

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.142

## ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ВАКАНСИИ В ОДНОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЕ НА БАЗЕ 12-ЯДЕРНОГО РЕНИЕВОГО КЛАСТЕРА

© 2011 В.Е. Фёдоров, Н.Г. Наумов, Ю.В. Мионов, С.Г. Козлова\*, С.П. Габуда

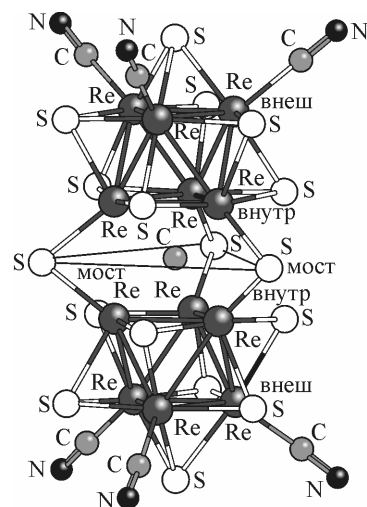
Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 19 ноября 2010 г.

С использованием данных ЯМР  $^{13}\text{C}$  и методов квантово-химических расчетов показано, что при изменении степени окисления 12-ядерных кластерных комплексов рения  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$  с  $n = 6$  на  $n = 8$  локализация электронной вакансии происходит на атомах рения, окружающих центральный атом углерода.

**Ключевые слова:** 12-ядерные кластерные комплексы рения, ЯМР  $^{13}\text{C}$ , теория функционала плотности.

Молекулярные переносчики электронов и переключатели тока представляют интерес для нанотехнологий. Одним из примеров может служить модель одноэлектронного транзистора на базе одиночных  $\pi$ -сопряженных органических молекул [1, 2], структура которых воспроизводит некоторые природные соединения, являющиеся переносчиками электронов в биологических системах. Другой тип переносчиков электронов представляют металлокластерные соединения, в частности ферредоксины [3, 4]. В качестве простейших моделей подобных систем могут служить 6-ядерные кластерные комплексы, включающие октаэдрические группировки  $\{\text{Mo}_6\}$  и  $\{\text{Re}_6\}$ . Свойства подобных кластерных соединений существенно зависят от их состояния окисления и от электронной конфигурации ионов переходных металлов [5]. В частности, в работах [6–9] были рассмотрены 12-ядерные кластеры  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$  с  $n = 6$  и 8. В этих комплексах две 6-ядерные субъединицы  $[\text{Re}_6]$  связаны между собой мостиковой группировкой  $[\text{CS}_3]^{10-}$  (рис. 1).



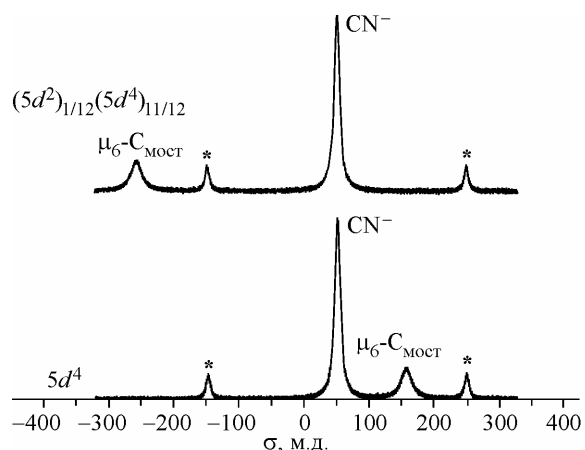
Необычные структурные изменения в кластерных комплексах  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$  при переходе степени окисления  $n$  от 6 к 8 были обнаружены в [6]. В состоянии с  $n = 6$  расстояние  $\text{Re}^{\text{внутр}} \dots \text{Re}^{\text{внутр}}$  оказывается на  $\sim 0,3 \text{ \AA}$  меньше, чем для кластера в степени окисления  $n = 8$ , т.е. расстояние между ближайшими атомами  $\text{Re}^{\text{внутр}}$  двух субъединиц  $\text{Re}_6$  сокращается на  $\sim 10\%$ . Это может указывать на уменьшение электростатических сил отталкивания при удалении одной пары  $5d$ -электронов в тригонально-призматической группировке  $[\text{Re}_3^{\text{внутр}}(\mu_6\text{-C})\text{Re}_3^{\text{внутр}}]$ . Одной из причин подобного уменьшения сил отталкивания может быть локализация вакансии в системе  $d$ -электронов атомов  $\text{Re}^{\text{внутр}}$ .

Рис. 1. Строение комплексов  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$

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

Рис. 2. ЯМР  $^{13}\text{C}$  MAS спектры кластерных соединений  $\text{K}_8\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6$  (внизу) и  $\text{K}_6\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (вверху) при температуре 292 К.

Сателлитные сигналы от вращения образца отмечены звездочкой (\*). Регистрация при температуре 292 К на спектрометре Avance-400 Bio-Spin (BRUKER), скорость вращения  $\sim 20$  кГц



Изменение степени окисления 12-ядерных кластерных комплексов  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$   $n = 6 \leftrightarrow 8$  может быть сопряжено с изменением зарядового состояния либо одного, либо двух (из 12) ионов рения с переходами:



В первом случае имеет место изменение электронной конфигурации иона рения  $5d^4 \rightarrow 5d^2$  сопровождалось бы сохранением спин-спаренного состояния  $d$ -электронов в металлокластерах. Во втором случае изменение электронной конфигурации двух ионов рения  $5d^4 \rightarrow 5d^3$  приводило бы к состоянию с нечетным числом  $d$ -электронов у двух (из 12) ионов рения и к переходу в состояние кюри-вейссовского парамагнетика. Однако из данных проведенного магнетохимического исследования следует, что кластерное соединение  $\text{K}_6\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  характеризуется диамагнитными свойствами, указывающими на спин-спаренное состояние всех ионов рения в кластере. В связи с сильными обменными взаимодействиями  $\text{Re}-\text{Re}$  в металлокластерах можно ожидать, что  $d$ -электронные вакансии в окисленном комплексе будут принадлежать кластеру в целом, а расположение несущих вакансии катионов  $\text{Re}^{4+}$  окажется неопределенным. С другой стороны, в силу существенного различия ближайшего окружения ионов  $\text{Re}^{\text{внутр}}$  и  $\text{Re}^{\text{внешн}}$  можно ожидать смещения избыточного заряда, связанного с катионом  $\text{Re}^{4+}$  в сторону центрального мостикового атома  $\mu_6\text{-C}$ , характеризуемого формальным зарядом  $\text{C}^{4-}$ . В частности, в пользу этого свидетельствует и кристаллохимический анализ: расстояния  $\text{Re}^{\text{внутр}}-\text{Re}^{\text{внутр}}$  в треугольной призме  $\{\text{Re}_3-(\mu_6\text{-C})-\text{Re}_3\}$  заметно больше подобных расстояний  $\text{Re}^{\text{внешн}}-\text{Re}^{\text{внешн}}$  во внешних треугольных гранях октаэдров  $\text{Re}_6$ . Анализ структуры также позволяет предполагать, что из двух ионов  $\text{Re}^{4+}$  один ион локализуется в одном треугольнике  $\text{Re}_3$  треугольной призмы  $\{\text{Re}_3-(\mu_6\text{-C})-\text{Re}_3\}$ , а второй — в другом треугольнике  $\text{Re}_3$ .

Для уточнения локализации электронной вакансии (или катиона  $\text{Re}^{4+}$ ) в 12-ядерном кластере  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$  было проведено исследование поликристаллов  $\text{K}_6\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_8\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6$  методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  [7—9]. Полученные спектры представлены на рис. 2. Найденные значения констант экранирования приведены в таблице. При измерениях использовали

*Зависимость расчетных\* и экспериментальных (в скобках) внутримолекулярных расстояний и констант магнитного экранирования от электронной конфигурации ионов рения в 12-ядерных кластерных комплексах*

Комплекс	$d^2:d^4$	$\text{Re}^{\text{внутр}} \dots \text{Re}^{\text{внутр}}, \text{Å}$	$\mu_6\text{-C} \dots \text{S}^{\text{мост}}, \text{Å}$	$\sigma_{\text{изо}}^{13}\text{C}^{\text{CN}}, \text{м.д.}$	$\sigma_{\text{изо}} \mu_6\text{-}^{13}\text{C}, \text{м.д.}$
$\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}$	1:11	2,885	3,428	—	-274,7
$[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-}$	1:11	2,974 (2,901)	3,454 (3,438)	16,1 (51,4±2)	-271,8 (-257,6±2)
$[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$	0:12	3,273 (3,168)	3,330 (3,332)	30,9 (50,4±2)	117,3 (157,4±2)

\* Расчеты выполнены при использовании функционалов теории функционала плотности [15—17] и атомных функций STO/TZP без остоного потенциала для всех атомов с учетом скалярных релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия [10].

внешний стандарт — тетраметилсилан,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Для пересчета измеренных значений химических сдвигов к абсолютной шкале констант экранирования относительно свободного ядра  $^{13}\text{C}$  использовали значение  $\sigma_{\text{TMS}} = 177,4$  м.д., рассчитанное с помощью программы ADF [10—14].

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  обоих кластеров наблюдаются две спектральные линии от атомов углерода с соотношением интенсивностей  $\sim 6:1$ . В соответствии с формулой данных соединений, более интенсивная линия однозначно относится к атомам углерода в составе  $\text{CN}^-$ -групп, тогда как менее интенсивная линия — к мостиковым атомам углерода  $\mu_6\text{-C}$ . Существенно, что изменение зарядового состояния 12-ядерного кластера практически не влияет на величину магнитного экранирования ядер углерода апикальных  $\text{CN}^-$ -групп, связанных с атомами  $\text{Re}^{\text{внеш}}$ . В то же время при данном изменении зарядового состояния 12-ядерного кластера наблюдается гигантский скачок константы магнитного экранирования ядер мостиковых атомов углерода  $\mu_6\text{-C}$ , составляющий 420 м.д. (или 0,042 %). Данный скачок соответствует резкому увеличению парамагнитной составляющей восприимчивости и константы экранирования ядер  $\mu_6\text{-}^{13}\text{C}$ , причем данное увеличение однозначно связано с переходом одного из шести ближайших к  $\mu_6\text{-C}$  ионов  $\text{Re}^{\text{внутр}}$  из состояния с электронной конфигурацией  $5d^4$  в состояние ван-флековского иона с электронной конфигурацией  $5d^2$ . Другими словами, изменение зарядового состояния кластера сопряжено с удалением  $d$ -электронов только из атомов  $\text{Re}^{\text{внутр}}$ , координирующих атом  $\mu_6\text{-C}$ , тогда как зарядовое состояние для всех 6  $\text{Re}^{\text{внеш}}$  остается неизменным и равно  $3+$ , что соответствует электронной конфигурации ионов рения  $5d^4$ .

В заключение можно отметить, что переход одного из шести ближайших к  $\mu_6\text{-C}$  ионов  $\text{Re}^{\text{внутр}}$  из состояния с электронной конфигурацией  $5d^4$  в состояние ван-флековского иона с электронной конфигурацией  $5d^2$  не нарушает симметрию кластера, характеризуемого наличием плоскости симметрии, включающей группировку мостиковых атомов  $[\text{CS}_3]^{10-}$ . На этом основании необходимо допустить существование зарядового разупорядочения в группировке  $[\text{Re}_6^{\text{внутр}}]$ , обеспечиваемого электронным обменом между двумя субъединицами  $\text{Re}_6$ . Подобный обмен соответствует состоянию включения электропроводности между двумя субъединицами  $\text{Re}_6$ , нарушаемому только при изменении зарядового состояния кластера  $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{6-} \rightarrow [\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$ .

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubatkin S., Danilov A., Hjort M. et al. // Nature. – 2003. – **425**. – P. 698.
2. Danilov A., Kubatkin S., Kafanov S. et al. // Nano Lett. – 2008. – **8**, N 1. – P. 1.
3. Лухменштейн Г.И. Многоядерные окислительно-восстановительные ферменты. – М.: Наука, 1979.
4. Likhtenstein G.I. Chemical Physics of redox metalloenzymes Catalysis. – Heidelberg, Springer, 1987.
5. Федоров В.Е., Миронов Ю.В., Хумов Н.Г. и др. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 6. – С. 571.
6. Mironov Y.V., Naumov N.G., Kozlova S.G. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. – 2005. – **44**. – P. 6867.
7. Kozlova S.G., Gabuda S.P., Slepkov V.A. et al. // Polyhedron. – 2008. – **27**. – P. 3167.
8. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Mironov Yu.V. et al. // Nanoscale Res. Lett. – 2009. – **4**. – P. 1110.
9. 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 and K. Skala. – Opatija, Croatia, 2010. – P. 29 – 31.
10. Density Functional (ADF) program, Release 2008.02. – Vrije Universteit: Amsterdam, The Netherlands, 2008. <http://www.scm.com/>
11. Schreckenbach G., Ziegler T. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 606.
12. Schreckenbach G., Ziegler T. // Int. J. Quantum Chem. – 1997. – **61**. – P. 899.
13. Wolff S.K., Ziegler T. // J. Chem. Phys. – 1998. – **109**. – P. 895.
14. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Canad. J. Phys. – 1980. – **58**. – P. 1200.
15. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**. – P. 3098.
16. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**, N 12. – P. 8822.