

СТРУКТУРА И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИЗОМЕРОВ ОКСО- И ОКСОГИДРОКСОАЛКОКСОПРОИЗВОДНЫХ РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_{6-n}(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$ ($x = 0-4$, $n = 1, 2, 4$)

© 2024 г. Е. Г. Ильин^a *, В. Г. Яржемский^a, И. И. Банных^a, А. С. Паршаков^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: eg_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 09.09.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

Методами квантовой химии проведены расчеты гетероядерных кластеров оксоалкоксо- ($\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$) и оксогидроксоалкоксокомплексов ($\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_{6-n}(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$, $n = 1, 2, 4$) рения и молибдена. Остов кластеров представляет собой ромб из четырех атомов металла, связанных мостиковыми атомами кислорода по сторонам и малой диагонали. Алкоксогруппы занимают концевые положения. Рассчитано строение и относительная стабильность изомеров положения гетероатомов металлов по вершинам ромба. Определены теоретические разности полных энергий относительно наиболее стабильного изомера, длины связей металл–металл, индексы порядков связей и суммы этих индексов для каждого изомера. Установлено, что в ряде случаев наряду с мостиковыми связями $\text{M}-\text{O}-\text{M}'$ образуются связи металл–металл.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, тетраядерные кластеры, геометрические изомеры, рений, молибден

DOI: 10.31857/S0044457X24120148, EDN: IVDIAM

ВВЕДЕНИЕ

Алкоксо- и оксоалкоксопроизводные кластеры Re и других 4d- и 5d-металлов широко используются в ряде органических каталитических реакций, в частности в качестве прекурсоров в синтезе наноматериалов и катализаторов процессов нефтепереработки в производстве топлива [1–4]. Состав и свойства оксоалкоксокластеров рения и гетероядерных кластеров исследованы в ряде экспериментальных и теоретических работ [5–8]. Сложность процессов формирования наноматериалов затрудняет получение информации об их геометрическом строении физико-химическими методами, поскольку даже в условиях сверхвысокого вакуума нельзя исключить протекание процессов гидролиза. В этой связи квантово-химическое моделирование кластеров переходных металлов может обеспечить надежные и фундаментально значимые структурные данные, дополняющие современные экс-

периментальные исследования [9–12]. В частности, на основе квантово-химических расчетов установлена структура и относительная термодинамическая стабильность симметричных “cage” структур катионных кластеров нестехиометрических оксидов молибдена, идентифицированных в газовой фазе методом LDI-TOF масс-спектрометрии [13]. Комбинацией этих методов были изучены кластеры анионов высших оксидов молибдена [14]. Ранее этот подход мы использовали для изучения катализаторов линейной полимеризации ацетилена на основе галогенидов молибдена. В [15] было показано, что активными центрами катализатора являются 13-атомные металлоорганические кластеры низших хлоридов молибдена. Квантово-химические расчеты оксидов ниобия и тантала M_4O_n ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) показали стабильность тетраядерных T_d -структур [16]. Установлено, что из кластеров оксидов переходных металлов M_nO_n ($\text{M} = \text{V}$,

Nb, Ta) наиболее стабильными являются $M_2O_4^+$, $M_3O_7^+$, $M_4O_9^+$, $M_5O_{12}^+$, $M_6O_{14}^+$ и $M_7O_{17}^+$ [17]. Изучение нейтральных кластеров оксидов ванадия, ниобия и тантала показало, что для семейств тантала и ниобия с четным числом атомов металлов кислорододефицитные кластеры имеют общую формулу $((MO_2)_2M_2O_5)_y$ [18]. В состав соединений $Cs_2PbTa_6Cl_{18}$ и $CsPbTa_6Cl_{18}$ входят октаэдрические кластеры Ta_6Cl_{18} [19].

Выбор в качестве объекта исследования оксоизопротопилата рения $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$ определяется тем, что его синтез и структура описаны ранее [6]. Молекулы $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$ имеют структуру искаженного ромба и построены подобно структуре $Ti_4(OMe)_{16}$ [20], в которой четыре октаэдра MO_6 соединены между собой общими ребрами, атомы металла лежат в одной плоскости и связаны двумя μ_3 - и четырьмя μ_2 -алкоксомостиками. В структуре $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$ в роли мостиковых лигандов выступают атомы кислорода, изопротопсогруппы являются концевыми, и для образования связей $Re-Re$ доступно шесть электронов. Связи металл–металл образуются по трем сторонам ромба, их длины лежат в интервале 2.52–2.54 Å, а длина связи $Re-Re$ по малой диагонали ромба составляет 2.52 Å [6]. Оксоэтоксокомплекс рения $Re_4O_4(OEt)_{12}$, в котором металл находится в степени окисления +5, имеет ту же структуру, а в роли мостиковых лигандов выступают четыре атома кислорода и две этоксогруппы. Для образования в этом кластере связей $Re-Re$ доступно восемь электронов, и связи металл–металл образуются по всем четырем сторонам ромба [7]. В нем имеются две короткие (2.54 Å) симметрично-эквивалентные связи $Re-Re$, длина которых сравнима с длиной связи повышенной кратности $Re=Re$ в димерном комплексе $Re_2(OMe)_{10}$, составляющей 2.532 Å [8]. Две другие симметрично-эквивалентные связи $Re-Re$ более длинные (2.65 Å). Малая диагональ ромба в $Re_4O_4(OEt)_{12}$ также составляет 2.65 Å, и кластер представляет собой искаженный ромб [7].

Цель настоящей работы – проведение квантово-химических расчетов с целью определения возможности замещения в кластере $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$ атомов Re на атомы Mo с сохранением кластерной структуры, а также возможности образования в качестве продуктов гидролиза оксогидроксоалкоксопроизводных.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проводили по программе GAMESS [21, 22] в базисном наборе lanl2dz [23, 24] с использованием функционала b3lyp [25, 26].

С целью проверки зависимости результатов от метода расчета для наиболее симметричной структуры $Re_4O_2(OH)_4(OMe)_{10}$ были проведены также расчеты с использованием базисного набора SDD [27] и функционала PBE [28] (табл. 1). Оба базиса учитывают релятивистские эффекты и используют псевдопотенциалы, но отличаются количеством базисных функций. Для Re базис SDD содержит 36 орбиталей, а базис lanl2dz – 22 орбитали.

С целью проверки зависимости результатов от мультиплетности были проведены расчеты указанной структуры для мультиплетностей 1, 3 и 5 (табл. 1).

В качестве исходного был выбран изопротопилат рения $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$, поскольку его структура известна. Для упрощения расчетов концевые группы OPr^i в комплексах $Re_{4-x}Mo_xO_6(OPr^i)_{10}$ ($x = 0-4$) заменены группой OMe , что мало влияет на геометрию металлического остова. Поскольку изомеры рассчитанных кластеров $Re_{4-x}Mo_xO_6(OMe)_{10}$ различаются позициями атомов металлов, они указаны верхними индексами.

Для оценки химической связи металл–металл по программе Multiwfn [26] рассчитывали индексы порядка химической связи между атомами металлов A и B по Майеру [27]:

$$B_{AB} = \sum_{\lambda \in A} \sum_{\omega \in B} (PS)_{\omega, \lambda} (PS)_{\lambda, \omega}, \quad (1)$$

где S – матрица перекрывания ($S_{\lambda\omega} = \langle \varphi_\lambda | \varphi_\omega \rangle$), а матрица P – результат суммирования произведений коэффициентов МО ЛКАО (молекулярных орбиталей i в виде линейной комбинации атомных орбиталей λ) $c_{i\lambda}$ по всем занятым МО:

$$P_{\lambda\omega} = \sum_i 2c_{i\lambda}c_{i\omega}. \quad (2)$$

Рассчитанные стабильные структуры комплексов представлены на рис. 1–5. В табл. 2 приведены теоретические разности полных энергий относительно наиболее стабильного изомера, который в таблице и на рисунках указан первым. Приведены также длины связей металл–металл, индексы порядков связей и суммы этих индексов для каждого изомера.

Таблица 1. Длины связей (Å, первая строка) и индексы порядков связей по Майеру B^{ij} (вторая строка) в комплексе $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$, рассчитанные разными методами для различных значений полного спина

Метод	$2S + 1$	$\text{M}^1\text{—M}^2$	$\text{M}^2\text{—M}^3$	$\text{M}^3\text{—M}^4$	$\text{M}^1\text{—M}^4$	$\text{M}^1\text{—M}^3$	$\text{M}^2\text{—M}^4$	ΣB^{ij}
PBE/lanl2dz	1	2.678	2.668	2.685	2.671	4.610	2.718	3.425
		0.705	0.725	0.686	0.737	0.051	0.521	
b3lyp/lanl2dz	1	2.711	2.709	2.718	2.703	4.719	2.666	3.441
		0.679	0.684	0.660	0.706	0.048	0.664	
PBE/SDD	1	2.693	2.685	2.703	2.683	4.644	2.723	2.794
		0.633	0.558	0.550	0.559	−0.011	0.505	
b3lyp/SDD	1	2.723	2.723	2.730	2.720	4.747	2.673	2.853
		0.568	0.539	0.514	0.553	0.022	0.657	
b3lyp/lanl2dz	3	3.329	2.662	2.674	3.325	5.276	2.813	1.071
		0.011	0.390	0.398	0.022	0.002	0.250	
b3lyp/lanl2dz	5	3.345	3.320	3.332	3.315	5.748	3.356	0.089
		0.012	0.015	0.027	0.017	0.001	0.017	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретическая структура кластера $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, в которой четыре атома Re образуют искаженный ромб, показана на рис. 1а. Позиция левого атома металла на длинной диагонали ромба обозначена цифрой 1, и далее нумерация атомов металла увеличивается по часовой стрелке.

Согласно расчету, в кластере $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (I) (рис. 1а) связи металл–металл существуют по трем сторонам искаженного ромба: $\text{Re}^1\text{—Re}^2$, $\text{Re}^2\text{—Re}^3$ и $\text{Re}^1\text{—Re}^4$ с близкими межатомными расстояниями 2.711, 2.849 и 2.767 Å (табл. 1) и индексами порядка связи 0.632, 0.540 и 0.577 соответственно. Сравнение полученных данных с экспериментальными межатомными расстояниями в кластере $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ показало адекватность применяемого метода расчета. В $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ связи металл–металл также образуются на трех, причем тех же самых ($\text{Re}^1\text{—Re}^2$, $\text{Re}^2\text{—Re}^3$ и $\text{Re}^1\text{—Re}^4$), сторонах искаженного ромба, однако их длины несколько больше. Различия в абсолютных величинах длин связей можно отнести к отличиям природы органического радикала алкоксигрупп в теоретической структуре I и в структуре кластера $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ [6].

Катионы металла по стороне ромба $\text{Re}^3\text{—Re}^4$ и по малой диагонали $\text{Re}^2\text{—Re}^4$ связаны в основном кислородными мостиками, и индексы порядка связи металл–металл составляют лишь 0.055 и 0.100 соответственно. Связь металл–металл по длинной диагонали практически отсутствует, и индекс порядка связи составляет всего 0.020 (табл. 1).

Поскольку в ходе синтеза нельзя исключить процессы гидролиза, были выполнены расчеты строения и энергии образования оксогидроксиалкоксокластеров (1б, 1в). Замена в кластере I двух мостиковых атомов кислорода, связывающих атомы рения по малой диагонали ромба, группами OH^- -кластер $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$ (рис. 1б) привела к укорочению имеющихся связей металл–металл и образованию связи металл–металл по малой диагонали ромба $\text{Re}^2\text{—Re}^4$ (табл. 2). При этом сумма индексов порядка связи металл–металл выросла от 1.924 в кластере I до 2.543 в кластере $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$.

Замена в кластере I мостиковых атомов кислорода, связывающих атомы рения по четырем сторонам ромба, OH^- -группами привела к образованию в кластере $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ (рис. 1в) связей металл–металл по всем четырем сторонам и по малой диагонали ромба, а сумма индексов порядков связей составила 3.441 (табл. 2). При

Таблица 2. Энергии (ΔE), длины (\AA) и индексы порядков связей $M-M'$ в оксоалкоксо- ($\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$) и оксогидроксоалкоксокомплексах ($\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_{6-n}(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$, $n = 1, 2, 4$). Для структур оксогидроксоалкоксопроизводных в третьей колонке приведена энергия в расчете на один атом

Кластер	Рис.	ΔE , эВ	M^1-M^2	M^2-M^3	M^3-M^4	M^1-M^4	M^1-M^3	M^2-M^4	ΣB^{ij}
$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr})_{10}^*$			2.550	2.540		2.550		2.520	
$\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	1а		2.711	2.849	3.291	2.767	4.866	3.133	
			0.632	0.540	0.055	0.577	0.020	0.100	1.924
$\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$	1б		2.692	2.818	3.333	2.713	4.996	2.861	
			0.656	0.562	0.028	0.647	0.033	0.551	2.453
$\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$	1в		2.711	2.709	2.718	2.703	4.719	2.666	
			0.679	0.684	0.660	0.706	0.048	0.664	3.441
$\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}^2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	2а	0.00**	3.297	3.203	3.250	3.279	5.571	3.353	
			0.056	0.106	0.106	0.037	0.011	0.095	0.411
$\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}^3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	2б	+0.09**	3.272	3.280	3.243	3.274	5.648	3.285	
			0.016	0.032	0.016	0.033	0.006	0.034	0.137
$\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}^2\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$	2в		3.335	3.753	3.634	3.269	6.252	2.858	
			0.136	0.015	0.149	0.127	0.018	0.613	1.058
$\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}^3\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$	2г		2.668	3.321	3.292	2.694	5.279	2.798	
			0.641	0.047	0.039	0.671	0.028	0.551	1.977
$\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	3а	0.00**	3.887	2.838	3.283	3.657	5.906	3.219	
			0.007	0.600	0.050	0.192	0.009	0.077	0.935
$\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	3б	0.34**	3.271	3.307	3.294	3.271	6.015	2.638	
			0.109	0.085	0.051	0.089	0.031	0.894	1.259
$\text{Re}_2^{2,3}\text{Mo}_2^{1,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	3в	0.43**	3.258	2.512	3.223	3.364	5.150	3.336	
			0.029	1.008	0.065	0.048	0.022	0.088	1.261
$\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$	3г		3.402	3.462	3.403	3.461	6.153	3.044	
			0.041	0.077	0.041	0.078	0.011	0.717	0.964
$\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$	3д		2.824	2.801	3.354	3.350	5.278	3.037	
			0.584	0.630	0.020	0.020	0.033	0.388	1.675
$\text{Re}^2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	4а	0.00**	3.270	3.263	3.301	3.287	5.672	3.297	
			0.064	0.034	0.031	0.034	0.006	0.029	0.459
$\text{Re}^3\text{Mo}_3^{1,2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	4б	0.38**	3.272	2.729	3.223	3.360	5.308	3.334	
			0.028	0.324	0.080	0.019	0.008	0.037	0.496
$\text{Re}^2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$	4в		3.251	2.832	3.379	3.302	5.619	2.978	
			0.049	0.600	0.035	0.057	0.023	0.633	1.397
$\text{Mo}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$	5а		3.288	2.811	3.262	3.377	5.406	3.307	
			0.058	0.631	0.059	0.036	0.017	0.083	0.881
$\text{Mo}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$	5б		3.381	3.615	3.668	3.411	6.122	2.894	
			0.105	0.206	0.105	0.069	0.101	0.802	1.388
$\text{Mo}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$	5в		2.863	2.826	3.205	2.786	4.978	3.205	
			0.639	0.644	0.093	0.681	0.011	0.093	2.161

*Рентгеноструктурные данные.

**Полная энергия относительно наиболее стабильного изомера.

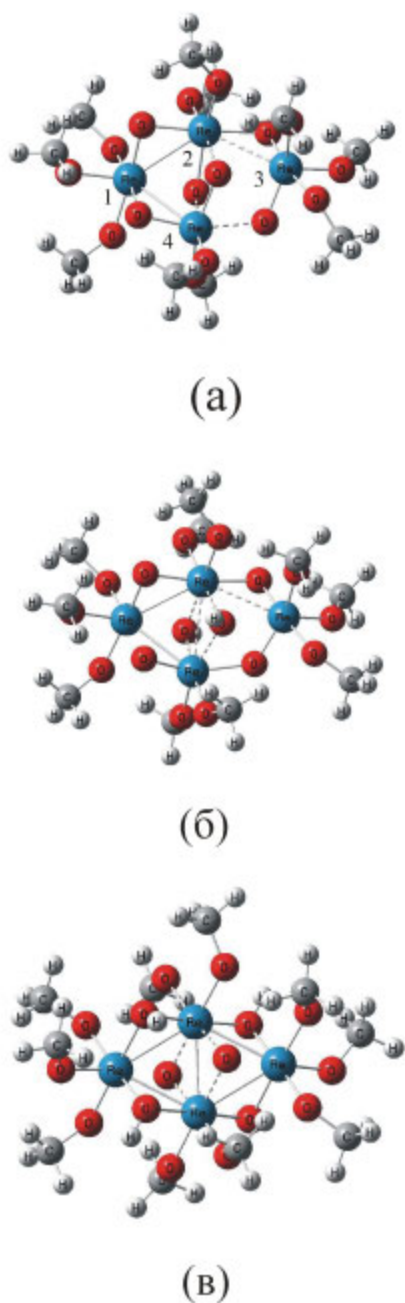


Рис. 1. Структуры кластеров: а – $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, б – $\text{Re}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$, в – $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$.

этом атомы рения образовали правильный ромб. В этом кластере имеется восемь электронов для образования связей металл–металл.

Сравнение результатов расчетов структуры $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ с использованием различных сочетаний базисного набора и функционала (табл.1) показало, что полученные длины и порядки связей мало различаются, поэтому для дальнейших расчетов был выбран метод lanl2dz/b3lyp , как требующий меньшего расчетного времени.

Как видно из табл. 1, при мультиплетности 3 два расстояния Re–Re значительно увеличиваются, и сумма индексов порядков связи металл–металл уменьшается более чем в 2 раза, а при мультиплетности 5 связи металл–металл в теоретическом кластере отсутствуют. Это противоречит экспериментальным данным [1, 5, 6], поэтому все дальнейшие расчеты проводили при минимальной мультиплетности, равной 1 или 2 для четного и нечетного полного числа электронов соответственно.

Замена атома рения в кластере I атомом молибдена возможна в двух неэквивалентных позициях, на короткой ($\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}^2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, рис. 2а) или длинной ($\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}^3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, рис. 2б) диагоналях. Согласно результатам расчета, в обоих изомерах расстояния между атомами металлов по всем сторонам и диагоналям ромба превышают 3 Å, величины индексов порядка связи составляют 0.1 и ниже (табл. 2), следовательно, связи металл–металл в этих кластерах отсутствуют. Сохранение циклического строения кластеров обеспечивается мостиковыми атомами кислорода.

Замена одного из двух мостиковых атомов кислорода на малой диагонали в изомере $\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ OH^- -группой приводит к образованию в кластере $\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$ (рис. 2в) связи металл–металл по малой диагонали $\text{Mo}^2\text{–Re}^4$. В изомере $\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}_3\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$ (рис. 2г) аналогичная замена приводит к образованию трех связей металл–металл, причем только между атомами рения: $\text{Re}^1\text{–Re}^2$, $\text{Re}^1\text{–Re}^4$ и $\text{Re}^2\text{–Re}^4$. Суммарные индексы порядка связей металл–металл в изомерах на рис. 2в, 2г составляют 1.058 и 1.977 соответственно.

Для кластера $\text{Re}_2\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ возможно образование трех изомеров, в которых одноименные атомы металла расположены в позициях по короткой ($\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, рис. 3а) или длинной ($\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, рис. 3б) диагонали или по стороне $\text{Re}_2^{2,3}\text{Mo}_2^{1,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (рис. 3в) искаженного ромба. Самым стабильным оказался изомер 3 (табл. 1), в котором атомы рения расположены по длинной диагонали $\text{Re}^1\text{–Re}^3$ и координированы тремя алкоксигруппами, а атомы молибдена – по короткой диагонали $\text{Mo}^2\text{–Mo}^4$ и связаны с двумя группами OR. Сумма индексов порядка связи ме-

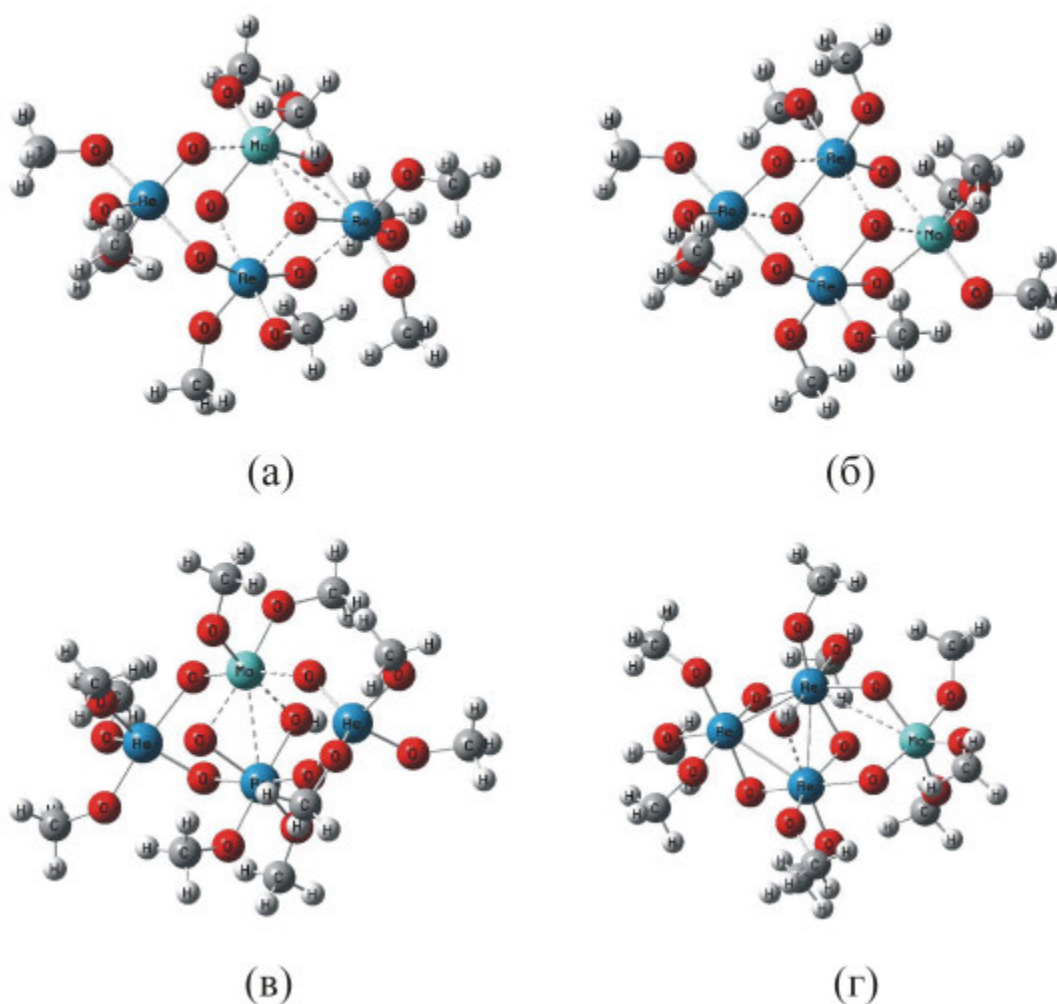


Рис. 2. Структуры кластеров: а — $\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, б — $\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}_3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, в — $\text{Re}_3^{1,3,4}\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$, г — $\text{Re}_3^{1,2,4}\text{Mo}_3\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$.

талл–металл в изомере 3 немного меньше 1 (табл. 2). Следующим по относительной устойчивости оказался изомер 3б, в котором одноименные атомы металла также занимают *транс*-позиции, но атомы рения по короткой диагонали $\text{Re}^2\text{—Re}^4$ связаны с двумя алкоксигруппами, а атомы молибдена по длинной диагонали $\text{Mo}^1\text{—Mo}^3$ координированы и связаны с тремя группами OR. Полная энергия изомера 3б на 0.30 эВ выше, чем изомера 3а (табл. 1). Энергетически наименее выгодным оказался изомер 3в, в котором одноименные атомы металла находятся на стороне ромба в различном координационном окружении, и один связан с двумя, а другой — с тремя алкоксигруппами.

Согласно расчету, в каждом из этих изомеров образуется одна связь металл–металл. В изомерах 3а и 3в — по стороне ромба $\text{Mo}^2\text{—Re}^3$ и $\text{Re}^2\text{—Re}^3$ соответственно, а в изомере 3б —

по короткой диагонали $\text{Re}^2\text{—Re}^4$. Замена в наиболее стабильных изомерах 3а и 3б мостиковых атома кислорода, связывающих атомы металла по малой диагонали, OH^- -группами (кластеры $\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$ (рис. 3г) и $\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$ (рис. 3д) соответственно) привела к небольшому увеличению суммы индексов порядков связей металл–металл. В изомере 3г связи металл–металл отсутствуют и циклическое строение сохраняется за счет кислородных мостиков (табл. 1). В кластере 3д связи металл–металл образуются по соседним сторонам ромба $\text{Mo}^1\text{—Re}^2$ и $\text{Re}^2\text{—Mo}^3$.

Из двух возможных изомеров комплекса $\text{ReMo}_3\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, содержащего три атома молибдена, наиболее стабильным оказался $\text{Re}^2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (рис. 4а), в котором атом рения расположен на короткой диагонали ром-

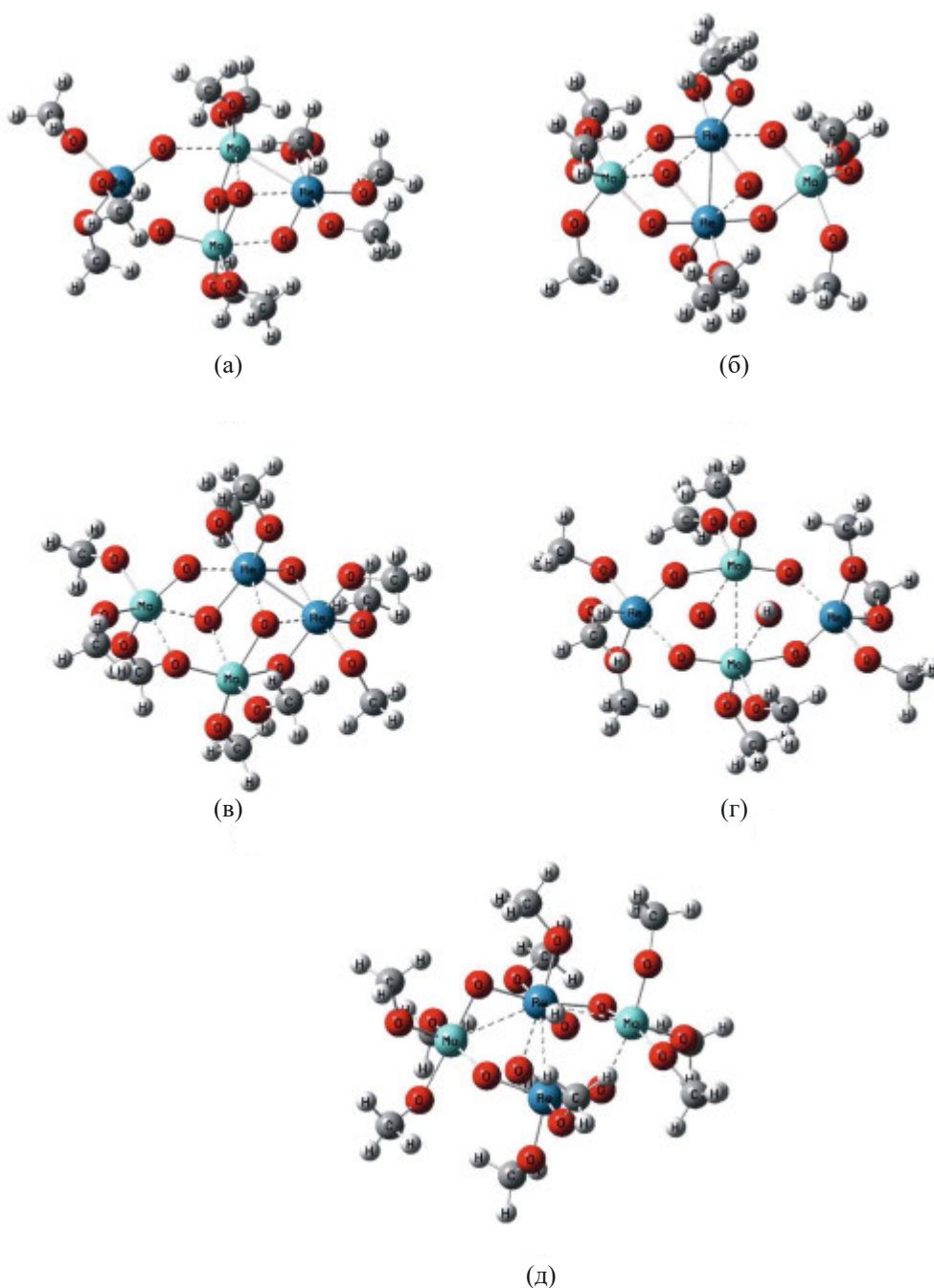


Рис. 3. Структуры кластеров: а – $\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, б – $\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, в – $\text{Re}_2^{2,3}\text{Mo}_2^{1,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, г – $\text{Re}_2^{1,3}\text{Mo}_2^{2,4}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$, д – $\text{Re}_2^{2,4}\text{Mo}_2^{1,3}\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$.

ба и связан с двумя алкоксигруппами, связи металл–металл в нем отсутствуют. В изомере $\text{Re}^3\text{Mo}_3^{1,2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (рис. 4б), в котором атом рения расположен на длинной диагонали и связан с тремя группами OR^- , образуется связь металл–металл по стороне $\text{Re}^2\text{—Mo}^3$, индекс порядка связи которой равен 0.324. Суммы индексов порядков связей в обоих изомерах близки к 0.5.

Замена в изомере 4а одного из мостиковых атомов кислорода на малой диагонали группой OH^- приводит к появлению в $\text{Re}^2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$ (рис. 4в) двух связей металл–металл (по стороне $\text{Re}^4\text{—Mo}^3$ и по малой диагонали $\text{Re}^2\text{—Mo}^4$) и увеличению суммы индексов порядков связей на 0.9.

В тетрадерном оксоалкоксокластере молибдена $\text{Mo}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$ (рис. 5а) присутствует од-

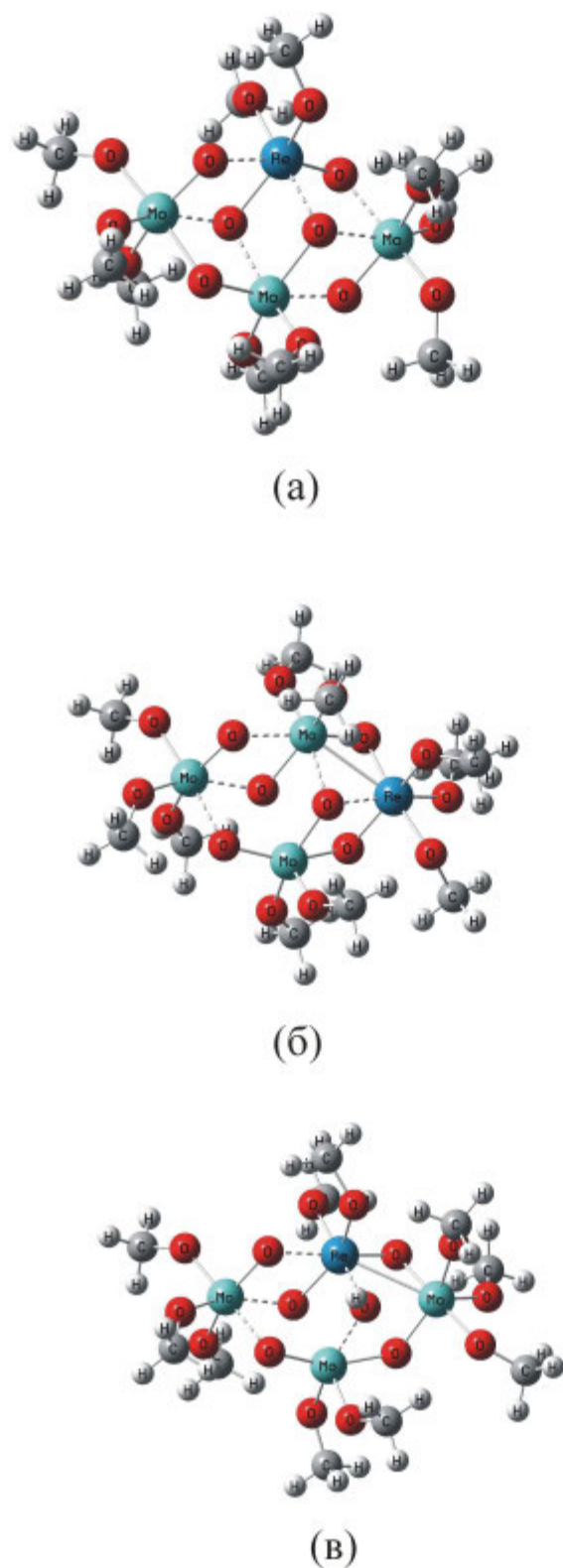


Рис. 4. Структуры кластеров: а — $\text{Re}_2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, б — $\text{Re}_3\text{Mo}_3^{1,2,4}\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, в — $\text{Re}_2\text{Mo}_3^{1,3,4}\text{O}_5(\text{OH})(\text{OMe})_{10}$.

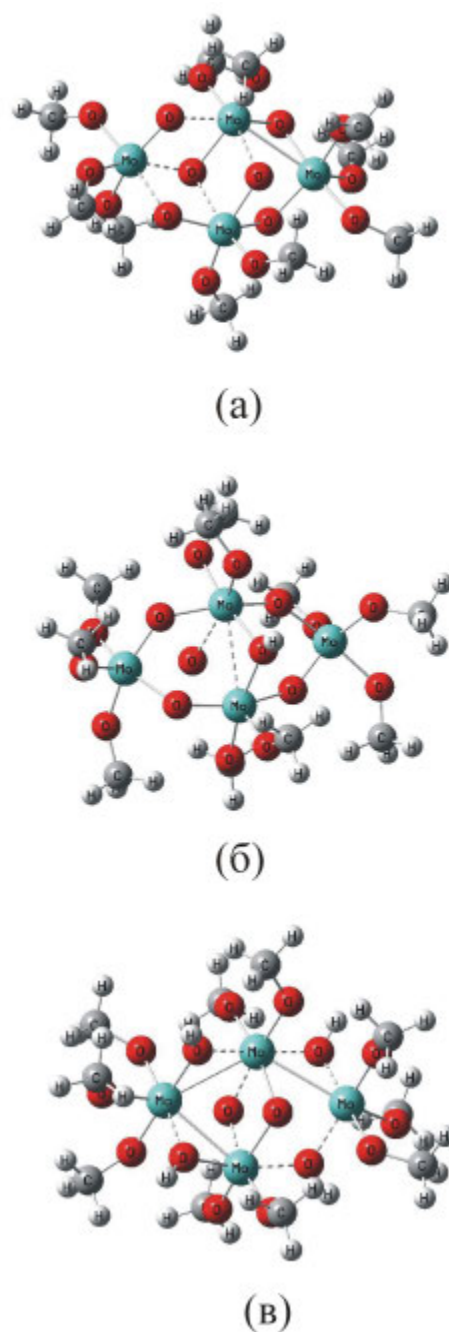


Рис. 5. Структуры кластеров: а — $\text{Mo}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{10}$, б — $\text{Mo}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$, в — $\text{Mo}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$.

на связь металл–металл по стороне $\text{Mo}^2\text{—Mo}^3$ (табл. 1). Замена в кластере 5а двух мостиковых атомов кислорода на малой диагонали $\text{Mo}^2\text{—Mo}^4$ OH^- -группами привела к образованию в кластере $\text{Mo}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{OMe})_{10}$ (рис. 5б) связи металл–металл по малой диагонали и увеличению длины связей $\text{Mo}^2\text{—Mo}^3$ и $\text{Mo}^2\text{—Mo}^4$, при этом сумма индексов порядков связей увеличилась на 0.5 (табл. 1). Замена в кластере 5а четырех мостиковых атомов кислорода по сторонам ром-

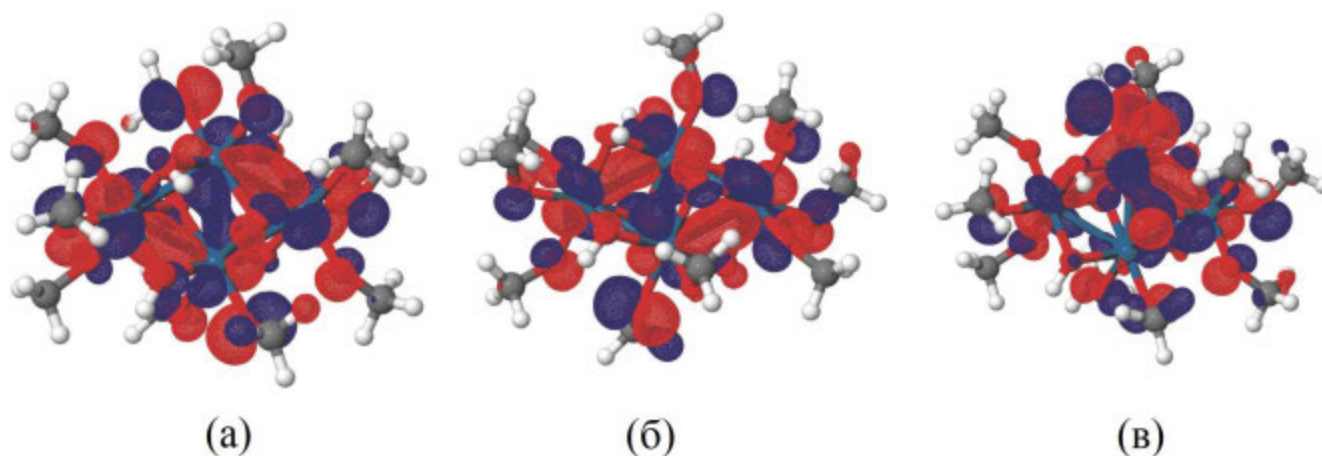


Рис. 6. Молекулярные орбитали $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ со связью металл–металл: а – НОМО, б – НОМО-1, в – НОМО-2.

ба OH^- -группами привела к образованию в кластере $\text{Mo}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ (рис. 5в) связей металл–металл по трем сторонам ромба: $\text{Mo}^1\text{—Mo}^2$, $\text{Mo}^2\text{—Mo}^3$ и $\text{Mo}^1\text{—Mo}^4$, и суммарный порядок связи возрос.

В кластере $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ (1в), имеющем форму правильного ромба, для образования связей металл–металл имеется восемь электронов. На рис. 6а–6в приведены электронные плотности орбиталей НОМО, НОМО-1, НОМО-2 комплекса $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$ соответственно.

На рис. 6 показаны молекулярные орбитали, образующие связи металл–металл в кластере $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OH})_4(\text{OMe})_{10}$. На рис. 6а и 6б видны связи $\text{Re}_2\text{—Re}_4$ по малой диагонали ромба, на рис. 6в – связи $\text{Re}_2\text{—Re}^3$ и $\text{Re}^1\text{—Re}_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, квантово-химические расчеты строения и относительной стабильности кластеров оксоалкоксо и оксогидроксоалкоксокомплексов $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O}_{6-n}(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$ ($x = 0\text{--}4$, $n = 1, 2, 4$) рения и молибдена, включая геометрические изомеры гетероядерных соединений, показали теоретическую возможность замещения атомов рения в тетраядерных кластерах атомами молибдена. При замещении Re на Mo структура искаженного ромба в кластерах сохраняется несмотря на то, что при каждой такой замене полное число электронов уменьшается на единицу. Замена мостикового атома кислорода на группу OH^- , напротив, эквивалентна добавлению к кластеру электрона и приводит либо к образо-

ванию связи металл–металл, либо к изменению длин межатомных расстояний в структуре искаженного ромба.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ЦКП ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lunk H.-J., Drobot D.V., Hartl H. // ChemTexts. 2021. V. 7. № 6. <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00123-w>
2. Kessler V.G. // Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications. 2013. P. 455. ISBN 10:008097774X
3. Наумов А.В. // Изв. ВУЗов. Цветные металлы. 2007. № 6. С. 36.
4. Ермаков А.И., Белоусов В.В., Дробот Д.В. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 10. С. 732.
5. Shcheglov P.A., Drobot D.V., Seisenbaeva G.A. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2001. V. 4. № 5. P. 227. [https://doi.org/10.1016/s1387-7003\(01\)00154-x](https://doi.org/10.1016/s1387-7003(01)00154-x)
6. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Сейсенбаева Г.А. и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2002. № 6. С. 32.

7. *Nikonova O.A., Jansson K., Kessler V.G. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 4. P. 1295.
<https://doi.org/10.1021/ic701781k>
8. *Bryan J.C., Wheeler D.R., Clark D.L. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 8. P. 3184.
<https://doi.org/10.1021/Ja00008A064>
9. *Куликова Е.С., Дробот Д.В., Яржемский В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 11. С. 1425.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18110119>
10. *Бандура А.В., Лукьянов С.И., Домнин А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 11. С. 1588.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23601086>
11. *Чаркин О.П.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 499.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23700186>
12. *Zhabanov Yu.A., Giricheva N.I., Islyaikin M.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 3. P. 350.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030172>
13. *Ильин Е.Г., Бейрахов А.Г., Яржемский В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 462.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18040116>
14. *Норов Ю.В., Паршаков А.С., Яржемский В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 12. С. 2033.
15. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Буряк А.К. и др.* // Докл. Акад. наук. 2009. Т. 427. № 5. С. 641.
16. *Lin S.-J., Gong W.-C., Wang L.-F. et al.* // Theor. Chem. Acc. 2014. V. 133. P. 1435.
<https://doi.org/10.1007/s00214-013-1435-8>
17. *Molek K.S., Jaeger T.D., Duncan M.A.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. № 14. P. 144313.
<https://doi.org/10.1063/1.2050650>
18. *Dong F., Heinbuch S., He S.G. et al.* // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. № 16. P. 164318.
<https://doi.org/10.1063/1.2358980>
19. *Cordier S., Loisel C., Perrin C. et al.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 147. № 1. P. 350.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8337>
20. *Wright D.A., Williams D.A.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1968. V. 24. № 8. P. 1107.
<https://doi.org/10.1107/S0567740868003766>
21. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
22. *Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 15. P. 154102.
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
23. *Dunning Jr. T.H., Hay P.J.* // In Modern Theoretical Chemistry, Ed. Schaefer H.F. III (Plenum, New York). 1977. V. 3. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0887-5>
24. *Hay P.J., Wadt W.R.* // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 1. P. 299.
<https://doi.org/10.1063/1.448975>
25. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
<https://doi.org/10.1063/1.464913>
26. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
27. *Andrae D., Haeussermann U., Dolg M.H. et al.* // Theor. Chem. Acc. 1990. V. 77. № 2. P. 123.
<https://doi.org/10.1007/BF01114537>
28. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
29. *Lu T., Chen F.* // Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580.
<https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
30. *Mayer I.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 97. № 3. P. 270.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)80005-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80005-0)

**STRUCTURE AND RELATIVE STABILITY OF ISOMERS OF OXO-
AND OXOHYDROXOALKOXO DERIVATIVES OF RHENIUM AND
MOLYBDENUM $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O})_6-n(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$ ($x = 0-4$, $n = 1, 2, 4$)**

E. G. Il'in^a, *, V. G. Yarzhemsky^a, I. I. Bannykh^a, A. S. Parshakov^a

*^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: eg_ilin@mail.ru*

Quantum chemistry methods were used to calculate heteronuclear clusters of oxoalkoxo- $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O})_6(\text{OMe})_{10}$ and oxohydroxoalkoxo- $\text{Re}_x\text{Mo}_{4-x}\text{O})_6-n(\text{OH})_n(\text{OMe})_{10}$ ($n = 1, 2, 4$) rhenium and molybdenum complexes. The core of the clusters is a rhombus of four metal atoms connected by bridging oxygen atoms along the sides and a small diagonal. Alkoxo groups occupy terminal positions. The structure and relative stability of the isomers of the positions of metal heteroatoms along the vertices of the rhombus are calculated. The theoretical differences in total energies relative to the most stable isomer, the length of metal-metal bonds, bond order indices and the sum of these indices for each isomer are determined. It has been established that in some cases, along with M-O-M' bridging bonds, metal-metal bonds are formed.

Keywords: quantum chemical calculations, tetranuclear clusters, geometric isomers, rhenium, molybdenum