

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

С помощью проведенных DFT-расчетов с использованием программного пакета Quantum Espresso 7.2 и псевдопотенциалов SSSP1.3.0-PBESOL Precision были получены энтальпии реакций образования *транс*-[MX₄(OPPh₃)₂] (M = *d*-металл; X = Cl, Br, I) из MX_n, MO_nX_m, MO_n и PPh₃, PPh₃X₂, OPPh₃. Также обнаружена корреляция DFT-расчетов с экспериментом: в случае синтезов, где целевая фаза не была получена, энтальпии реакций оказывались положительными. Проведение квантово-химических расчетов позволило предположить термодинамическую неустойчивость *транс*-[Wl₄(OPPh₃)₂] за счет положительных энтальпий реакций образования данного соединения (энтропийный вклад в данных реакциях оценивается как пренебрежимо малый, как следствие энергия Гиббса тесно коррелирует с оценкой энтальпии реакций). Для реакций образования комплексов *транс*-[WX₄(OPPh₃)₂] (X = Cl, Br), *транс*-[TiX₄(OPPh₃)₂] (X = Cl, Br, I) оцененные энтальпии соответствуют порядку -100 кДж/моль, при этом образование целевой фазы в ходе реакции наблюдалось. Таким образом, используемая модель квантово-химических расчетов может быть применима для прогнозирования существования новых комплексных соединений *транс*-[MX₄(OPPh₃)₂].

2. Тема работы

Синтез и определение кристаллической структуры молекулярных комплексов *транс*-[MX₄(OPPh₃)₂] (M = *d*-металл; X = Cl, Br, I)

3. Состав коллектива

1. Артемкина Софья Борисовна, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
2. Полтарак Павел Андреевич, младший научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
3. Крупенко Никита Романович, младший научный сотрудник, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, аспирант 1^{-го} года обучения ИНХ СО РАН по направлению «1.4.1 Неорганическая химия»

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

В ходе работы были поставлены и решены следующие задачи:

- 1) Синтез и оценка возможности протекания реакции с использованием расчетных энтальпий;
- 2) Установление энтальпий образования веществ, участвующих в синтезе.

4.2. Современное состояние проблемы

В настоящее время комплексы вида [MX₄(OPPh₃)₂] известны для некоторых *p*-, *d*- и *f*-элементов, что показывает большую вариативность центрального атома в данном координационном окружении. Однако ранее не проводилось систематического исследования соединений данного вида. Данные комплексы могут проявлять парамагнитные свойства, если комплексообразователь имеет более 4 валентных электронов [1]. Также для некоторых соединений можно ожидать люминесцентные и полупроводниковые свойства. В диамагнитных комплексах отсутствует магнитный момент на атоме металла, следовательно, они могут выступать в роли разбавителей магнитных центров для парамагнитных

комплексов [2]. Это явление позволяет получить соединения с новым магнитным моментом в виде твердых растворов $[M_xM_{1-x}X_4(OPPh_3)_2]$ [3].

1. Nadolinnyj V. A. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of (IV) molecular complexes $NbHal_4(OPPh_3)_2$ (Hal= Cl, Br, I) //3rd All-Russian conference «Methods of studying the composition and structure of functional materials»(MISSFM-2020). Collection of abstracts. – 2020.
2. Krupenko N. R. et al. The synthesis and crystal structure of the molecular complexes $trans-[Ti^IVX_4(OPPh_3)_2]$ (X = Cl, Br, I) //Inorganica Chimica Acta. – 2025. – Т. 574. – С. 122356.
3. Calderazzo F. et al. Eight-coordinate chelate complexes of zirconium (IV) and niobium (IV): X-ray diffractometric and EPR investigations //Inorganica chimica acta. – 1998. – Т. 270. – №. 1-2. – С. 177-188.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Энтальпия образования *транс*- $[MX_4(OPPh_3)_2]$ (M = Ti, W; X = Cl, Br, I), а также энтальпии реагентов и продуктов реакций были рассчитаны методом DFT в Quantum ESPRESSO 7.2 [1-3] с использованием ультрамягких псевдопотенциалов PBEsol, взятых из библиотеки SSPP PBEsol Precision v1.3.0 [4]. Основные электроны вычисленных атомов были заменены ультрамягкими псевдопотенциалами. Электроны $3s^23p^5$ хлора, электроны $4s^24p^5$ брома, электроны $5s^25p^65d^4$ атомов вольфрама, электроны $3s^23p^64s^23d^1$ титана были рассмотрены явно [5, 6]. Расчеты проводились с оптимизацией геометрии как атомных координат, так и параметров ячейки с критериями сходимости: энергия между двумя последовательными шагами $scf < 1,0E-04$ Ry, все компоненты всех сил меньше, чем $< 1,0E-03$ Ry/Bohr, давление $< 5,0E-01$ кбар. Энтальпии, заданные в последней итерации, затем были преобразованы в кДж/моль и нормализованы с учетом числа атомов каждого типа в ячейке и энергий простых веществ, полученных аналогичным образом. Координаты атомов и параметры ячеек были извлечены из базы данных ICSD: I_2 (ICSD 67704), Ti (ICSD 43416), W (ICSD 43421), $TiCl_4$ (ICSD 280981), $TiBr_4$ (ICSD 39241), TiI_4 (ICSD 39820), TiO_2 (ICSD 31326), WO_3 (ICSD 14332), WCl_6 (ICSD 2364), $WOCl_4$ (ICSD 25519), WBr_6 (ICSD 62048), $WOBr_4$ (ICSD 49547), $W_2O_3I_4$ (ICSD 32155), WOI_3 (ICSD 65183) и WO_2I_2 (ICSD 32154). Также координаты атомов и параметры ячеек были извлечены из базы данных CCDC для органических и металлоорганических молекул: PPh_3 (CCDC 1238522), PPh_3X_2 (X = Cl (CCDC 992219), Br (CCDC 1188803), I (CCDC 1187248)), $OPPh_3$ (CCDC 1275218). Так как для полученных комплексов *транс*- $[MX_4(OPPh_3)_2]$ определялись кристаллические структуры методом PCA, то координаты их атомов и параметры ячейки были взяты из CIF. Координаты атомов и параметры ячейки *транс*- $[WI_4(OPPh_3)_2]$ были взяты из CIF *транс*- $[WBr_4(OPPh_3)_2]$, при этом атомы Br были заменены на атомы I перед началом расчета. Значения ограничений энергии составили 90 Ry для волновых функций и 1080 Ry для плотности заряда. Выборка неприводимой зоны Бриллюэна была выполнена с автоматически сгенерированной регулярной сеткой Монкхорста-Пака плотностью $0,15 \text{ \AA}^{-1}$. Размытие Гаусса $0,003 \text{ Ry}$ использовалось для всех расчетов. Энергия водорода, кислорода, хлора, брома рассчитывалась как энергия двух атомов в ящике $15 \times 15 \times 15 \text{ \AA}$ с 111 000 k-точками. $TiCl_4$, $TiBr_4$ и $WOCl_4$ при температуре проведения синтеза ($250 \text{ }^\circ\text{C}$) переходят в газообразное состояние, поэтому энтальпии их образования рассчитывались как энергия одной молекулы

соединения в ящике $15 \times 15 \times 15 \text{ \AA}$ с 111 000 k-точками. Для *транс*- $[\text{WX}_4(\text{OPPh}_3)_2]$ (X = Cl, Br, I), WOI_3 и $\text{W}_2\text{O}_3\text{I}_4$ расчет проводился с учетом спина металла.

1. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Wentzcovitch R. M., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter* 2009. Vol. 21, No. 39, P. 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
2. Giannozzi, P., Andreussi, O., Brumme, T., Bunau, O., Nardelli, M. B., Calandra, M., Baroni, S., Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO// *Journal of physics: Condensed matter* 2017. Vol. 29, No. 46. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8f79>.
3. Giannozzi P., Baseggio O., Bonfa P., Brunato D., Car R., Carnimeo I., Baroni S., Quantum ESPRESSO toward the exascale// *The Journal of chemical physics* 2020. Vol. 152, No. 15. <https://doi.org/10.1063/5.0005082>.
4. Prandini G., Marrazzo A., Castelli I. E., Mounet N., Marzari N., Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations// *npj Computational Materials* 2018. Vol. 4, No. 1, P. 72. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2>.
5. Dal Corso A., Pseudopotentials periodic table: From H to Pu// *Computational Materials Science* 2014. Vol. 95, P. 337-350. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>.
6. Garrity K. F., Bennett J. W., Rabe K. M., Vanderbilt D., Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations// *Computational Materials Science* 2014. Vol. 81, P. 446-452. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053>.

4.4. Полученные результаты

Для оценки энтальпий изучаемых реакций использовали программный пакет Quantum Espresso, учитывающий периодичность кристаллических структур, с применением псевдопотенциалов SSSP Precision (версии 1.3.0). В ходе работы были рассчитаны энтальпии образования реагентов и продуктов реакции получения комплексных соединений *транс*- $[\text{MX}_4(\text{OPPh}_3)_2]$ (M = Ti, W; X = Cl, Br, I) (Таблица 1). Также производилась оценка корректности расчётов: для этого сравнивались экспериментальные и оптимизированные ПЭЯ и плотности соединений до и после оптимизации.

Результаты расчетов позволяют интерпретировать результаты экспериментов и установить причины изменения направления реакций. Взаимодействие PPh_3 и Br_2 рассматривалось как реакция, не требующая значительного повышения температуры, то есть протекающая до начала образования целевой фазы, поэтому логичнее рассмотреть систему « $\text{WO}_3\text{-PPh}_3\text{-Br}_2$ » как « $\text{WO}_3\text{-PPh}_3\text{Br}_2\text{-PPh}_3$ ». По аналогичной причине рассматривались PPh_3 и I_2 в системе « $\text{WOI}_3\text{-PPh}_3\text{I}_2\text{-PPh}_3\text{-OPPh}_3$ ».

Таблица 1 — Термодинамическая оценка возможности протекания реакций получения соединений *транс*- $[\text{MX}_4(\text{OPPh}_3)_2]$

Уравнение реакции	X	$\Delta_r H$, кДж/моль (на 1 моль атома)	Результат эксперимента
-------------------	---	---	------------------------

		металла)	
$\text{TiO}_2 (\text{рутил}) + 2 \text{PPh}_3\text{X}_2 = \text{транс-}[\text{TiX}_4(\text{OPPh}_3)_2]$	Cl	-158	-
	Br	-127	✓
	I	-20	✗
$\text{TiX}_4 + 2\text{OPPh}_3 = \text{транс-}[\text{TiX}_4(\text{OPPh}_3)_2]$	Cl	-128	✓
	Br	-129	✓
	I	-130	✓
$\text{WX}_6 + \text{PPh}_3 + 2 \text{OPPh}_3 = \text{транс-}[\text{WX}_4(\text{OPPh}_3)_2] + \text{PPh}_3\text{X}_2$	Cl	-97	✓
	Br	-48	✓
$\text{WOX}_4 + \text{PPh}_3 + \text{OPPh}_3 = \text{транс-}[\text{WX}_4(\text{OPPh}_3)_2]$	Cl	-69	✓
	Br	-66	✓
$\text{WO}_3 + 2 \text{PPh}_3\text{Br}_2 + \text{PPh}_3 = \text{транс-}[\text{WBr}_4(\text{OPPh}_3)_2] + \text{OPPh}_3$		-68	✓
$\text{WOI}_3 + \frac{1}{2} \text{PPh}_3\text{I}_2 + \text{OPPh}_3 + \frac{1}{2} \text{PPh}_3 = \text{транс-}[\text{WI}_4(\text{OPPh}_3)_2]$		9	-
$\text{WO}_2\text{I}_2 + \text{PPh}_3\text{I}_2 + \text{PPh}_3 = \text{транс-}[\text{WI}_4(\text{OPPh}_3)_2]$		14	✗
$\text{W}_2\text{O}_3\text{I}_4 + 2 \text{PPh}_3\text{I}_2 + \text{OPPh}_3 + \text{PPh}_3 = 2 \text{транс-}[\text{WI}_4(\text{OPPh}_3)_2]$		18	-
$\text{WO}_3 + 2 \text{PPh}_3\text{I}_2 + \text{PPh}_3 = \text{транс-}[\text{WI}_4(\text{OPPh}_3)_2] + \text{OPPh}_3$		22	✗

✓ — успешный эксперимент, ожидаемая фаза получена.

✗ — неудачный эксперимент, ожидаемая фаза не получена.

«-» — эксперимент ещё не был проведен.

Результаты расчётов позволяют установить корреляцию: чем выше значение энтальпии реакции и ближе к 0, тем ниже вероятность получения целевого соединения.

Все рассмотренные реакции получения *транс*- $[\text{WI}_4(\text{OPPh}_3)_2]$ соответствуют положительным значениям энтальпии, что позволяет сделать вывод о термодинамической неустойчивости данного соединения.

Таким образом, была выявлена корреляция между проведёнными квантово-химическими расчётами и экспериментом, что позволяет использовать метод оценки энтальпий реакций DFT-расчётами для прогнозирования дальнейших экспериментов по получению аналогичных комплексных соединений.

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Использование вычислительных мощностей ИВЦ НГУ играет большую роль в развитии темы проводимых работ. Во-первых, моделирование структур новых комплексов *транс*-[MX₄(OPPh₃)₂] является важным этапом получения соединений: можно предположить устойчивость или неустойчивость получаемой фазы. Во-вторых, оценка энтальпий образования реагентов и продуктов позволяет составить термохимические уравнения и определить энтальпии исследуемых реакций. Как следствие, можно расставить реакции в приоритетном порядке: от меньших значений энтальпий к большим. Таким образом, DFT-расчеты могут быть рассмотрены как инструмент для химика-синтетика, позволяющий экономить время и начинать синтезы с более перспективных систем.

6. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Подготовлена и принята к публикации статья в журнале «Inorganic Chemistry», содержащая результаты расчетов для реакций синтеза комплексов *транс*-[WX₄(OPPh₃)₂] (X = Cl, Br, I):

1. Synthesis and Theoretical Studies of the Stability of Tetrahalide Tungsten Molecular Complexes *trans*-[WX₄(OPPh₃)₂] (X = Cl, Br, or I)// Inorganic Chemistry (2026). doi: 10.1021/acs.inorgchem.5c03260.

Апробация результатов расчетов также представлена на МНСК-2024 и МНСК-2025:

1. Крупенко Н.Р. и др. Синтез и кристаллическая структура молекулярных комплексов вида [MHal₄(OPPh₃)₂], их магнитные свойства// 62-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2024
2. Крупенко Н.Р. и др. Синтез и строение молекулярных комплексов *транс*-[MX₄(OPPh₃)₂] (X = Cl, Br, I; M = Ti, Zr, Hf, W), их магнитные и люминесцентные свойства// 63-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2025