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

Козлова С.Г.
Габуда С.П.
Брылев К.А.
Миронов Ю.В.
Федоров В.Е.
Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН

Халькогенидные комплексы, содержащие октаэдрические кластерные фрагменты $M_6Q_8L_6$ (Q=S, Se, Te), являются типичными представителями для переходных металлов, как молибден и рений. Недавно были получены шестиядерные халькоцианидные кластерные соединения молибдена $K_6[Mo_6Q_8(CN)_6]$ и $K_7[Mo_6Q_8(CN)_6]$, где Q= Se и S и $M_4[Re_6Q_8(CN)_6]$ и $M_3[Re_6Q_8(CN)_6]$, $M = [Bu_4N]^+$ для Q = S; Se, и $M = [Ph_4P]^+$ для Q = Te. Макроскопически данные соединения различаются различной окраской и магнитными свойствами соединений с четным и нечетным числом электронов. Кроме этого, диамагнитные комплексы рения характеризуются люминесцентными свойствами. Можно полагать, что наблюдаемые различия обусловлены характером заполнения верхних заполненных (HOMO) и нижних вакантных (LUMO) электронных уровней в рассматриваемых кластерных комплексах.

В настоящей работе 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 при использовании программного комплекса ADF 2000. 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.

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.