МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ШЕСТИЯДЕРНЫХ КЛАСТЕРОВ РЕНИЯ

Козлова С.Г., Габуда С.П., Брылев К.А., Миронов Ю.В, Федоров В.Е.

Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск

Изучены электронные спектры поглощения видимого и ультрафиолетового диапазонов для растворов $M_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ и $M_3[Re_6Q_8(CN)_6]$ в диметилформамиде, где $M = [Bu_4N]^+$ для Q = S; Se, и $M = [Ph_4P]^+$ для Q = Te. Теоретический анализ полученных электронных спектров в модельных анионах $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ и $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-}$ проведен в рамках теории функционала плотности. Показано, что одноэлектронное окисление комплексов $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-} - [e]^- \rightarrow [Re_6Q_8(CN)_6]^{3-}$ приводит к появлению полос поглощения в длинноволновой области, которые объясняются существованием метастабильного состояния кластерных комплексов рения

В последние годы интенсивно изучаются экспериментальными и теоретическими методами халькоцианидные соединения рения, содержащие октаэдрические металлокластерные анионные комплексы состава $[Re_6Q_8X_6]^{3-/4-}$ (где Q=S, Se, Te, X= Cl, Br, I, CN, NCS и др.). Строение кластерного аниона $[Re_6Q_8X_6]^{n-}$ показано на рис. 1. Интерес к этим соединениям вызван их уникальными физико-химическими свойствами (магнитными, оптическими, фотохимическими, фотофизическими и др.), проявлением эффектов Яна-Теллера и люминесценции [1-9]. Внимание вызывает электронное строение парамагнитных комплексов $[Re_6Q_8X_6]^{3-}$, поскольку электронные спектры в ультрафиолетовом и видимом диапазонах, а также спектры люминесценции принципиально отличаются от указанных спектров для диамагнитных комплексов $[Re_6Q_8X_6]^{4-}$ [3]. В настоящей работе впервые проведен квантово-химический анализ электронных спектров области видимого и УФ диапазонов поглощения комплексов $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-/4-}$ в органических (диметилформамидных) растворах кластерных соединений $M_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ и $M_3[Re_6Q_8(CN)_6]$, где $[Bu_4N]^+$ для Q = S; Se, и $M = [Ph_4P]^+$ для Q = Te.

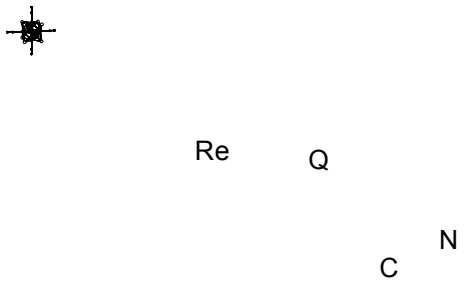

Рис.1. Строение комплекса $[Re_6Q_8(CN)_6]n-$

В настоящей работе впервые проведен квантово-химический анализ электронных спектров области видимого и УФ диапазонов поглощения комплексов $[Re6Q_8(CN)_6]^{3-}/4-$ в органических (диметилформамидных) растворах кластерных соединений $M4[Re_6Q_8(CN)_6]$ и $M3[Re_6Q_8(CN)_6]$, где $[Bu_4N]+$ для Q = S; Se, и $M = [Ph_4P]+$ для Q = Te.

Экспериментальная часть

Образцы $M4[Re_6Q_8(CN)_6]$ ($M = [Bu_4N]+$ для Q = S; Se, и $M = [Ph_4P]+$ для Q = Te) были получены по методикам, аналогичным описанным ранее [10, 11]. В качестве исходных соединений использовались соли $Cs_3KRe_6S_8(CN)_6$ [12], $K_4Re_6Se_8(CN)_6$ [13] и

$Cs_4Re_6Te_8(CN)_6$ [14]. К водным растворам указанных солей добавляли избыток Bu4NBr или Ph4PBr соответственно, выпавшие осадки отфильтровывали и высушивали.

Регистрация электронных спектров проводилась с помощью спектрофотометра Ultraspec 3300 Pro при комнатной температуре (290 К) в диапазоне 270 – 1100 нм. Для получения электронных спектров поглощения диамагнитных комплексов использовали растворы соединений $(Bu_4N)_4[Re_6S_8(CN)_6]$, $(Bu_4N)_4[Re_6Se_8(CN)_6]$ и $(Ph_4P)_4[Re_6Te_8(CN)_6]$ в диметилформамиде (DMF) с концентрациями $4{,}5\cdot10^{-4}$; $3\cdot10^{-4}$ и $2\cdot10^{-4}$ моль/л, соответственно. Наиболее длинноволновыми, хорошо разрешенными электронными переходами являются переходы в области 440 нм (для Q=S), 460 нм (для Q=Se) и 510 нм (для Q=Te). При переходе в ультрафиолетовую область в экспериментальных измерениях сильно нарастает интенсивность поглощения, что не позволяет точно идентифицировать спектральные полосы. При использовании других органических растворителей (например, ацетонитрила, хлористого метилена) в исследуемой области поглощения структура спектров существенно не меняется, что указывает на отсутствие влияния природы растворителя на электронное строение комплексов.

После добавления к исследуемым растворам тетра-анионов $Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ бромной воды электронные спектры поглощения претерпели существенные изменения. В эксперименте использовали раствор брома в воде с концентрацией 0,188 моль/л в двукратном избытке по сравнению с эквивалентным количеством, необходимым для одноэлектронного окисления аниона. Наиболее существенно появление хорошо разрешенных полос поглощения в следующих диапазонах энергий (2-4) :

~ 900 нм; 530 нм; 490 нм (для Q=S);
~ 950 нм; 600 нм; 550 нм (для Q= Se);
~ 1000 нм; 740 нм; 530 нм (для Q= Te).

Можно полагать, что наблюдаемое изменение спектров обусловлено окислением кластерных анионов. При выделении окисленных анионов $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-}$ в твердую фазу получаются кристаллические соединения с парамагнитными свойствами [11].

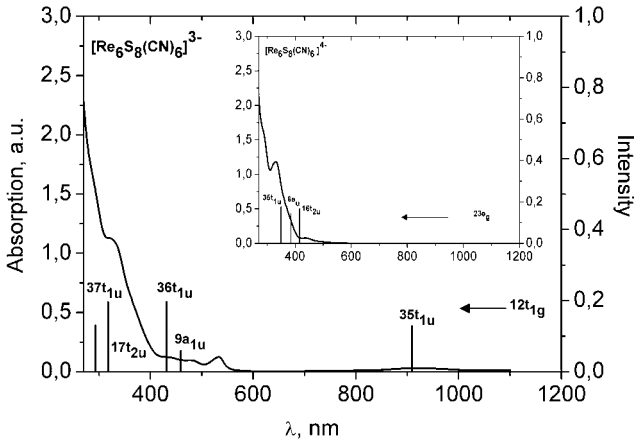

Рис.2. Электронные спектры комплексов $[Re_6S_8(CN)_6]^{4-/3-}$.

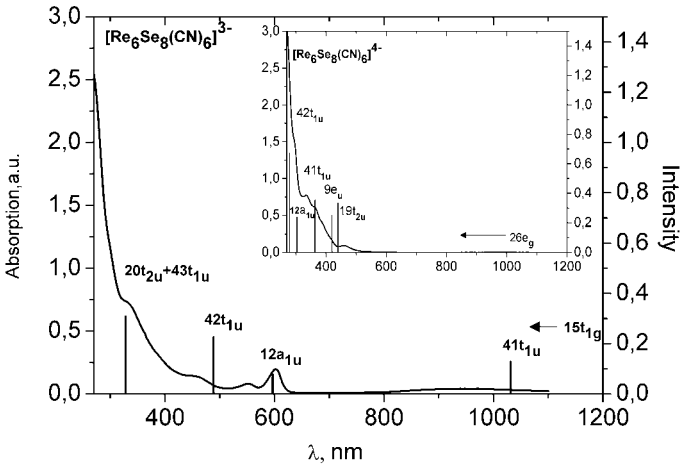

Рис.3. Электронные спектры комплексов $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-/3-}$.

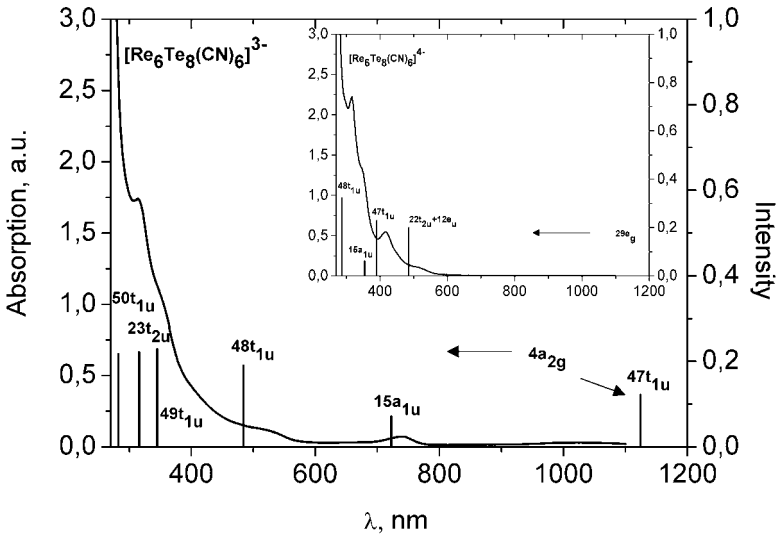

Рис.4. Электронные спектры комплексов $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-/3-}$.

Методика и результаты расчетов

Теоретический анализ электронного строения диа- и парамагнитных комплексов проводился в рамках квантово-химических расчетов методами DFT при помощи программного комплекса ADF 2003 [15]. В данной работе был использован спин-ограниченный и спин-неограниченный методы DFT, в которых модельные гамильтонианы функционала плотности были представлены суммой функционала локальной плотности LDA (VWN [16]) и градиентного обменного функционала GGA (Becke [17]& Perdew [18]). В качестве базисных волновых функций использовались трехэкспонентные слетеровские орбитали без остовного-потенциала [15]. Расчеты электронного строения модельных систем $[Re_6Q_8(CN)_6]^{n-}$ проводили с полной оптимизацией [19] в рамках точечной группы O_h (что оправдано для растворов) с учетом скалярных релятивистских эффектов в нулевом порядке аппроксимации (метод ZORA [20]). Расчеты электронной энергии образования комплексов $[Re_6Q_8(CN)_6]^{n-}$ проводили по формальной реакции $6Re+8Q+6C+6N+ne^- = [Re_6Q_8(CN)_6]^{n-}$ [15]. Полный список рассчитанных собственных значений и собственных функций (МО - молекулярных орбиталей) модельных гамильтонианов рассматриваемых систем можно найти на сайте [21].

Значения переходов и их интенсивностей рассчитывались в приближении для электронно-дипольных переходов в центросимметричных системах [22]. Предполагалось также, что наблюдаемые спектры связаны с возбуждением электронных переходов с верхних заполненных уровней на вакантные и более высокорасположенные МО.

Сопоставление расчетов с экспериментальными данными

Оптимизированные расчетные и экспериментальные значения геометрических параметров комплексов $[Re_6Q_8(CN)_6]^{n-}$ представлены в таблице 1. В твердых фазах исследуемые комплексы являются искаженными, поэтому в таблице 1 приведены усредненные их значения. Полученные результаты свидетельствуют о хорошем соответствии рассчитанной геометрии кластерных комплексов с экспериментальными данными. Наблюдаемые различия можно объяснить влиянием кристаллического поля и колебаний комплексов, приводящих к эффективному уменьшению измеряемых дифракционными методами межатомных расстояний в реальных системах [26]. Полученное соответствие геометрических параметров является обоснованием для изучения квантово-химического расчетного электронного строения комплексов.

Таблица 1. Геометрические параметры комплексов $[Re_6Q_8(CN)_6]^{n-}$

Комплекс	D(Re-Re), A		D(Re-Q), Å		D(Re-C), Å	
	расчет	[1-8]	расчет	[1-8]	расчет	[1-8]
$[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$ $[Re_6S_8(CN)_6]^{3-}$	2.646 2.633	<2.603> <2.600>	2.439 2.435	<2.407> <2.400>	2.125 2.112	2.11 2.04
$[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$ $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-}$	2.675 2.671	<2.632> <2.630>	2.553 2.550	<2.527> <2.518>	2.125 2.113	2.11 2.10
$[Re_6Te_8(CN)_6]^{4-}$ $[Re_6Te_8(CN)_6]^{3-}$	2.714 2.694	<2.685> <2.686>	2.735 2.733	<2.701> <2.695>	2.111 2.103	2.10 2.09

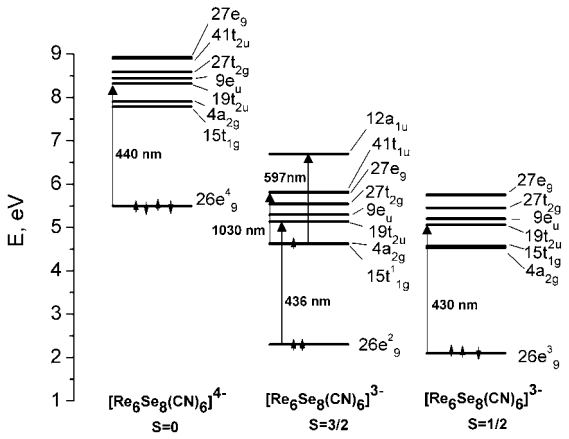

Рис.5. Рассчитанные уровни энергии комплексов $[Re_6Se_8(CN)_6]^{4-}$, и $[Re_6Se_8(CN)_6]^{3-}$ для S = 3/2 (в центре) и S = 1/2 (справа). Для комплексов с Q = S и Te схема уровней аналогична.

Результаты расчетов электронного строения основного состояния диамагнитных $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$ и парамагнитных $[Re_6Q_8(CN)_6]^{3-}$ комплексов, выполненные в спин-ограниченном методе DFT, показали, что в обоих случаях верхним заполненным уровнем является электронный уровень, характеризуемый симметрией e_g. Данный уровень полностью заселен для диамагнитных (электронная конфигурация e^4_g, терм $^1A_{1g}$) и частично заселен для парамагнитных (электронная конфигурация e^3_g, терм ^2E_g) комплексов (рис.5). Поскольку относительное расположение МО в двух состояниях практически не поменялось, то в соответствии с правилами отбора для систем с центром инверсии [22], электронные переходы для диа- и парамагнитных комплексов должны быть подобны.

Однако это противоречит экспериментальным данным, поскольку экспериментальные электронные спектры растворов окисленных комплексов сильно отличаются от спектров исходных не окисленных комплексов (рис. 2-4).

Можно предположить, что в момент окисления (отрыва одного электрона) $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-} - [e]^- \rightarrow [Re_6Q_8(CN)_6]^{3-}$ комплекс переходит в возбужденное состояние. Ближайшим по энергии таким возбужденным состоянием является квадруплетное состояние, в котором два электрона остаются на уровне e_g^2, а один электрон заселяет ближайший нижний вакантный уровень, например t^1_{1g} (для Q = S, Se) или a^1_{2g} (для Q = Te), согласно схеме на рис.5 для диамагнитных комплексов. Квантово-химический расчет триплетного состояния комплексов, выполненный в спин-неограниченном методе DFT, подтверждает такое электронное распределение (рис.5).

Сопоставление рассчитанных спектров с наблюдаемыми электронными спектрами подтверждает предположение о заселении уровня t_{1g} (a_{2g} для Q=Te). Существенно то, что для данной конфигурации в длинноволновой области могут возникать полосы поглощения, совпадающие с экспериментом, связанные с электронными переходами с уровня t_{1g} (или a_{2g} для Q=Te) на верхние вакантные уровни (рис. 2-4).

Обсуждение результатов

Для диамагнитных систем соотнесение теоретических переходов экспериментальным затруднено, т.к. вся зарегистрированная область поглощения находится в небольшом интервале длин волн 400 – 200 нм, и при переходе в ультрафиолетовую область в экспериментальных измерениях сильно нарастает интенсивность поглощения. Тем не менее, расчетные переходы находятся в качественном соответствии с экспериментальной областью поглощения. Резкое нарастание поглощения в области наиболее коротких волн может быть обусловлено возбуждением электронов с более глубоких (относительно верхнего заполненного уровня). Кроме того, существенный вклад могут вносить электронные переходы с верхнего заполненного уровня на межмолекулярные уровни комплексов и среды. Во всех этих случаях используемый одноэлектронный подход не позволяет корректно описать переходы в области высоких энергий

Для парамагнитных комплексов экспериментальные разрешенные полосы поглощения в области относительно более длинных волн (видимого и ИК диапазонов) хорошо согласуются с расчетными данными для триплетных состояний. Исходя из расчетного электронного строения можно предположить, что обнаруживаемое состояние комплексов является метастабильным. Метастабильность данной конфигурации объясняется тем, что если в процессе окисления произошло заполнение уровня t_{1g} (или a_{2g}), то обратный переход в основное состояние e_g запрещен, наличием правила запрета на переходы между уровнями одной четности («правило Лапорта» [27]). В таблице 2 представлены энергии образования комплексов, которые подтверждают возможность существования метастабильных комплексов и показывают, что процесс окисления может происходить через метастабильное состояние парамагнитных комплексов.

Таблица 2. Энергия образования комплексов [Re6Q8(CN)6]n–, Eсв (эВ)

n (спин)	$[Re_6S_8(CN)_6]^{n-}$	$[Re_6Se_8(CN)_6]^{n-}$	$[Re_6Te_8(CN)_6]^{n-}$
3 (1/2)	– 207.7	– 202.4	– 195.0
3 (3/2)	– 205.5	– 200.4	– 193.1
4 (0)	– 204.0	– 198.7	– 191.3

Этот результат является важным для исследования оптических и люминесцентных свойств кластерных комплексов рения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 02–03–32319, 02–03–32264 и 03–03–06114), Интеграционного проекта РАН ОХНМ Программа 4.1–15 и ИНТАС–00–00689.

Литература

1. Density Functional (ADF) program, Release 2003.02; Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, 2003.
2. *Vosko S.H., Wilk L., Nusair M.//* Can. J. Phys., 1980, **58**, 1200.
3. Becke A.D.,*Arratia-Perez R. , Hernandez-Acevedo L.* .//J.Chem.Phys., 1999, **110**, N5, 2529.
4. *Arratia-Perez R., Hernandez-Acevedo L.*//J.Chem.Phys., 1999, **111**, N1, 168.
5. *Guilbaud C., Deluzet A. , Domercq B., Molinie P., Coulon C., Boubekeur K., Batail P.*// Chem.Comm., 1999, 1867.
6. *Yoshimura T., Ishizaka S., Sasaki Y., Kim H.-B., Kitamura N., Naumov N.G.,. Sokolov M.N, Fedorov V.E.//* Chemistry Letters, 1999, N10, 1121.
7. *Baudron S.A., Deluzet A, Boubekeur K., Batail P.*//Chem.Comm.2002, 2124.
8. *Deluzet A., Duclusaud H., Sautet P., Borshch S.A.//* Inorg.Chem, 2002, **41**, 2537.
9. *Gray T.G., Rudzinski C.M., Meyer E.E, Holm R.H., Nocera D.G.*// J. Am. Chem. Soc, 2003, **125,** 4755.
10. *Yoshimura T., Chen Z.N., Itasaka A., Abe M., Sasaki Y., Ishizaka S., Kitamura N., Yarovoi S.S., Solodovnikov S.F., Fedorov V.E.//* Inorg. Chem. 2003, **42**, 4857.
11. *Shores M.P., Beauvais L.G., Long J.R.//* J.Am.Chem.Soc., 1999, **121**, 775.
12. *Наумов Н.Г. , Останина Е.В., Вировец А.В., Шмидтман М., Мюллер А., Федоров В.Е.*// Изв. АН. Сер. хим., 2002, **5**, 799.
13. *Ларина Т.В., Икорский В.Н., Васенин Н.Т., Ануфриенко В.Ф., Наумов Н.Г., Останина Е.В., Федоров В.Е.//* Коорд. химия, 2002, **28**, 591.
14. *Наумов Н.Г., Вировец А.В., Миронов Ю.И., Артемкина С.Б., Федоров В.Е.*// Укр. хим. журн., 1999, **65**, 21.
15. *.Наумов Н.Г, Вировец А.В., Подберезская Н.В., Федоров В.Е.*// Журн. структур. химии, 1997, **38**, 1018
16. *Имото Х.,. Наумов Н.Г, Вировец А.В, Саито Т., Федоров В.Е.*// Журн. структур. химии, 1998, **39**, 885.
17. *Amsterdam.//* Phys. Rev. A., 1988**, 38**, 3098.
18. Perdew J.P.// Phys. Rev.B., 1986, **33**, N12, 8822.
19. *Verluis L., Ziegler T.//* J. Chem. Phys., 1988, **88**, 322.
20. *Lenthe E.Van., Ehlers A.E., Baerends E.J.//* J. Chem. Phys., 1999, **110**, 8943.
21. http://www.che.nsk.su/publications_ru/; http://www.che.nsk.su/publications_en/
22. *Lever A.B.P.,* Inorganic Electronic Spectroscopy. 2nd Ed. Elsevier, 1984, 493 p.
23. *Наумов Н.Г., Вировец А.В., Федоров В.Е.//* Журн. структур. химии, 2000, **41**, 609.
24. *Федоров В.Е., Наумов Н.Г., Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Яровой С.С.*// Химия в интересах устойчивого развития, 2000, **8**, 297.
25. *Федоров В.Е., Наумов Н.Г, Миронов Ю.В., Вировец А.В., Артемкина С.Б., Брылев К.А., Яровой С.С., Ефремова О.А., Пэк У.Х.*// Журн. структур. химии, 2002, **43**, 721.
26. *Busing W.R., Levy H.A.//* Acta Cryst. 1964, 17, 142.
27. *Cory M.G., Zerner M.C.//* Chem. Rev. 1991**, 91**, 813.