \text{Å} (\text{см}^{-1})$	$\varphi(\text{MO}^*\text{V}^{\text{III}}), \text{град}$	$R(\text{MV}^{\text{III}}), \text{Å}$	$Z(\text{MO}_4)$	$\rho(\text{M})$
TiO ₄	1.82 (−0.06)	1.81 (+0.05)	178–180	~3.63	−1.94	0.10
VO ₄	1.74–1.84	1.74–1.86	174–176	~3.60	−1.71	1.08
CrO ₄	1.72–1.82	1.74–1.88	174–175	~3.60	−1.63	2.04
SiO ₄	1.64 (−0.08)	1.81 (+0.05)	153–163	~3.36	−1.59	0.02
PO ₄	1.56 (−0.04)	1.89 (+0.13)	141–152	~3.34	−1.48	0.05
AsO ₄	1.70 (−0.04)	1.90 (+0.14)	132–143	~3.30	−1.50	0.04

Изомер $\text{MO}_2@V_{20}\text{O}_{48}^{2-}$ (1-3)					
MO_4	$R(\text{MO}_b^*), \text{Å} (\text{см}^{-1})$	$R(\text{V}^{\text{III}}\text{O}_b^*), \text{Å} (\text{см}^{-1})$	$R(\text{VO}_i^*), \text{Å}$	$\varphi(\text{O}_b^*\text{MO}_b^*), \text{град}$	$\varphi(\text{MO}_b^*\text{V}^{\text{III}}), \text{град}$
SO ₄	1.57 (+0.04)	1.96 (+0.20)	1.58	107	137
SeO ₄	1.74 (+0.06)	1.93 (+0.10)	1.58	100	118, 130

^a Расчеты выполнены в приближении B3LYP с базами 6-31G* (для геометрических параметров R и φ) и 6-31G (для суммарного эффективного заряда гостя $Z(\text{MO}_4)$ и спиновой плотности на центральном атоме $\rho(\text{M})$). Оптимизированные структуры изомеров изображены на рис. 2. В круглых скобках указаны изменения расстояний $R(\text{MO}^*)$ и $R(\text{V}^{\text{III}}\text{O}^*)$ в эндоэдральных кластерах по сравнению с длинами связей M–O свободных анионов MO_4^{n-} (последние приведены в табл. 1 работы [16]) и с длиной одинарной связи V–O (1.76 Å), полученной из расчета молекулы $\text{OV}(\text{OH})_3$. Знаки “+” и “−” отвечают соответственно удлинению и укорочению характеристик гостя при его внедрении.

Наиболее выгодному состоянию кластера $\text{V}_{20}\text{O}_{46}$ отвечает максимальная мультиплетность $S = 9$. В нем все четыре пары спинов, локализованных на атомах V^{III} , направлены параллельно ($4 \times (\uparrow\uparrow)$). Согласно расчетам спиновых плотностей ρ , при понижении мультиплетности в ряду $S = 7-5-3-1$ имеет место последовательное спаривание спинов ($(\uparrow\uparrow) \rightarrow (\uparrow\downarrow)$) соответственно на одном, двух, трех и четырех атомах V^{III} . Усредненная энергия, требуемая для единичного спаривания ($\uparrow\uparrow) \rightarrow (\uparrow\downarrow)$), оценивается в ~8 ккал/моль. “Антиферромагнитное” синглетное состояние изомера **1-1** ($4 \times (\uparrow\downarrow)$) лежит выше высокоспинового (с $S = 9$) на ~32 ккал/моль.

Согласно расчетам, у изолированного кластера $\text{V}_{20}\text{O}_{46}$ изомер **1-1** ($S = 9$) оказывается высоколежащим интермедиатом. На несколько десятков ккал/моль ниже на энергетической шкале располагается изомер **1-2** с той же мультиплетностью $S = 9$, но с иной структурой и другим распределением спиновой плотности. Его геометрическая структура включает четыре ромбических цикла $\text{V}^{\text{IV}}(\text{O}_b)_2\text{V}^{\text{IV}}$ с восемью кислородными мостиками $\text{V}^{\text{IV}}-\text{O}_b-\text{V}^{\text{IV}}$, в которых расстояния $R(\text{V}^{\text{IV}}-\text{O}_b)$ и углы $\varphi(\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_b\text{V}^{\text{IV}})$ варьируют в интервалах ~1.75–1.90 Å и ~95°–97° соответственно. Эти мостики попарно связывают восемь четырехвалентных атомов ванадия V^{IV} , каждый из которых имеет по одному неспаренному электрону (\uparrow). В отличие от **1-1**, у структуры **1-2** “антиферромагнитный” синглет

лежит лишь на ~4 ккал/моль выше высокоспинового мультиплета с $S = 9$. У синглета все восемь атомов V^{IV} сохраняют по одному спину, которые компенсируют друг друга за счет инверсии направления половины из них ($4 \times (\uparrow) + 4 \times (\downarrow)$).

Для понимания характера “структурно-спиновых” перегруппировок типа **1-1** \leftrightarrow **1-2** мы просканировали поверхность потенциальной энергии (ППЭ) модельной мостиковой системы $\text{X}_3\text{V}-\text{O}-\text{VX}_3$ ($\text{X} = \text{F}$ и H) в триплетном состоянии в рамках симметрии C_s при смещениях $\Delta R(\text{O})$ атома кислорода вдоль оси из центральной позиции (с симметричным распределением спинов $\text{X}_3\text{V}^{\text{IV}}(\uparrow)-\text{O}-\text{V}^{\text{IV}}(\uparrow)\text{X}_3$) к одному из атомов ванадия (с асимметричным распределением $\text{X}_3\text{V}^{\text{V}}=\text{O} + \text{V}^{\text{III}}(\uparrow\uparrow)\text{X}_3$). В ходе перегруппировки полная энергия системы монотонно понижается от асимметричного распределения к симметричному во всем интервале изменения $\Delta R(\text{O})$, за исключением узкого участка шириной ~0.05 Å, где происходит нарушение правила симметрии с НОМО/LUMO-пересечением однократно занятых уровней a' и a'' ($a'(\uparrow)/a'' \leftrightarrow a''(\uparrow)/a'$), которому отвечает невысокий барьер – “антиферромагнитный” синглет ~6 ккал/моль, отсчитанный от асимметричного распределения. Изомер **1-2** заслуживает отдельного изучения, однако он обладает более тесной внутренней полостью, и в настоящей работе мы ограничимся рассмотрением эндоэдральных изомеров $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}^{n-}$ ($S = 9$), в которых каркас $\text{V}_{20}\text{O}_{46}$ имеет структуру **1-1**.

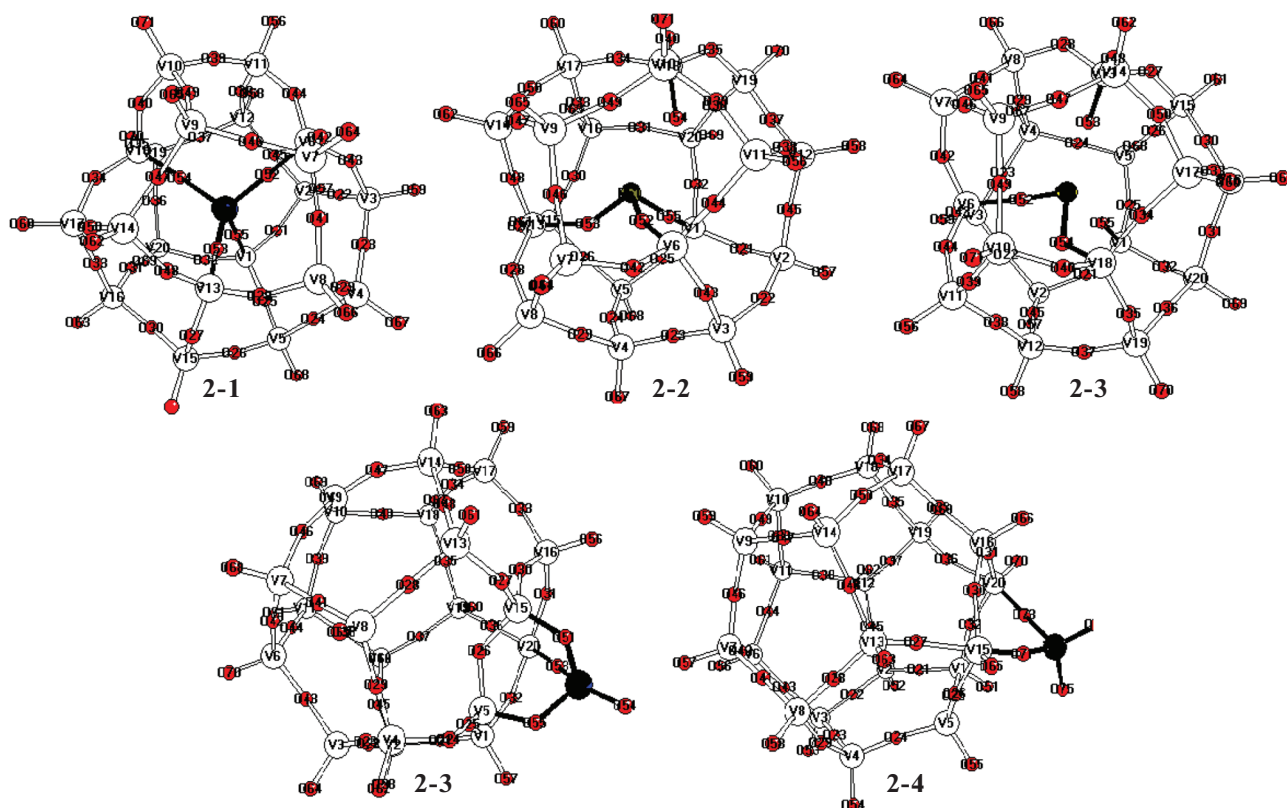


Рис. 2. Структуры эндо- (2-1–2-3) и экзоэдральных (2-4–2-5) изомеров комплексов $\text{MO}_4\text{V}_{20}\text{O}_{46}^{n-}$.

Эндо- и экзоэдральные изомеры анионов $\text{MO}_4\text{V}_{20}\text{O}_{46}^{n-}$ ($S = 9$). Эндоэдральный изомер **2-1** (рис. 2) имеет центрированную структуру $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}^{n-}$ с *орто*-анионом MO_4 в середине каркаса $V_{20}\text{O}_{46}$. Все его трехвалентные атомы V^{III} в тетраэдрических позициях втягиваются во внутреннюю полость каркаса, смещаясь радиально на 1.10–1.25 Å, и образуют четыре ковалентных кислородных мостика $\text{M}-\text{O}^*-\text{V}^{\text{III}}$ (как и в [16], атомы кислорода, расположенные во внутренней полости, обозначены звездочкой). Изомеру **2-2** отвечает структура $\text{MO}_3@V_{20}\text{O}_{47}^{n-}$, в которой стартовый анион MO_3^{3-} “восстанавливается” до пирамидального MO_3^2- , связанного с каркасом тремя внутренними мостиками $\text{M}-\text{O}^*-\text{V}^{\text{III}}$, а четвертый атом O^* удаляется от центрального атома почти на один ангстрем и образует внутреннюю связь $\text{V}^{\text{III}}=\text{O}^*$ со свободным атомом V^{II} , направленную кислородным концом к центру каркаса. Изомеру **2-3** отвечает структура $\text{MO}_2@V_{20}\text{O}_{48}^{n-}$ с трехатомным угловым анионом MO_2^{2-} , связанным с каркасом двумя мостиками $\text{M}-\text{O}^*-\text{V}^{\text{III}}$, а два освободившихся атома O^* образуют две внутренние связи $\text{V}^{\text{III}}=\text{O}^*$.

У комплексов с оксоанионами переходных металлов и с четырехзарядным анионом SiO_4^{4-} явно доминирует центрированный изомер **2-1**. Структуры **2-2** и **2-3** не отвечают особым точкам ППЭ и при оптимизации трансформируются в **2-1** без барьера. Из табл. 1 следует, что в первом случае (TiO_4^{4-} , VO_4^{3-} и CrO_4^{2-}) комплексы имеют квазилинейные мостики $\text{M}-\text{O}^*-\text{V}^{\text{III}}$ с углом $\varphi = \sim 172^\circ\text{--}180^\circ$, соизмеримые или близкие длины фрагментов $R(\text{M}-\text{O}^*)$ и $R(\text{O}^*-\text{V}^{\text{III}})$ и радиусы $R(\text{M}-\text{V}^{\text{III}})$, которые варьируют в интервалах 1.75–1.88 и $\sim 3.60\text{--}3.63$ Å соответственно. У *орто*-силикатного аналога один из мостиковых углов φ уменьшается до $\sim 154^\circ$, расстояние $R(\text{Si}-\text{V}^{\text{III}})$ укорачивается до ~ 3.36 Å, а мостиковый фрагмент $\text{Si}-\text{O}^*$ оказывается на ~ 0.17 Å короче, чем $\text{O}^*-\text{V}^{\text{III}}$.

У комплексов с трехзарядными анионами PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} *орто*-изомер **2-1** остается доминирующим. У арсенатного производного угол φ уменьшается до $\sim 132^\circ$, расстояние $R(\text{As}-\text{V}^{\text{III}})$ укорачивается до ~ 3.30 Å, а у фосфатного аналога разница длин фрагментов $R(\text{P}-\text{O}^*)$ и $R(\text{O}^*-\text{V}^{\text{III}})$ возрастает до ~ 0.33 Å. Помимо **2-1** у этих комплексов локализован высоколежащий изомер **2-2** с пирамидальными анионами MO_3^{3-} и внутренней

связью $V^{III}=O^*$. Внутренняя пирамида $P(O^*)_3$ характеризуется длинами $R(P-O^*) \sim 1.74 \text{ \AA}$ и углом $O^*PO^* \sim 100^\circ$, которые укорачиваются на $\sim 0.08 \text{ \AA}$ и уменьшаются на $\sim 8^\circ$ по сравнению с характеристиками изолированного аниона PO_4^{3-} . У двухзарядных комплексов со “стартовыми” сульфатным и селенатным анионами самым выгодным оказывается изомер **2-3** с двумя связями $V^{III}=O^*$ и трехатомными угловыми гостями $M(O^*)_2$ с длиной связи $R(S-O^*) \sim 1.74 \text{ \AA}$ и углом $O^*SO^* \sim 102^\circ$, которые на $\sim 0.10 \text{ \AA}$ и $\sim 9^\circ$ меньше параметров свободного дианиона SO_2^{2-} .

Среди экзодральных структур предпочтителен изомер **2-4** с тетраэдром MO_4 , тридентатно координированным к грани каркаса $V_{20}O_{46}$. Он располагается на много (на ~ 60 ккал/моль и более) выше внутренних структур, и в дальнейшем мы сконцентрируем внимание на эндодральном изомере **2-1**. Как видно из табл. 1, в его внешних мостиках $M-O-V^{III}$ расстояния $R(M-O)$ укорачиваются на $0.04-0.08 \text{ \AA}$ по сравнению с длинами связи $M-O$ у изолированных анионов MO_4^{n-} , а $R(O-V^{III})$ удлиняется на $0.05-0.15 \text{ \AA}$ по сравнению с длиной однократной связи $V-O$. У анионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} эти изменения выражены значительно сильнее, чем у оксоанионов переходных металлов.

Согласно анализу заселенностей (табл. 1), у смешановалентных комплексов суммарный перенос заряда “от гостя к хозяину” остается существенным, но более скромным, чем у насыщенно-валентных аналогов, рассмотренных в [16]. У комплексов с $3d$ -металлами перенос заряда на $\sim 0.5e$ меньше, чем у систем с непереходными элементами. В серии $TiO_4-VO_4-CrO_4$ отрицательный заряд $Z(MO_4)$ уменьшается от ~ 1.9 до $\sim 1.6e$, а при переходе от PO_4 к AsO_4 изменения не превышают сотых долей e .

Как и у свободного кластера $V_{20}O_{46}$, у всех центрированных комплексов $MO_4@V_{20}O_{46}^{n-}$ наиболее выгодным остается высокоспиновое состояние $S = 9$, однако характер распределения спиновой плотности у соединений с оксоанионами непереходных и переходных элементов оказывается различным. У комплексов с анионами SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} перенос спиновой плотности с каркаса на анион малоощутим (не превышает нескольких десятых долей e). В случае $S = 9$ все четыре пары спинов, локализованные на d -орбиталях атомов V^{III} , направлены параллельно ($4 \times (\uparrow\uparrow)$). Их вертикальные мультиплеты с более низкими значениями S делятся на две группы: “инвертированные” и “спаренные”. У “инвертированных” мультиплетов с $S = 5$ и 1 все атомы V^{III} сохраняют по два параллельных спина, но при понижении мульти-

плотности одна или две пары параллельных спинов меняют направление на противоположное ($(\uparrow\uparrow) \rightarrow (\downarrow\downarrow)$) с образованием “антиферромагнитных” состояний $3 \times (\uparrow\uparrow) + (\downarrow\downarrow)$ у квинтета и $2 \times (\uparrow\uparrow) + 2 \times (\downarrow\downarrow)$ у синглета. У комплексов с анионами SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} эти мультиплеты очень близки по энергии, а “антиферромагнитный” синглет лежит выше высокоспинового термина с $S = 9$ лишь на ~ 1.5 ккал/моль.

В “спаренных” мультиплетах с $S = 7, 5, 3$ и 1 параллельные спины, попарно локализованные на атомах V^{III} , спариваются в неподеленные пары ($(\uparrow\uparrow) \rightarrow (\uparrow\downarrow)$) с образованием состояний $3 \times (\uparrow\uparrow) + (\uparrow\downarrow)$ у септета, $2 \times (\uparrow\uparrow) + 2 \times (\uparrow\downarrow)$ у квартета, $(\uparrow\uparrow) + 3 (\uparrow\downarrow)$ у триплета и $4 \times (\uparrow\downarrow)$ у синглета. Спаренные состояния существенно менее выгодны, чем инвертированные, их относительные энергии возрастают пропорционально числу неподеленных пар ($\uparrow\downarrow$) с инкрементом $\Delta E \sim 7-9$ ккал/моль на каждое спаривание, вследствие чего “спаренный” синглет $4 \times (\uparrow\downarrow)$ располагается выше высокоспинового на несколько десятков ккал/моль.

Высокоспиновые аналоги $MO_4@V_{20}O_{46}^{4-}$ ($S = 9$)

с анионами ряда VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и др. отличаются тем, что в общей картине перераспределения спиновой плотности в этом ряду важную роль играет последовательное увеличение числа неспаренных электронов, локализованных на центральном атоме M гостя (один спин (\uparrow) у ванадия, два спина ($\uparrow\uparrow$) у хрома и пять спинов ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$) у марганца), при одновременном уменьшении числа единичных спинов (\uparrow) на каркасных атомах V . На языке формальных валентностей и степеней окисления эти изменения можно представить как внутрисферные перегруппировки с окислением каркаса хозяина и восстановлением гостя при соответствующем понижении валентности центрального атома M (до 4 у ванадия и хрома, до 2 у марганца). В этой связи уместно упомянуть результат нашего расчета комплекса $FeO_4@V_{20}O_{46}$ ($S = 9$), в котором в качестве гостя использована гипотетическая нейтральная молекула тетраоксида железа. В его оптимизированной структуре **2-1** (C_1), которой отвечает локальный минимум ППЭ, центральный атом Fe сохраняет квазитетраэдрическое окружение и связан с каркасом четырьмя мостиками $Fe-O^*-V$ с расстояниями $R(Fe-O^*) \sim 1.9 \text{ \AA}$, $R(O^*-V) \sim 1.65 \text{ \AA}$ и углами $\phi(FeO^*V) \sim 165^\circ-175^\circ$. Анализ распределения спиновой плотности свидетельствует о том, что в структуре $FeO_4@V_{20}O_{46}$ (**2-1**) на внешнем каркасе локализованы три, а на госте FeO_4 — пять неспаренных электронов ($\rho(FeO_4) \sim 4.65 e$) и атом железа в ней восстановлен до трехвалентного состояния Fe^{III} .

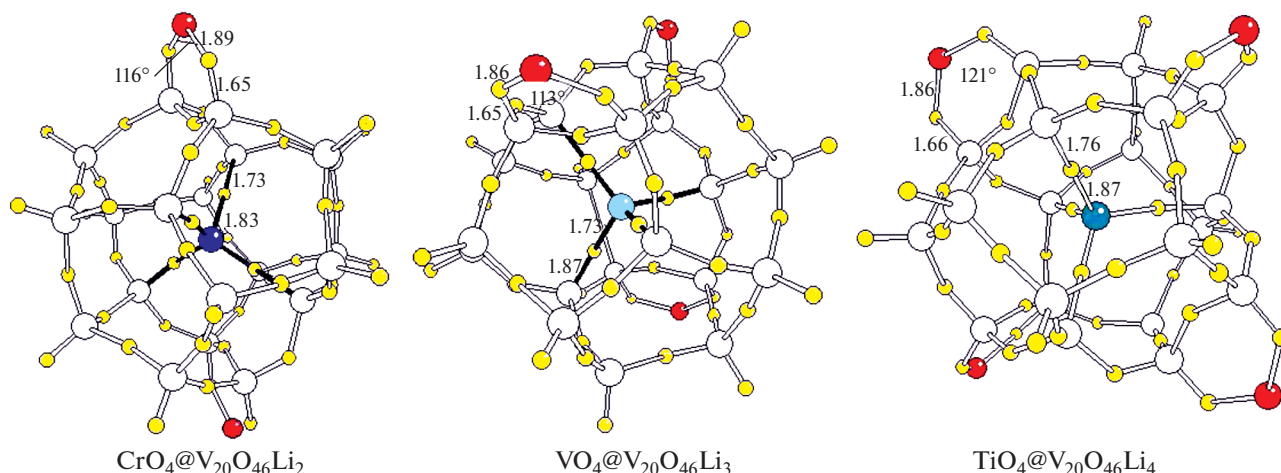


Рис. 3. Оптимизированные структуры эндоэдральных кластеров $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}\text{Li}_n$ ($S = 9$) с оксоанионами переходных $3d$ -металлов.

Аналогичное перераспределение спинов отмечается у экзоэдрального изомера **2-4** с анионом MO_4 в шапочной позиции. У перхроматного и перманганатного комплексов со структурой **2-4** рассчитанные спиновые плотности $\rho(\text{Cr}) \sim 1$ и $\rho(\text{Mn}) \sim 2$ свидетельствуют о том, что на атомах Cr и Mn локализованы соответственно один и два спина (а не два и пять, как у эндоэдрального изомера **2-1**), а у внешнего ортованадатного аниона спиновая плотность на центральном атоме $\rho(\text{V})$ остается близкой к нулю (не превышает сотых долей e).

Литиевые комплексы $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}\text{Li}_n$. Рассмотрим результаты наших B3LYP/6-31G*-расчетов нейтральных литиевых кластеров $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}\text{Li}_n$ с той же мультиплетностью $S = 9$ и внешнесферными катионами, координированными к ребрам каркаса, чтобы оценить влияние этих катионов на структуру и свойства анионов $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}^{n-}$. На рис. 3 изображены оптимизированные орто-структуры кластеров $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}\text{Li}_n$ ($S = 9$) и обозначены равновесные геометрические параметры гостя и внутренних мостиков $\text{M}-\text{O}^*-\text{V}$.

Согласно расчетам, у большинства кластеров, изображенных на рис. 3, центральный атом M гостя смещается из центра каркаса на несколько сотых долей Å, что сопровождается небольшими продольными деформациями мостиков $\text{M}-\text{O}^*-\text{V}$. У хроматной и титанатной солей имеются две пары эквивалентных мостиков. У первой пары фрагменты $\text{M}-\text{O}^*$ удлиняются, а O^*-V укорачиваются на 0.04–0.07 Å, а у второй пары имеет место противоположная тенденция. Деформации мостиков сопровождаются расщеплениями их частот валентных колебаний в пределах от нескольких десятков до $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Изменения валентных углов не превышают нескольких граду-

сов. Структуры внешних шестичленных циклов $\text{OV}_2\text{O}_2\text{Li}$ слабо зависят от природы гостя и переносятся из одного кластера в другой в пределах сотых долей Å и нескольких градусов. Столь же слабым оказывается влияние катионов на характер распределения спиновой плотности ρ . Как у анионов $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}^{n-}$, так и у молекул $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}\text{Li}_n$ ($S = 9$) на центральных атомах M в серии V, Cr и Mn сохраняются 1, 2 и 5 неспаренных электронов соответственно. Резюмируя, можно заключить, что внешнесферные катионы оказывают весьма умеренное влияние на геометрические, колебательные и электронные характеристики гостя.

“Матрешечный” кластер $\text{V}_4\text{O}_6@V_{20}\text{O}_{50}$ ($S = 9$). Рассмотрим вопрос, связанный с соотношением размеров гостя и внутренней полости с особенностями взаимодействия гостя с каркасными атомами. Ранее [16] подчеркивалось, что в валентно-насыщенных кластерах $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{50}^{n-}$ внутренние тетраэдры MO_4 расположены не в центре, а смещены асимметрично к внутренней “стенке” каркаса за счет образования двух (или трех) внутренних мостиков. При этом часть пространства полости остается свободной, и можно предположить возможность существования эндоэдральных оксованадатов с более сложными гостевыми молекулами.

Для проверки этого предположения нами рассчитаны структурные и энергетические характеристики гипотетического “матрешечного” кластера состава $\text{V}_{24}\text{O}_{56}$ со спином $S = 9$. Его равновесная структура (рис. 4) получена при оптимизации стартовой структуры $\text{V}_4\text{O}_6(S = 9)@V_{20}\text{O}_{50}$, в которой валентно-ненасыщенный высокоспиновый кластер V_4O_6 ($S = 9$) помещен в центр валентно-насыщенного синглетного каркаса $\text{V}_{20}\text{O}_{50}$.

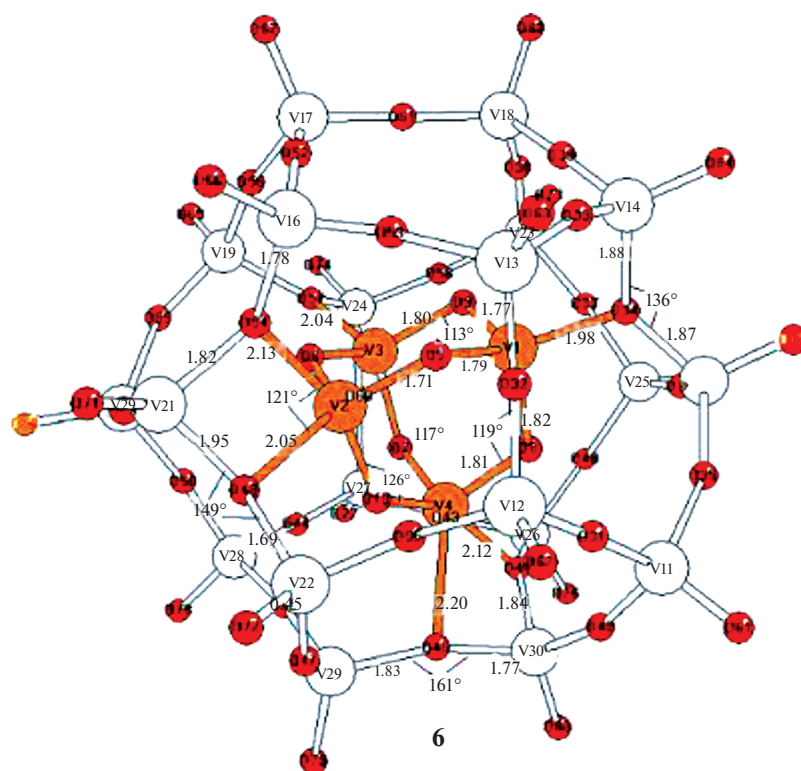


Рис. 4. Оптимизированная структура матрешечного эндоэдрального кластера $V_4O_6@V_{20}O_{50}$ (6).

В свободном состоянии тетраэдр V_4O_6 характеризуется небольшими радиусами $R(x-O) \sim 2.1 \text{ \AA}$ и $R(x-V) \sim 1.9 \text{ \AA}$. Можно ожидать, что внедрение V_4O_6 внутрь $V_{20}O_{50}$ будет сопровождаться выигрышем энергии за счет образования двух или трех внутренних четырехцентровых мостиков $V_i-O_o^*-2V_o$ (нижние индексы относятся к атомам ванадия, принадлежащим гостю (i) и хозяину (o), звездочкой отмечены каркасные атомы кислорода, которые втягиваются во внутреннюю полость и участвуют в образовании мостиков $V_i-O_o^*-2V_o$).

Оптимизацию стартовых структур $V_4O_6(S = 9)@V_{20}O_{50}$ проводили в приближении B3LYP/6-31G*. Расчеты частот нормальных колебаний этих систем выходят за пределы возможностей нашего компьютера, и мы ограничились оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии (C_1) и повторной реоптимизацией их нескольких деформированных структур, в которых разные атомы V и O смещались из равновесных позиций на $0.10\text{--}0.15 \text{ \AA}$. В большинстве случаев результаты оптимизации и реоптимизации оказались близки, и можно полагать, что оптимизированная структура **6**, изображенная на рис. 4 вместе со значениями структурных параметров гостей и их связей с внешними каркасами, соответствует локальному минимуму ППЭ.

Результаты расчетов подтверждают обоснованность сделанных выше предположений. Как видно из рис. 4, у структуры **6** пара внутренних атомов V_{i1} и V_{i3} гостя V_4O_6 образует двухцентровые донорно-акцепторные связи с мостиковыми атомами кислорода O_o каркаса $V_{20}O_{50}$. Последние (атомы O_o) втягиваются во внутреннюю полость и располагаются в середине 4-центровых мостиков $V_i-O_o-2V_o$ с расстояниями $R(V_iO_o) \sim 1.94\text{--}1.98 \text{ \AA}$, $R(V_oO_o) \sim 1.78\text{--}1.88 \text{ \AA}$ и углом $\phi(V_oO_oV_o) \sim 117^\circ\text{--}133^\circ$. Вторая пара внутренних атомов (V_{i2} и V_{i4}) связывается с другой парой каркасных атомов O_o , но эти мостики имеют более длинные расстояния $R(V_iO_o) \sim 2.25\text{--}2.50 \text{ \AA}$ и вносят менее существенный вклад в энергию взаимодействия гость–хозяин. По сравнению с изолированной молекулой V_4O_6 ($S = 9$) внедренный гость V_4O_6 претерпевает деформации расстояний и углов в пределах $0.03\text{--}0.06 \text{ \AA}$ и $5^\circ\text{--}10^\circ$.

Согласно расчетам, матрешечный кластер $V_4O_6@V_{20}O_{46}$ (**6**), как и кластеры типа $VO_4@V_{20}O_{46}^{3-}$ (**2-1**), должен представлять собой весьма прочную и жесткую конструкцию. Внутренний полиэдр в нем фиксирован и может совершать вращательные колебания лишь с небольшими смещениями атомов относительно равновесной структуры. Структурная “жесткость” кластеров типа **6** резко отличает их от слабосвязанных “не-

жестких” эндокластеров типа $\text{CH}_4@C_{60}$, для которого с помощью DFT-расчетов было предсказано [20] и позднее экспериментально подтверждено [21] свободное вращение молекулы метана во внутренней полости икосаэдра C_{60} .

Согласно данным анализа заселенностей, у структуры **6**, как и у изомера **2-1** комплексов $\text{MO}_4@V_{20}\text{O}_{46}^{n-}$ ($S = 9$) с оксоанионами переходных металлов, имеет место значительное перераспределение спиновой плотности ρ с той разницей, что у структуры **6** часть плотности ρ переносится с внутреннего полиэдра на внешний. В результате на госте V_4O_6 остаются шесть спинов и два спина оказываются делокализованными на каркасе $V_{20}O_{50}$. Рассчитанный выигрыш энергии при образовании $V_{24}O_{56}$ (**6**) по схеме V_4O_6 ($S = 9$) + $V_{20}O_{50}$ ($S = 1$) $\rightarrow V_4O_6@V_{20}O_{50}$ ($S = 9$) составляет ~ 48 ккал/моль, что подтверждает достаточно высокую энергетическую стабильность кластера **6** и свидетельствует о возможности его существования в изолированном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Насколько нам известно, расчеты рассматриваемых кластеров выполнены впервые и имеют предсказательный характер. Их результаты представляют интерес для выяснения природы взаимодействия “гость—хозяин” и моделирования поведения гостевых молекул и ионов во внутренних полостях субнано- и наноразмерных кластеров, где экспериментальные подходы на молекулярном уровне сталкиваются с трудностями. Расчеты могут быть полезны для прогнозирования возможности существования новых эндоэдральных оксованадатных кластеров, а также родственных оксомолибдатных, оксовольфраматных и других полиоксометаллатных аналогов, обладающих противораковыми и антибактерицидными свойствами [14].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mueller A., Reutor Y., Dillinger S.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. P. 2328.
2. *Cronin L.* // *Comprehensive Coordination Chemistry II* / Eds. McCleverty J.A., Meyer T.J. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 1.
3. *Mueller A., Peters F., Pope M.T. et al.* // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 239.
4. *Romer M.-M., Benard M., Blaudeau J.-P. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 1998. V. 178–180. P. 1019.
5. *Coronado E., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia J.* // *Coord. Chem. Rev.* 2005. V. 249. P. 1776. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.02.017>
6. *Borras-Almenar J.J., Coronado E., Mueller A. et al.* *Polyoxometalate Molecular Science*. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2003.
7. *Fernando A., Weerawardene K.L.D.M., Karimova N.V. et al.* // *Chem. Rev.* 2014. <https://doi.org/10.1021/cr500506r>
8. *Mueller A., Sessoli R., Crickemeyer E. et al.* // *Inorg. Chem.* 1997. V. 36. P. 5239.
9. *Yamase T., Suzuki M., Ohtaka K.* // *J. Mol. Catal.* 1999. P. 179.
10. *Zhang L., Zhang H., Zhang W. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2012. V. 20. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.02.039>
11. *Mueller A., Doring J.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1988. V. 27. P. 1721.
12. *Koyama Y., Hayashi Y., Isobe K.* // *Chem. Lett.* 2008. V. 37. P. 578.
13. *Roubatis L., Anastasiadis N.C., Paratriantafyllopoulou C. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 69. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2016.04.019>
14. *Yamase T.* // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. P. 4773.
15. *Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A. et al.* // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 327.
16. *Charkin O.P., Klimenko N.M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 63. P. 677. <https://doi.org/10.1134/S0036023617050060>
17. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
18. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev.* 1988. V. 37B. P. 785.
19. *Frisch M.J. et al.* *Gaussian 03, Revision C.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
20. *Charkin O.P., Klimenko H.M., Charkin D.O.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2004. V. 49. P. 723.
21. *Woodworth S., Sitinova G., Alom S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. P. 5038. <https://doi.org/10.1002/anie.201900983>