

УДК 544.163.2

**НАПРЯЖЕННЫЕ СВЯЗИ В КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4-}$
(Q = S, Se, Te; X = F, CN) ПО ДАННЫМ AIM И ELF**© 2008 М.Р. Рыжиков^{1*}, С.Г. Козлова^{1,2}, С.П. Габуда¹¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 21 января 2008 г.

Топологическими методами квантовой химии AIM и ELF изучено распределение электронной плотности в кубаноподобных кластерах $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te; X = F, CN). Показано, что межатомные взаимодействия Re—Re, Re—Q, Re—X характеризуются связующими критическими точками типа *bcp* и являются напряженными.

Ключевые слова: AIM, ELF, кластерные комплексы, напряженные связи.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое развитие получили синтез и исследования свойств координационных соединений на основе кубаноподобных кластеров $\{\text{M}_4\text{Q}_4\}$ (M = Mo, W, Re и Q = S, Se, Te), которые могут образовывать островные, цепочечные, слоистые и каркасные структуры, при участии аквакомплексов переходных металлов (Cu, Mn, Ni и др.) и сольватных молекул воды [1—3]. В этих соединениях возможен межмолекулярный протонный перенос, связанный с последовательным вовлечением в диффузионную подвижность сольватных и координированных молекул воды, что свидетельствует о реакционной способности кубаноподобных кластерных комплексов [4]. Однако электронное строение, которое обуславливает химическую активность этих соединений, изучено еще недостаточно. В частности, нет данных о распределении электронной плотности на связях Re—Re, гранях и в полости полиэдров $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}$. Неясен характер взаимодействий Re—Re на межатомных расстояниях 2,7—2,9 Å, которые превышают известные расстояния Re—Re в соединениях с четверной связью $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (2,24 Å), с двойной связью Re_3X_9 (2,48 Å), а также сумму ковалентных радиусов (~2,56 Å) и сопоставимы с расстояниями Re—Re в металлическом рении (2,75 Å) [5, 6].

В настоящей работе впервые проведено исследование межатомных взаимодействий в комплексах $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te; X = F, CN). В качестве методов исследования были использованы квантово-химические топологические методы "Атомы в молекулах" (Atoms-in-molecules analysis — AIM) и "Функция электронной локализации" (Electron localization function — ELF) [7, 8].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ

Топологический метод AIM. Согласно квантовой теории метода AIM структура многоэлектронной системы полностью определяется набором и типами критических точек электронной плотности $\rho(r, R)$ (r и R — координаты электронов и ядер), в которых градиент электронной плотности $\nabla^2\rho(r, R)$ равен нулю. Вторые производные, вычисленные в этих точках, образуют действительную симметричную матрицу размером 3×3 . Главные компоненты этой матри-

* E-mail: maximato@mail.ru

цы определяют ранг p и признак q критической точки $\{p, q\}$, где ранг есть число ненулевых собственных значений, а признак — алгебраическая сумма их знаков. Для невырожденных состояний с $p = 3$ возможны всего четыре типа критических точек электронной плотности: $(3, -3)$, или nsp — локальный максимум, соответствует позициям ядер; $(3, -1)$, или bcp — связующая седловая точка, которая характеризуется концентрацией заряда в двух направлениях и уменьшением заряда в одном направлении; $(3, 1)$ — rcp — круговая седловая точка, которая характеризуется концентрацией заряда только в одном направлении и уменьшением в двух других; $(3, 3)$ — ccp — локальный минимум появляется там, где электронная плотность возрастает во всех трех направлениях.

Число и тип критических точек в молекуле или молекулярном комплексе определяется соотношением Пуанкаре—Хопфа: $n - b + r - c = 1$, где n — число ядерных критических точек; b — число связующих критических точек; r — число круговых критических точек; c — число клеточных критических точек. Численные значения параметров критических точек, таких как электронная плотность ρ , лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho$, соотношение плотностей кинетической G и потенциальной U энергии электронов в критической точке определяют характер межатомных взаимодействий (ковалентность, ионность, металличность и др.) [7].

Топологический метод локализации электронной плотности. Другой подход к анализу электронной плотности реализуется в методе ELF [8—10]. В этом методе анализируется функция вида

$$ELF(\mathbf{r}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D(\mathbf{r})}{D_h(\mathbf{r})} \right)^2},$$

$$\text{где } D(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla \phi_j(\mathbf{r})^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})},$$

$$D_h(\mathbf{r}) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}},$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\phi_j(\mathbf{r})|^2.$$

Суммирование j проводится по всем N молекулярным орбиталям ϕ_j ; $\rho(\mathbf{r})$ — плотность электронов; $D_h(\mathbf{r})$ — плотность кинетической энергии Томаса—Ферми для однородного электронного газа, которая выступает в качестве нормирующего множителя; $D(\mathbf{r})$ интерпретируется как избыток плотности локальной кинетической энергии электронов (фермионов) за счет отталкивания по принципу Паули относительно плотности локальной кинетической энергии бозонов. В конечной формулировке ELF исследует бозонное поведение электронной плотности [9]. Принято, что функция ELF близка к 1 в областях пространства, которые характерны для максимальной локализации электронных пар с антипараллельными спинами или бозонами (синий цвет на наших рисунках). Значение $ELF \sim 0,5$ относится к областям с электронной плотностью, близкой к однородному электронному газу (зеленый цвет) и $ELF \sim 0$ в участках с делокализованными электронами (красный цвет). О характере межатомного связывания можно судить по организации бассейнов ELF, которые состоят из совокупности всех градиентных линий функции ELF, заканчивающихся в точке ее локального максимума. Моносинаптические бассейны $V(X)$ ассоциируются с неподеленными парами, дисинаптические $V(X1, X2)$ — с двухцентровыми связями, полисинаптические $V(X1, X2 \dots X_n)$ — с многоцентровыми связями.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проводили с использованием теории функционала плотности, реализованной в программном комплексе ADF2006 [11]. Базисные наборы состояли из трижды расщепленных функций слэтеровского типа, дополненных поляризованными функ-

циями (*TZP*) с основными потенциалами: *Re4f*, *Te4d*, *Se3d*, *S2p*, *F1s*, *N1s*, *C1s*. Релятивистские эффекты учитывали с помощью формализма ZORA (нулевой порядок аппроксимации релятивистских эффектов) [12]. Оптимизацию геометрии осуществляли квази-ньютоновским методом [13]. В качестве функционала плотности использовали функционал BLYP (обменный функционал Веске [14], корреляционный функционал LYP [15]). Расчет электронного строения основного состояния модельных систем $[\text{Re}_4\text{Q}_4]^{8+}$ и $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{F}, \text{CN}^-$) с точечной симметрией T_d проводили с полной оптимизацией их геометрии. Для визуализации результатов анализа электронной плотности методом ELF использовали программу ADFView с шагом расчетной сетки 0,05 Å. Для анализа электронной плотности методом AIM использовали программу Chim, разработанную Дж.К. Ортисом и К. Бо (Таррагона, Испания).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В результате процедуры оптимизации было получено, что все модельные системы остаются в связанном состоянии. Исключение представляет система $[\text{Re}_4\text{Te}_4]^{8+}$, в которой при оптимизации геометрии атомы теллура выходят из координационных сфер атомов рения и не связываются, тогда как атомы рения сближаются и образуют тетраэдр $\{\text{Re}_4\}$. В табл. 1 и 2 приведены полученные межатомные расстояния, которые качественно согласуются с экспериментальными данными для ряда соединений.

Анализ электронной плотности систем $[\text{Re}_4\text{Q}_4]^{8+}$ и $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4-}$ методом AIM показал наличие связующих критических точек типа *bcp* между атомами $\text{Re}-\text{Re}$, $\text{Re}-\text{Q}$, $\text{Re}-\text{X}$ и $\text{C}-\text{N}$, *rcp* на гранях $\text{Re}-\text{Q}-\text{Re}$ и *scp* в полостях полиэдров $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}$, количество которых подчиняется соотношению Пуанкаре—Хопфа. В табл. 3—8 представлены характеристики обнаруженных

Т а б л и ц а 1

Расчетные и экспериментальные межатомные расстояния в кластерном ядре $[\text{Re}_4\text{Q}_4]$ для комплексов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Комплекс	Re—Re, Å	Re—Q, Å
$[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (расчет)	2,926	2,426
$\text{Cs}_2\text{K}_2[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,736—2,753	2,329—2,361
$[\text{PPh}_4]_4[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,755	2,340
$[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (расчет)	2,977	2,563
$[\text{PPh}_4]_4[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,805	2,460
$[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (расчет)	3,067	2,758
$\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$	2,862—2,879	2,625—2,640
$\text{Cs}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$	2,876—2,883	2,641—2,650
$[\text{Cu}_4(\text{OH})_4][\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$	2,834—2,857	2,632—2,636

Т а б л и ц а 2

Расчетные и экспериментальные межатомные расстояния в кластерном ядре $[\text{Re}_4\text{Q}_4]$ для комплексов $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{F}_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

Комплекс	Re—Re, Å	Re—Q, Å
$[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}]^{4-}$ (расчет)	2,878	2,403
$\text{K}_4[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}] \cdot 3,4\text{H}_2\text{O}$	2,727—2,744	2,310—2,336
$[\text{Re}_4\text{Se}_4\text{F}_{12}]^{4-}$ (расчет)	2,915	2,549
$\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Se}_4\text{F}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,753—2,781	2,432—2,445
$[\text{Re}_4\text{Te}_4\text{F}_{12}]^{4-}$ (расчет)	2,989	2,755

критических точек, на рис. 1 показаны их типичные положения на примере системы $[\text{Re}_4\text{Se}_4\text{F}_{12}]^{4-}$.

Критические точки *bcp* между атомами $\text{Re}-\text{Re}$, $\text{Re}-\text{Q}$ и $\text{Re}-\text{X}$ характеризуются относительно малыми значениями ρ , положительными значениями $\nabla^2\rho$ и небольшим превышением значений $|U|$ над $|G|$ (см. табл. 3 и 4). Согласно классификации [7, 16] такие параметры критических точек *bcp* соответствуют межатомным взаимодействиям с заполненными оболочками (металлический, ионный, донорно-акцепторный или ван-дер-ваальсовый тип взаимодействия). Для того чтобы уточнить, какой именно тип связывания реализуется в кубаноподобных кластерах, были рассмотрены геометрические параметры критических точек. Положения критических точек *bcp* оказались смещенными с прямых линий, т.е. угол $\delta = \angle 180^\circ - \angle \text{Re}-\text{bcp}-\text{Q}(\text{X}) \neq 0$, (см. рис. 1). Подобное положение критических точек *bcp* наблюдается, например, в молекулах циклопропана, кубана C_8H_8 на связях $\text{C}-\text{C}$, или на связях $\text{P}-\text{P}$ в тетраэдрической молекуле фосфора P_4 .

Т а б л и ц а 3

Расчетные значения плотности ρ , Лапласиана $\nabla^2\rho$, плотности кинетической энергии G и потенциальной энергии U для критических точек bc_r на связях C—N (количество точек 12, все величины в атомных единицах)

Комплекс	ρ	$\nabla^2\rho$	G	U
[Re ₄ S ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,466	-0,900	0,606	-1,437
[Re ₄ Se ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,469	-0,891	0,616	-1,456
[Re ₄ Te ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,466	-0,916	0,601	-1,430

Т а б л и ц а 5

Расчетные значения плотности ρ , Лапласиана $\nabla^2\rho$, плотности кинетической энергии G и потенциальной энергии U для критических точек bc_r на связях Re—Q (количество точек 12, все величины в атомных единицах)

Комплекс	ρ	$\nabla^2\rho$	G	U
[Re ₄ S ₄] ⁸⁺	0,081	0,139	0,056	-0,077
[Re ₄ Se ₄] ⁸⁺	0,057	0,071	0,031	-0,044
[Re ₄ S ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,093	0,234	0,083	-0,108
[Re ₄ Se ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,076	0,137	0,055	-0,075
[Re ₄ Te ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,062	0,104	0,034	-0,042
[Re ₄ S ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,087	0,242	0,083	-0,106
[Re ₄ Se ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,074	0,149	0,056	-0,075
[Re ₄ Te ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,062	0,124	0,040	-0,049

Т а б л и ц а 7

Расчетные значения плотности ρ , Лапласиана $\nabla^2\rho$, плотности кинетической энергии G и потенциальной энергии U для критических точек gcr , находящихся в плоскостях Re—Re—Q (количество точек 12, все величины в атомных единицах)

Комплекс	ρ	$\nabla^2\rho$	G	U
[Re ₄ S ₄] ⁸⁺	0,051	0,078	0,029	-0,039
[Re ₄ Se ₄] ⁸⁺	0,045	0,068	0,024	-0,031
[Re ₄ S ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,057	0,059	0,028	-0,026
[Re ₄ Se ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,051	0,057	0,025	-0,036
[Re ₄ Te ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,043	0,061	0,020	-0,026
[Re ₄ S ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,052	0,072	0,030	-0,042
[Re ₄ Se ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,046	0,054	0,023	-0,032
[Re ₄ T ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,040	0,055	0,019	-0,025

Т а б л и ц а 4

Расчетные значения плотности ρ , Лапласиана $\nabla^2\rho$, плотности кинетической энергии G и потенциальной энергии U для критических точек bc_r на связях Re—Re (количество точек 6, все величины в атомных единицах)

Комплекс	ρ	$\nabla^2\rho$	G	U
[Re ₄ S ₄] ⁸⁺	0,061	0,064	0,033	-0,049
[Re ₄ Se ₄] ⁸⁺	0,076	0,097	0,048	-0,072
{[Re ₄]+4Te} ⁸⁺	0,105	0,229	0,098	-0,138
[Re ₄ S ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,060	0,037	0,026	-0,043
[Re ₄ Se ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,058	0,029	0,023	-0,039
[Re ₄ Te ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,055	0,019	0,020	-0,034
[Re ₄ S ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,053	0,062	0,029	-0,043
[Re ₄ Se ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,050	0,038	0,022	-0,034
[Re ₄ Te ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,046	0,038	0,020	-0,031

Т а б л и ц а 6

Расчетные значения плотности ρ , Лапласиана $\nabla^2\rho$, плотности кинетической энергии G и потенциальной энергии U для критических точек bc_r на связях Re—X (количество точек 12, все величины в атомных единицах)

Комплекс	ρ	$\nabla^2\rho$	G	U
[Re ₄ S ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,098	0,590	0,157	-0,166
[Re ₄ Se ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,098	0,579	0,154	-0,163
[Re ₄ Te ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,096	0,562	0,150	-0,159
[Re ₄ S ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,108	0,343	0,114	-0,143
[Re ₄ Se ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,108	0,333	0,112	-0,141
[Re ₄ T ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,110	0,343	0,115	-0,145

Т а б л и ц а 8

Расчетные значения плотности ρ , Лапласиана $\nabla^2\rho$, плотности кинетической энергии G и потенциальной энергии U для критических точек gcr , находящихся в центре полиэдра {Re₄Q₄} (количество точек 1, все величины в атомных единицах)

Комплекс	ρ	$\nabla^2\rho$	G	U
[Re ₄ S ₄] ⁸⁺	0,038	0,063	0,020	-0,024
[Re ₄ Se ₄] ⁸⁺	0,047	0,077	0,026	-0,032
[Re ₄ S ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,041	0,082	0,027	-0,033
[Re ₄ Se ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,039	0,037	0,015	-0,020
[Re ₄ Te ₄ F ₁₂] ⁴⁻	0,036	0,045	0,016	-0,021
[Re ₄ S ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,052	0,072	0,030	-0,042
[Re ₄ Se ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,034	0,048	0,016	-0,020
[Re ₄ T ₄ (CN) ₁₂] ⁴⁻	0,032	0,061	0,019	-0,023

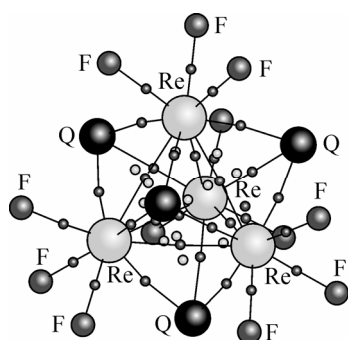


Рис. 1. Типичные положения критических точек в комплексах $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{F}_{12}]^{4+}$ (Q = S, Se, Te): *bcp* — черный, *rsp* — серый и *scp* — белый

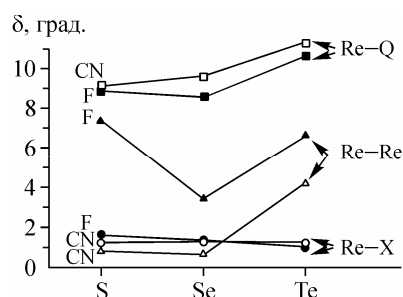


Рис. 2. Напряженности связей δ в комплексах и $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4+}$ на связях Re—Re, Re—Q и Re—X (Q = S, Se, Te; X = F, CN)

Известно, что эти молекулы характеризуются напряженными ковалентными ("банановыми") связями. Можно полагать, что и в кубаноподобных кластерах имеются ковалентные (для связей Re—Re) и донорно-акцепторные (для Re—Q и Re—X) напряженные связи (табл. 9—11).

При замене лигандов $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ и $\text{F} \rightarrow \text{CN}$ в комплексах $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4+}$ на связях Re—Re, Re—Q и Re—X происходит изменение значений δ (рис. 2). Наиболее чувствительными к лигандным замещениям оказались значения δ для связей Re—Re, при этом минимальное значение δ достигается для Se-содержащих комплексов. Для связей Re—Q значения δ малочувствительны при замене лигандов $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ и $\text{F} \rightarrow \text{CN}$, но сильно меняются при переходе к системам с атомом Te. Для связей Re—X значения δ имеют минимальные значения и практически не зависят от лигандного замещения (см. рис. 2 и табл. 3—8).

Критические точки *bcp* между атомами C—N соответствуют ковалентным взаимодействиям, поскольку характеризуются большими значениями ρ , отрицательными значениями $\nabla^2\rho$, и значения $|U|$ значительно превосходят значения $|G|$ (см. табл. 3) [16].

Т а б л и ц а 9

Положения точек *bcp* на связях Re—Re в комплексах $[\text{Re}_4\text{Q}_4]^{8+}$ и $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4+}$ (Q = S, Se, Te; X = F, CN)

Комплекс	Re- <i>bcp</i> , Å	\angle Re- <i>bcp</i> -Re, град.
$[\text{Re}_4\text{S}_4]^{8+}$	1,441	178,8
$[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}]^{4+}$	1,442	172,6
$[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$	1,463	179,2
$[\text{Re}_4\text{Se}_4]^{8+}$	1,367	178,5
$[\text{Re}_4\text{Se}_4\text{F}_{12}]^{4+}$	1,458	176,6
$[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$	1,489	179,4
$\{[\text{Re}_4]+4\text{Te}\}^{8+}$	1,248	173,8
$[\text{Re}_4\text{Te}_4\text{F}_{12}]^{4+}$	1,497	173,4
$[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$	1,539	175,8

Т а б л и ц а 10

Положения точек *bcp* на связях Re—Q в комплексах $[\text{Re}_4\text{Q}_4]^{8+}$ и $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4+}$ (Q = S, Se, Te; X = F, CN)

Комплекс	Re- <i>bcp</i> , Å	<i>bcp</i> -Q, Å	\angle Re- <i>bcp</i> -Q, град.
$[\text{Re}_4\text{S}_4]^{8+}$	1,209	1,343	171,4
$[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}]^{4+}$	1,147	1,263	171,1
$[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$	1,158	1,275	170,9
$[\text{Re}_4\text{Se}_4]^{8+}$	1,316	1,517	174,1
$[\text{Re}_4\text{Se}_4\text{F}_{12}]^{4+}$	1,218	1,338	171,4
$[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$	1,219	1,353	170,4
$[\text{Re}_4\text{Te}_4\text{F}_{12}]^{4+}$	1,312	1,455	169,3
$[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$	1,280	1,491	168,7

Т а б л и ц а 11

Положения точек *bcp* на связи Re—X в комплексах $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4+}$ (Q = S, Se, Te; X = F, CN)

Комплекс	Re- <i>bcp</i> , Å	<i>bcp</i> -X, Å	\angle Re- <i>bcp</i> -X, град.
$[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}]^{4+}$	1,072	0,986	178,4
$[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$	1,104	1,043	178,8
$[\text{Re}_4\text{Se}_4\text{F}_{12}]^{4+}$	1,078	0,988	178,6
$[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$	1,104	1,041	178,7
$[\text{Re}_4\text{Te}_4\text{F}_{12}]^{4+}$	1,076	0,992	179,0
$[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4+}$	1,101	1,033	178,8

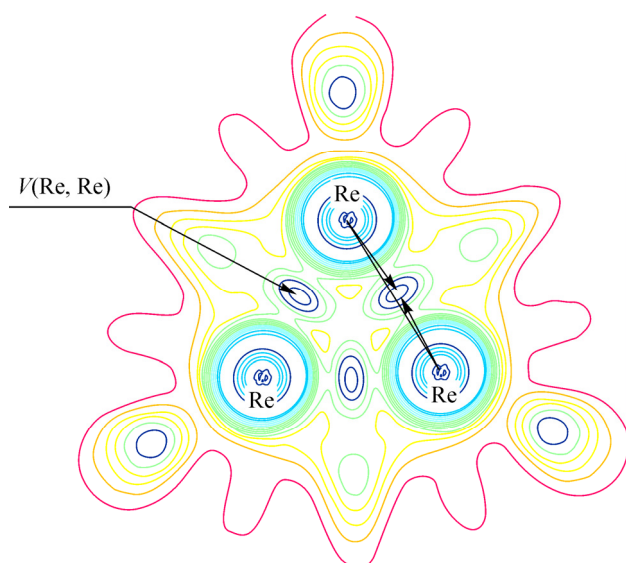


Рис. 3. Секущая плоскость ELF, проходящая через три атома Re в комплексе $[\text{Re}_4\text{Se}_4\text{F}_{12}]^{4-}$.
 $V(\text{Re}, \text{Re})$ — центр дисинаптического бассейна

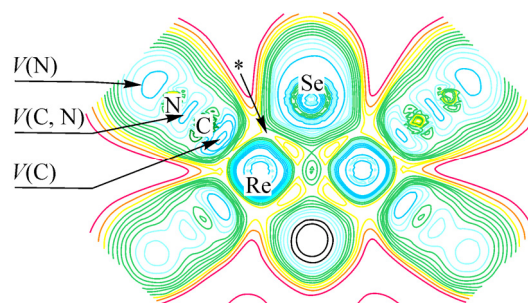


Рис. 4. Секущая плоскость ELF, проходящая через два атома Re и атом Se в комплексе $[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$.
 $V(\text{N})$, $V(\text{C})$ — моносинаптические бассейны, $V(\text{Re}, \text{Re})$ — центр дисинаптического бассейна. Связевый путь между центрами Se и Re (обозначен *) не находится на прямой. $V(\text{C}, \text{N})$ — дисинаптический бассейн в группировке CN^-

Критические точки r_{cp} и s_{cp} соответствуют многоцентровым межатомным взаимодействиям и характеризуются значениями U , которые по абсолютной величине несколько превосходят значения G (см. табл. 7 и 8). Поскольку имеется избыток плотности потенциальной энергии, можно полагать, что локализация электронной плотности в этих точках способствует стабилизации комплексов.

Для визуализации характера связей $\text{Re}-\text{Re}$, $\text{Re}-\text{Q}$ и $\text{Re}-\text{X}$ был использован метод функции электронной локализации. На рис. 3, 4 представлены карты распределения ELF в комплексах $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4-}$. Между каждой парой атомов рения имеется дисинаптический бассейн $V(\text{Re}, \text{Re})$ (см. рис. 3). Хотя значения $\text{ELF} \approx 0,4$ не соответствуют сильной локализации электронной плотности, однако существование бассейна однозначно указывает на ковалентную связь $\text{Re}-\text{Re}$. Положение бассейна $V(\text{Re}, \text{Re})$ смещено с прямой линии $\text{Re}-\text{Re}$, что коррелирует с результатами о напряженности связей $\text{Re}-\text{Re}$, полученными методом AIM. Взаимодействие атомов $\text{Re}-\text{Q}$ на картах распределения локализации электронной плотности представлено лишь связевыми путями (значения $\text{ELF} \approx 0,3$), связующего дисинаптического бассейна между атомами не наблюдается. Тем не менее, видно, что связевый путь смещен с прямой линии $\text{Re}-\text{Q}$, что согласуется с данными о напряженности связей, полученными методом AIM. Таким образом, данные ELF можно трактовать как проявление донорно-акцепторных взаимодействий между атомами $\text{Re}-\text{Q}$. Аналогично, донорно-акцепторное взаимодействие можно видеть и на линии связи атомов $\text{Re}-\text{C}$ (связевый путь с $\text{ELF} \approx 0,3$). Взаимодействия между атомами $\text{Re}-\text{F}$ по данным ELF соответствуют чисто ионным взаимодействиям. По данным AIM для этих связей положительные значения $\nabla^2\rho$ имеют максимальные значения и значения δ минимальны (см. табл. 6, рис. 2).

В плоскостях $\text{Re}-\text{Q}-\text{Re}$ трехсинаптический бассейн не образуется, но наблюдается связевый путь от дисинаптического бассейна $V(\text{Re}, \text{Re})$ к атому Q (см. рис. 4), что указывает на слабое ($\text{ELF} \sim 0,3$) многоцентровое взаимодействие. Этот результат коррелирует с обнаруженными методом AIM критическими точками r_{cp} . В центре полости полиэдров $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}$ электронная область сильно делокализована ($\text{ELF} \sim 0$).

Между атомами $\text{C}-\text{N}$ наблюдается дисинаптический бассейн $V(\text{C}, \text{N})$, визуализирующий ковалентную связь (см. рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ электронной плотности систем $[\text{Re}_4\text{Q}_4]^{8+}$ и $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{X}_{12}]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{F}, \text{CN}^-$), проведенный методами AIM и ELF, показал, что два метода хорошо коррелируют и могут дополнять друг друга при исследовании межатомных взаимодействий в системах с тяжелыми атомами переходных элементов.

Основным результатом работы является то, что кубаноподобные кластерные комплексы могут быть охарактеризованы как системы с напряженными связями. По изменению величины напряженности δ можно анализировать реакционную способность комплексов, поскольку степень напряженности связей должна коррелировать с устойчивостью комплексов. Максимальное напряжение δ наблюдается на связях $\text{Re}-\text{Q}$, в частности, при $\text{Q} = \text{Te}$ величина $\delta \sim 11^\circ$, что может указывать на относительную нестабильность теллурсодержащих комплексов. Кроме этого, в комплексах $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ и $[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ параметр δ на всех парных связях меняется незначительно, тогда как в комплексе $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ резко возрастает на связях $\text{Re}-\text{Re}$ и $\text{Re}-\text{Te}$, что снова указывает на относительную нестабильность комплексов с атомами теллура. Этот результат коррелирует с экспериментальными и теоретическими данными [5]. На связях $\text{Re}-\text{Re}$ значения δ возрастают при замене $\text{CN} \rightarrow \text{F}$, что может указывать на нестабильность комплексов с F-лигандами по сравнению с комплексами с CN-лигандами. В комплексах $[\text{Re}_4\text{Q}_4\text{F}_{12}]^{4-}$ при замещении $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ величина δ имеет минимальное значение при $\text{Q} = \text{Se}$, поэтому наиболее стабильным должен быть комплекс $[\text{Re}_4\text{Se}_4\text{F}_{12}]^{4-}$. Связи $\text{Re}-\text{X}$ оказываются наименее чувствительными к лигандным замещениям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 08-03-00826.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Миронов Ю.В., Федоров В.Е. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 6. – С. 1183 – 1201.
2. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Наумов Н.Г. и др. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 6. – С. 571–595.
3. Efremova O.A., Mironov Y.V., Fedorov V.E. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2006. – P. 2533 – 2549.
4. Efremova O.A., Golentov E.O., Mironov Y.V. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2007. – **111**. – P. 11008 – 11011.
5. Efremova O.A., Mironov Y.V., Naumov D.Yu. et al. // Polyhedron. – 2006. – **25**. – P. 1233 – 1238.
6. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1983.
7. Bader R.F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. – N. Y.: Clarendon, 1990.
8. Becke A.D., Edgecombe K.E. // J. Chem. Phys. – 1990. – **92**. – P. 5387 – 5403.
9. Savin A., Jepsen O., Flad J. et al. // Angew. Chem. – 1992. – **31**. – P. 187 – 188.
10. Silvi B., Savin A. // Nature. – 1994. – **371**. – P. 683 – 686.
11. Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2005.02; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2005.
12. Van Lenthe E., Ehlers A.E., Baerends E.J. // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**. – P. 8943–8953.
13. Versluis L., Ziegler T. // Ibid. – 1988. – **88**. – P. 322 – 328.
14. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**. – P. 3098 – 3100.
15. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**, N 2. – P. 785 – 789.
16. Bianchi R., Gervasio G., Marabello D. // Inorg. Chem. – 2000. – **39**. – P. 2360 – 2366.