

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.6

МНОГОЦЕНТРОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В 12-ЯДЕРНЫХ РЕНИЕВЫХ  
УГЛЕРОД-ЦЕНТРИРОВАННЫХ ХАЛЬКОЦИАНИДНЫХ КЛАСТЕРАХ© 2011 С.Г. Козлова\*, С.П. Габуда, В.Е. Фёдоров, Н.Г. Наумов,  
Ю.В. МироновУчреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск

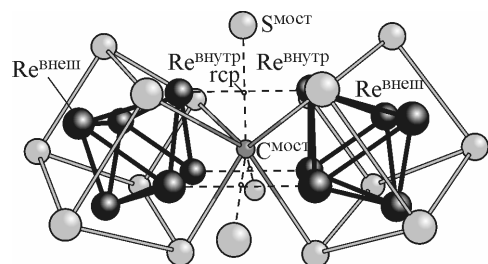
Статья поступила 19 ноября 2010 г.

Топологическим методом квантовой химии AIM изучена область контакта треугольной мостиковой группировки  $\{CS_3\}$  в 12-ядерных кластерных фрагментах  $\{Re_{12}CS_{17}\}$ . Показано, что в исследуемой области внутримолекулярное взаимодействие характеризуется циклической критической точкой (гср), параметры которого зависят от степени окисления и могут объяснять необычные структурные изменения кластерных комплексов в редокс-превращениях  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{8-} \leftrightarrow [Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{6-}$ .

**Ключевые слова:** внутримолекулярные взаимодействия, 12-ядерные кластерные комплексы рения, квантово-химический метод AIM.

В работах [1—5] были рассмотрены 12-ядерные кластеры  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{n-}$  с варьируемым состоянием окисления ( $n = 6$  и  $8$ ). В уникальной конструкции подобных кластеров две 6-ядерные субъединицы  $[Re_6]$  связаны между собой треугольной мостиковой группировкой  $[CS_3]^{10-}$ . Атом  $C^{4-}$  в данной конструкции занимает общую для двух субъединиц  $[Re_6]$  фациальную позицию, и атомы  $S^{2-}$  — общие для двух субъединиц  $[Re_6]$  апикальные позиции (см. рисунок).

Детальное исследование структурных изменений в кластерных комплексах  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{n-}$  при изменении степени окисления от  $n = 6$  к  $n = 8$  проводили методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллических образцах состава  $K_6Re_{12}CS_{17}(CN)_6 \cdot 20H_2O$  и  $K_8Re_{12}CS_{17}(CN)_6$  [2]. Было найдено, что изменение структуры комплекса (см. рисунок) при редокс-превращении затрагивает главным образом область контакта треугольной мостиковой группировкой  $[CS_3]^{10-}$  с субъединицами  $Re_6$ . В состоянии с  $n = 6$  расстояние  $Re^{внутр} \dots Re^{внутр}$  оказывается на  $\sim 0,3 \text{ \AA}$  меньше, а расстояние  $C^{мост} \dots S^{мост}$  на  $\sim 0,12 \text{ \AA}$  больше, чем для кластера в степени окисления  $n = 8$  (см. таблицу). Таким образом, при удалении двух электронов из данного кластера расстояние между ближайшими атомами  $Re^{внутр}$  двух субъединиц  $Re_6$  сокращается на  $\sim 10 \%$ , что может указывать на возникновение сильного притяжения, связываемого с электронным обме-



Молекула  $Re_{12}CS_{17}$  и локализация трех кольцевых критических точек гср.

В анионах  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{6-/8-}$  и  $[Re_{12}CS_{17}(OH)_6]^{6-}$  циано- и оксо-группы занимают апикальные позиции у  $Re^{внеш}$ . Штриховые линии — оси повышенной электронной плотности  $\rho(r)$  в области  $Re^{внутр} - C^{мост} - S^{мост} - Re^{внутр}$

\* E-mail: sgk@niic.nsc.ru

Зависимость оптимизированных внутримолекулярных расстояний и параметров кольцевых критических точек гср от электронной конфигурации в 12-ядерных Re-комплексах

Комплекс	$d^2:d^4$	$Re^{внутр} \dots Re^{внутр}, \text{Å}$	$S^{мост} \dots S^{мост}, \text{Å}$	$\rho$ , ат. ед.	$\nabla^2\rho$ , ат. ед.	$E$ , эВ/Å <sup>3</sup>
Re <sub>12</sub> CS <sub>17</sub>	1:11	2,885	3,428	0,052	0,102	-2,145
[Re <sub>12</sub> CS <sub>17</sub> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup>	1:11	2,974 (2,901)*	3,454 (3,438)	0,046	0,094	-1,65
[Re <sub>12</sub> CS <sub>17</sub> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>8-</sup>	0:12	3,290 (3,168)	3,330 (3,332)	0,034	0,099	-0,55
[Re <sub>12</sub> CS <sub>17</sub> (OH) <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup>	1:11	2,967 (2,912)	3,477 (3,442)	0,045	0,094	-1,50

\* В скобках приведены экспериментальные расстояния.

ном  $Re^{внутр} \dots Re^{внутр}$ . Представляет существенный интерес исследовать структурно-химический механизм наблюдаемой необычной перестройки молекулярной структуры 12-ядерного Re-кластера.

Для уточнения механизма изменения молекулярной структуры проводили квантово-химические расчеты с полной оптимизацией структуры кластерных комплексов  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^n-$  в состояниях окисления  $n = 6$  и  $8$  и для сравнения комплексов  $[Re_{12}CS_{17}]^0$  и  $[Re_{12}CS_{17}(OH)_6]^{6-}$  [6] при использовании теории функционала плотности, реализованной в пакете программ [7]. В качестве функционалов плотности выбирали функционалы VWN [8] и BP [9, 10], для атомных базисов использовали слэтеровский тип атомных функций TZP без остоного потенциала для всех атомов [7]. На основании результатов DFT расчета электронных структур при использовании программы XAIM [11] был проведен количественный анализ электронной плотности  $\rho(r, R)$  методом Р. Бейдера (AIM), который базируется на фундаментальном принципе стационарного действия Ю. Швингера [12, 13]. В соответствии с методом AIM, характер межатомных взаимодействий в произвольной молекулярной системе может быть найден на основе топологического анализа функции распределения электронной плотности  $\rho(r, R)$  ( $r$  и  $R$  — координаты электронов и ядер). При этом структура и межатомные взаимодействия в системе полностью определяются набором и типами "критических точек", в которых градиент электронной плотности  $\nabla\rho(r, R)$  равен нулю. Вторые производные  $\nabla^2\rho(r, R)$  (лапласиан), вычисленные в этих точках, образуют действительную симметричную матрицу  $3 \times 3$ . Было найдено [12], что для случая невырожденных состояний матрицы возможны всего четыре типа критических точек электронной плотности  $\rho(r, R)$ : 1) точки локальных максимумов, соответствующих позициям ядер; 2) связующие седловые точки, характеризующие парные взаимодействия между атомами; 3) седловые точки второго типа, характеризующие кольцевые связи, обозначаемые символом гср (ring critical point — циклические критические точки); 4) клеточные критические точки, в которых достигается локальный минимум электронной плотности.

Обнаружено, что область контакта треугольной мостиковой группировкой  $[CS_3]^{10-}$  с кубооктаэдрическими субъединицами  $Re_6$  характеризуется наличием седловых точек второго типа гср, локализованных в трех точках пересечения линий  $Re^{внутр} - Re^{внутр}$  и  $S^{мост} - S^{мост}$  или, другими словами, в каждом из трех центров ромбов  $Re^{внутр} - S^{мост} - S^{мост} - Re^{внутр}$  локализованы три кольцевые критические точки гср (см. рисунок). Численные значения результатов расчета и параметры найденных критических точек приведены в таблице.

Наличие критических точек данного типа свидетельствует о многоцентровом (трижды 4-центровом, а точнее — 10-центровом) характере внутримолекулярного взаимодействия в 12-ядерных кластерах рения. Судя по численным значениям параметров критических точек, при удалении двух электронов из кластера  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{8-}$  энергия многоцентрового взаимодействия (притяжения) атомов в окрестностях точки увеличивается в 3—4 раза, что может объяснить ~10 % сокращение расстояния  $Re^{внутр} \dots Re^{внутр}$  в  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{6-}$ ,  $[Re_{12}CS_{17}(OH)_6]^{6-}$  и  $Re_{12}CS_{17}$  по сравнению с расстояниями  $Re^{внутр} \dots Re^{внутр}$  в  $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{8-}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 11-03-00637 и 10-03-01040) и программы Президиума СО РАН № 21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров В.Е. Халькогениды переходных тугоплавких металлов. Квазиодномерные соединения. – Новосибирск: Наука, 1988.
2. Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G. et al. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* – 2005. – **44**. – P. 6867.
3. Kozlova S.G., Gabuda S.P., Slepkov V.A. et al. // *Polyhedron*. – 2008. – **27**. – P. 3167.
4. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Mironov Yu.V. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2009. – **4**. – P. 1110.
5. Fedorov V.E., Gabuda S.P., Kozlova S.G. et al. In: Proc. 33-rd Intern. Conv. MIPRO (Microelectronics, Electronics and Electronic Technology) / Eds. P. Biljanovic, K. Skala. – Opatija, Croatia, 2010. – P. 29 – 31.
6. Mironov Yu.V., Kozlova S.G., Kim Sung-Jin et al. // *Polyhedron*. – 2010. – **29**. – P. 3283.
7. Density Functional (ADF) program, Release 2008.02. – Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, 2008. [http:// www.scm.com/](http://www.scm.com/).
8. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // *Canad. J. Phys.* – 1980. – **58**. – P. 1200.
9. Becke A.D. // *Phys. Rev. A*. – 1988. – **38**. – P. 3098.
10. Perdew J.P. // *Phys. Rev. B*. – 1986. – **33**(12). – P. 8822.
11. Ortiz J.C., Bo Jane C. XAIM Program. – Spain, Departament de Quimica Fisica i Inorganica, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2009. [http:// www.quimica.urv.es/XAIM/](http://www.quimica.urv.es/XAIM/).
12. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001 (Bader R.F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. – Clarendon, Oxford, 1990).
13. Schwinger J. // *Phys. Rev.* – 1951. – **82**. – P. 914.