

УДК 539.194

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРА
ТРИФТОРАЦЕТАТА СЕРЕБРА**© 2008 Ю.И. Тарасов^{*1}, З.Г. Бажанова², Д.М. Ковтун¹, А.И. Болтали¹,
Б.К. Новосадов¹, И.В. Кочиков²¹Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва²НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Статья поступила 15 февраля 2007 г.

С доработки — 19 сентября 2007 г.

Представлены результаты квантовохимических расчетов энергии образования, равновесной структуры, сечений поверхности потенциальной энергии вдоль нежестких степеней свободы димера трифторацетата серебра. Расчеты были проведены методом V3LYP с корреляционно-согласованным базисом *cc-pVTZ* для атомов С, О, F с привлечением базиса и релятивистских эффективных потенциалов остова Stuttgart 1997 RSC для атомов Ag, а также для сравнения методами HF в базисе 6-31G(*d*) и MP2 в базисе 6-311G(*df*) для атомов С, О, F с привлечением базиса и релятивистских эффективных потенциалов остова SBKJС для атомов Ag. Показано, что восьмичленный цикл представляет собой довольно жесткий плоский фрагмент, что между ядрами серебра возможно связывание с порядком 0,2 и что практически свободное внутреннее вращение групп CF₃ все же оказывает некоторое влияние на геометрические параметры цикла. Обосновано предположение, что трудности в интерпретации электронографических экспериментов могут объясняться не только наличием в исследуемом препарате продуктов разложения, но и возможной олигомеризацией трифторацетата серебра.

Ключевые слова: трифторацетат серебра, квантовохимические расчеты, сканирование поверхности потенциальной энергии.

ВВЕДЕНИЕ

Объекты наших исследований — карбоксилаты переходных металлов — могут быть перспективны в технологиях создания металлосодержащих антифрикционных и антикоррозионных пленочных покрытий благодаря своим способностям при определенных условиях переходить в газовую фазу практически без разложения [1—3]. В связи с этим особый интерес приобретают состав, структура и физико-химические свойства этих соединений в газовой фазе. Структура и свойства подобных соединений довольно хорошо изучены в твердом состоянии [1—14]. Обзор [4] посвящен систематическому изложению и обобщению работ в этой области, выполненных до 1980 г.; в нем представлено 19 способов связывания карбоксильного аниона с атомом металла.

Наиболее широкое применение находят производные ацетатов серебра, одно- и двухвалентной меди, платины и др. Исследование твердой фазы демонстрирует существование в ней димеров карбоксилатов одновалентных переходных металлов в виде плоских восьмичленных циклов (рис. 1). Такую структуру имеют, в частности, димеры (2-карбомоилфенокси)ацетата [5], бензоата и *n*-оксibenзоата [6], моно-[3] и трифторацетата [3,7], пивалата [8], гидрата дифторацетата [9] серебра (I). Согласно классификации кристаллических структур карбоксилатов серебра, предложенной в работе [5], возможны как несвязанные между собой димеры, так и

* E-mail: tarasov@phys.chem.msu.ru

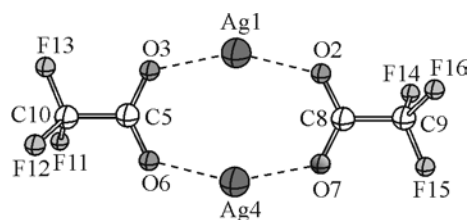


Рис. 1. Димер трифторацетата серебра

димеры, образующие различного типа полимерные структуры. Наиболее распространена полимеризация в виде плоских лент, в которых димеры выстраиваются параллельно друг другу с небольшим смещением, под некоторым углом по отношению к оси полимерной ленты [10]. Колебательные спектры карбоксилатов переходных металлов также изучены, в основном, в твердой фазе [11—14]. Анализ масс-спектров и низкочастотных ИК спектров ($500\text{—}40\text{ см}^{-1}$) шести карбоксилатов серебра, в том числе и димера трифторацетата серебра (I), выполненный в [11], также подтверждает их димерное строение.

Газофазные исследования структуры карбоксилатов переходных металлов очень немногочисленны. Можно отметить лишь электронографические исследования ацетата [15] и трифторацетата [16] одновалентной меди и предварительное исследование трифторацетата серебра [17]. Остановимся на этих работах чуть подробнее. В работах [15, 16] расшифровка электронограмм (съёмки выполнены при 493 и 416 К соответственно) была успешно выполнена в предположении наличия в парах единственной димерной формы. Низкое относительное содержание тримера и тетрамера ацетата серебра, отмеченное в масс-спектрометрическом исследовании [18], не внесло сколько-нибудь существенного вклада в дифракционную картину [15]. Расшифровку электронограмм выполняли в рамках стандартного электронографического подхода усредненных по ансамблю параметров и молекулярной модели, учитывающей (в соответствии с возможностями методики того времени) внутримолекулярную динамику нежестких структур.

В настоящее время кажется сомнительной оценка высоты барьера внутреннего вращения групп CF_3 , сделанная в [16]. Величина $5,9 \pm 2,5$ кДж/моль очень близка к $5,5$ кДж/моль, полученной в [19] методом ЯМР для $[\text{Cu}_4(\text{CF}_3\text{COO})_4] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. Вызывает сомнение и отнесение минимума потенциала внутреннего вращения к положению, в котором одна из связей C—F лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости цикла. Наши квантовохимические расчеты для димера трифторацетата меди(I) дают картину, подобную димеру трифторацетата серебра (см. ниже), и не подтверждают наличия значительного барьера (по расчетам — всего несколько см^{-1}). С другой стороны, хорошо известно, что параметры потенциальной функции внутреннего вращения в большинстве случаев (когда термов межъядерных расстояний много, а вклад термов, связанных с внутренним вращением, невелик), слабо влияют на дифракционную картину, а точность их определения невелика и зависит от адекватности применяемой внутримолекулярной динамической модели.

Предпринятая в [15] попытка оценки потенциала внутреннего вращения групп CH_3 в ацетате одновалентной меди не удалась в связи с низким вкладом в общую дифракционную картину от соответствующих термов. Обратим внимание на то обстоятельство, что в ацетате меди(I) расстояние $\text{Cu}\dots\text{Cu}$, в газовой фазе равно $2,491(3)\text{ \AA}$ [15], в твердой фазе увеличивается до $2,556(6)\text{ \AA}$ [20], что можно объяснить влиянием соседних димерных фрагментов, из которых строится полимерная лента.

В отличие от исследований ацетатов меди, масс-спектрометрические исследования, выполненные в [1, 3, 10, 11], показывают, что при температуре вблизи 500 К и давлениях порядка 10^{-2} мм рт. ст. пары трифторацетата серебра состоят из равновесной смеси мономера и димера в соотношении 1:6, можно также ожидать присутствия продуктов разложения. Наличия в масс-спектрах линий, свидетельствующих о более высокой степени олигомеризации, в этих работах не наблюдали.

В нашем предварительном электронографическом исследовании структуры трифторацетата серебра [17] были оценены лишь основные параметры (табл. 1). Среднее значение расстояния $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ было оценено как $3,5(1)\text{ \AA}$, что значительно превышает как данные РСА — $2,973\text{ \AA}$ [3], так и результаты квантовохимических расчетов (см. ниже).

Т а б л и ц а 1

Результаты расчетов анти-структуры димера трифторацетата серебра, полученные методами HF, MP2 и B3LYP с использованием базисов 6-311Gd и cc-pVTZ для атомов C, O, F и базиса и псевдопотенциалов Stuttgart 1997 RSC для атомов Ag; расстояния r_e (Å), углы (град.), порядки связей p , заряды (по Малликену) на атомах q (e)

Параметр	6-311Gd			cc-pVTZ		
	HF	MP2	B3LYP	HF	MP2	B3LYP
r_e (Ag1...Ag4)	3,350	2,912	2,859	3,291	2,906	2,842
r_e (O2...O7)	2,217	2,281	2,272	2,216	2,277	2,271
r_e (Ag1—O2)	2,227	2,160	2,154	2,223	2,148	2,149
r_e (Ag1—O3)	2,233	2,164	2,158	2,228	2,150	2,151
\angle O2Ag1O3	150,6	162,2	164,4	152,1	163,2	164,7
p (Ag1...Ag4)	< 0,05	0,08	0,15	< 0,05	0,10	0,19
p (O2...O7)	< 0,05	0,08	0,11	< 0,05	0,07	0,10
p (Ag1—O2)	0,26	0,39	0,44	0,22	0,34	0,42
p (Ag1—O3)	0,26	0,40	0,44	0,23	0,35	0,42
q (Ag1)	0,67	0,49	0,43	0,70	0,54	0,44
q (O2)	-0,63	-0,45	-0,43	-0,57	-0,41	-0,41
q (O3)	-0,61	-0,43	-0,42	-0,55	-0,39	-0,40

К сожалению, полноценная расшифровка экспериментальных электронографических данных трифторацетата серебра затруднена. Это связано со сложностью состава паров, а также и с большим количеством внутримолекулярных движений большой амплитуды, требующим построения адекватных динамических моделей и тщательного предварительного рассмотрения.

В такой ситуации источником необходимой информации могут оказаться квантовохимические расчеты. Они позволяют получить оценочные сведения о составе, структуре, устойчивости, внутримолекулярной динамике, а также осуществить подбор оптимальных условий проведения экспериментов.

Первое квантовохимическое исследование структуры мономера и геометрии плоской конформации восьмичленного цикла димера трифторацетата серебра было выполнено в работе [14], в которой были выполнены расчеты энергии гипотетически возможных структур мономера трифторацетата серебра, а также расчеты энергии димеризации, структуры и спектров димера методами HF и MP2 с базисными наборами от 3-21G до 6-311G(df) для атомов C, O, F с привлечением релятивистских эффективных потенциалов остова и базисов SBKJC и Stuttgart 1997 RSC для атома Ag.

Настоящая работа посвящена квантовохимическому изучению устойчивости, строения и внутримолекулярной динамики димера трифторацетата серебра посредством расчетов сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль нежестких координат. Рассмотрен также вопрос устойчивости димера по отношению к разложению на мономерные молекулы, а также по отношению к дальнейшей олигомеризации.

Заметим, что предпринятый анализ сечений ППЭ является основой для построения современных динамических моделей газовой электронографии (см., например, [21]). Выявленные движения большой амплитуды вдоль нежестких координат при высокой температуре электронографического эксперимента могут вызвать существенные отклонения усредненных параметров от рассчитанных в грубых приближениях, тем самым, затрудняя сопоставление результатов, полученных разными экспериментальными и расчетными методами.

МЕТОДЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Квантовохимические расчеты гексамера $[(CF_3COOAg)_2]_3$, тетрамера $[(CF_3COOAg)_2]_2$, димеров три-, ди- и монофторацетатов серебра $(CF_3COOAg)_2$, $(CHF_2COOAg)_2$ и $(CH_2FCOOAg)_2$, а

также мономера трифторацетата серебра CF_3COOAg выполняли с использованием пакетов GAMESS-US [22] и PC GAMESS [23]. Полную оптимизацию геометрических параметров проводили методом B3LYP в базисе cc-pVTZ для атомов C, O, F, а для атомов Ag были использованы псевдопотенциалы и базис Stuttgart 1997 RSC [24] (в дальнейшем эти расчеты будем сокращенно обозначать просто как B3LYP). Димеры $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ также были рассчитаны в приближениях HF/6-31G(d), HF/6-311G(d), MP2/6-311G(d) и MP2/cc-pVTZ для атомов C, O, F с привлечением базиса и релятивистских эффективных потенциалов остова Stuttgart 1997 RSC и SBKJС [25] для атомов Ag. Для оценки наличия точек минимума и выявления нежестких степеней свободы были рассчитаны частоты и проанализированы формы нормальных колебаний. При интерпретации результатов расчета была использована программа ChemCraft [26].

Для следующих выявленных низкочастотных движений были рассчитаны сечения ППЭ: а) при фиксированных значениях углов поворота групп CF_3 ; б) при фиксированных значениях координат складчатости восьмичленного цикла относительно линии, соединяющей атомы серебра; в) при фиксированных значениях координат скручивания цикла вдоль его длинной оси, соединяющей атомы углерода; г) при фиксированных значениях координат складчатости восьмичленного цикла относительно линии, соединяющей атомы кислорода, входящие в одну карбоксильную группу; д) при фиксированных значениях расстояния Ag—Ag.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Согласно всем выполненным нами расчетам сканирования ППЭ $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ при фиксированных значениях торсионных углов с полной оптимизацией всех остальных геометрических параметров обе группы CF_3 практически свободно вращаются вокруг связей C—C.

При грубом рассмотрении ППЭ минимумы соответствуют положениям, в которых по одному атому фтора из обеих CF_3 -групп лежат в плоскости восьмичленного цикла, причем более глубокий минимум относится к *анти*-положению атомов фтора по отношению друг к другу. Максимумы же соотносятся с положениями, в которых по одному из атомов фтора ортогональны к плоскости цикла. Двумерное сканирование ППЭ показывает отсутствие взаимодействия между внутренним вращением групп CF_3 . Барьеры вращения, полученные методами MP2 и B3LYP, близки по величине и составляют примерно 5 см^{-1} , а методом HF несколько выше — порядка 20 см^{-1} . Это согласуется с результатами работы [7], а именно с выводами авторов [7] о том, что полученные ими результаты свидетельствуют об очень быстром вращении CF_3 -групп при температуре 300°K (в кристаллической фазе), что говорит в пользу низкого барьера внутреннего вращения или даже его отсутствия.

При более детальном рассмотрении ППЭ методом B3LYP оказывается, что точки минимума соответствуют положениям, в которых атомы фтора не лежат точно в плоскости цикла, а развернуты на угол примерно 9° . Разница в энергии составляет всего $2,6 \text{ см}^{-1}$, но именно эта структура характеризуется отсутствием мнимых частот. Возможно, что этот эффект отсутствия плоскости симметрии в минимуме связан с конечностью используемого базиса, или же вообще является следствием конечной точности вычислительных процедур. Наблюдается также некоторое "расщепление" максимумов ППЭ. Величины этих отклонений от плавной синусоидальной кривой по абсолютной величине также очень малы. Подобный нерегулярный вид ППЭ внутреннего вращения наблюдается и в расчетах B3LYP мономера с тем же базисом. В расчетах, выполненных методами HF и MP2, подобной нерегулярности не наблюдалось.

В дальнейшем мы будем называть структуры, в которых атомы F, лежащие в плоскости цикла, направлены примерно в одном направлении, *син*-структурой, а если направление соответствующих связей C—F приблизительно противоположное — *анти*-структурой. В обоснование полученной формы потенциала внутреннего вращения, низкой величины барьера и относительной предпочтительности *анти*- и *син*-структур мы можем привести лишь качественные рассуждения о конкурировании эффектов делокализации электронной плотности и стерического расталкивания электроотрицательных атомов кислорода и фтора. У авторов [27, 28] приведен анализ соотношения вкладов эффектов трех типов: это перенос электронной плотности с орбиталей-доноров на орбитали-акцепторы; эффект, связанный с антисимметрией *N*-электронной

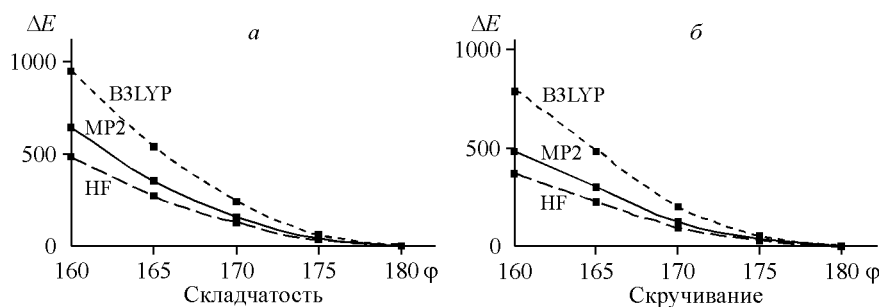


Рис. 2. Потенциалы складчатости (а) и скручивания (б) (ΔE , см^{-1}) для $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$, рассчитанные с симметрично и антисимметрично фиксированными углами $\varphi = \text{OAgAgO}$ (град.) соответственно методами HF, MP2 и B3LYP

волновой функции; и, наконец, эффект, связанный с электростатическим отталкиванием ядер и электронов. Когда эти эффекты уравнивают друг друга, видимо, возникает ситуация отсутствия барьера.

Надо отметить, что расстояния $\text{Ag}\dots\text{Ag}$, рассчитанные для *анти*-структуры методами HF, MP2 и B3LYP, существенно различаются, причем характер этих различий одинаков как для базиса 6-311G(d), так и для *сс*-pVTZ (см. табл. 1). В случае расчета в базисе *сс*-pVTZ расстояния составляют ряд 3,291, 2,906 и 2,842 Å соответственно. Порядок связи $\text{Ag}\dots\text{Ag}$, рассчитанный методом HF, меньше порога, равного 0,05, тогда как порядки связей, рассчитанные методами MP2 и B3LYP, равны 0,10 и 0,19. Оптимизация геометрии *анти*-структуры методом B3LYP/*сс*-pVTZ при фиксированном значении расстояния между атомами серебра 3,4 Å несколько уменьшает величину порядка связи для $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ до 0,10. В меньшей степени различаются результаты расчетов длины связей $\text{Ag}-\text{O}$, при этом порядки связей составляют 0,22, 0,34 и 0,42 соответственно. Кроме того, расчеты MP2 и B3LYP показывают наличие порядков связей между атомами кислорода, которые равны 0,07 и 0,10, но эти расстояния увеличены по сравнению с расчетами методом HF. По-видимому, следствием существования многоцентровых связей объясняется и более высокая жесткость цикла, предсказанная в расчетах с учетом корреляции электронной плотности (рис. 2), что будет обсуждаться ниже.

Таким образом, можно высказать предположение, что учет обменно-корреляционных эффектов позволяет лучше описать многоцентровую природу существующих в цикле связей, и наличие этих многоцентровых связей компенсирует вызванное корреляцией дополнительное отталкивание атомных остовов и даже, наоборот, приводит к уменьшению ряда межъядерных расстояний. Можно предположить, что расчет молекулы $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ с более тщательным учетом корреляции и релятивистских эффектов, а также с расширенным набором базисных функций может привести к уточнению как описания степени координирования атомов Ag, так и строения молекулы в целом.

Как и следует из факта очень низкого барьера внутреннего вращения и относительной жесткости центрального восьмичленного цикла димера, при внутреннем вращении одной из CF_3 -групп вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ в $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ значительных изменений в величинах геометрических параметров не происходит (табл. 2). Геометрические параметры вращающейся группы CF_3 практически одинаковы в *син*- и *анти*-структурах. В процессе внутреннего вращения групп CF_3 и переходе от *анти*- к *син*-структуре в расчетах наблюдается незначительное изменение связей: $\text{Ag}-\text{O}$ на 0,0028 Å, $\text{O}-\text{C}$ на 0,0017 Å и углов OCC , связанных с вращающейся CF_3 -группой, на 2,4°. При переходе от *анти*- и *син*-структур к 0°, 90°-структуре связь $\text{C}-\text{F}$, ортогональная плоскости кольца, увеличивается уже на 0,013 Å, а соответствующий угол CCF на 3,6°. Как видно из табл. 2, распределение электронной плотности и порядки связей также изменяются очень мало. Связи $\text{Ag}-\text{O}$ можно отнести к ионным, связи $\text{C}-\text{O}$ — к полуторным, а связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{F}$ — к одинарным.

Очевидно, что фрагменты OSO , входящие в состав восьмичленного цикла, представляют собой довольно жесткие структуры. Нормально-координатный анализ показывает, что, помимо

Разности полных энергий (ΔE , см⁻¹), расстояния (r_e , Å), углы (α , град.), а также заряды (по Малликену) на атомах (q , e) и порядки связей (p), полученные для различных структур (CF₃COOAg)₂ методом B3LYP/cc-pVTZ

Параметр	Структура					
	Плоский цикл				Складчатость	Скручивание
	9°, 111°	син-	0°, 90°	анти-	160°	160°
1	2	3	4	5	6	7
r_e (Ag1...Ag4)	2,843	2,842	2,842	2,842	2,854	2,840
r_e (Ag1—O2)	2,149	2,151	2,150	2,149	2,159	2,158
r_e (Ag1—O3)	2,151	2,151	2,152	2,151	2,163	2,160
r_e (Ag4—O6)	2,149	2,149	2,149	2,149	2,159	2,158
r_e (Ag4—O7)	2,152	2,149	2,150	2,151	2,162	2,160
r_e (O2—C8)	1,252	1,251	1,252	1,252	1,252	1,254
r_e (O3—C5)	1,251	1,251	1,251	1,251	1,250	1,252
r_e (O6—C5)	1,252	1,252	1,252	1,252	1,252	1,254
r_e (O7—C8)	1,251	1,252	1,251	1,251	1,250	1,252
r_e (C5—C10)	1,557	1,557	1,557	1,557	1,557	1,557
r_e (C8—C9)	1,557	1,557	1,557	1,557	1,557	1,557
r_e (C9—F14)	1,344	1,342	1,335	1,342	1,342	1,341
r_e (C9—F15)	1,333	1,333	1,346	1,333	1,334	1,333
r_e (C9—F16)	1,340	1,342	1,336	1,342	1,342	1,343
α (O2Ag1O3)	164,8	164,9	164,8	164,7	154,7	161,8
α (O6Ag4O7)	164,7	164,6	164,7	164,7	154,8	161,9
α (O2C8O7)	130,3	130,3	130,3	130,3	130,3	130,0
α (O3C5O6)	130,3	130,3	130,3	130,3	130,3	130,0
α (O2C8C9)	113,8	116,1	114,8	113,7	113,7	113,8
α (O3C5C10)	115,9	116,1	116,1	116,1	116,1	116,2
α (O6C5C10)	113,8	113,7	113,7	113,7	113,7	113,8
α (O7C8C9)	115,9	113,7	114,9	116,1	116,1	116,2
α (Ag1O2C8)	122,6	122,4	122,5	122,7	122,7	120,3
α (Ag1O3C5)	122,4	122,3	122,3	122,3	122,4	120,1
α (Ag4O6C5)	122,6	122,6	122,6	122,7	122,7	120,2
α (Ag4O7C8)	122,4	122,6	122,5	122,3	122,4	120,0
α (C8C9F14)	109,4	109,9	111,8	109,9	109,9	110,2
α (C8C9F15)	112,3	112,3	108,7	112,3	112,3	112,3
α (C8C9F16)	110,5	109,9	111,7	109,9	110,0	109,6
α (O7C8C9F14)	111,4	120,0	29,3	59,5	59,3	64,0
α (O7C8C9F15)	-8,7	-0,5	-90,0	-180,0	179,8	-175,8
α (O7C8C9F16)	-129,5	-121,0	150,7	-59,5	-59,7	-55,1
p (Ag1...Ag4)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18
p (Ag1—O2)	0,42	0,42	0,42	0,42	0,40	0,41
p (Ag4—O7)	0,42	0,42	0,42	0,42	0,40	0,41
p (Ag4—O6)	0,42	0,42	0,42	0,42	0,40	0,41
p (Ag1—O3)	0,42	0,42	0,42	0,42	0,40	0,41
p (O8—C2)	1,56	1,57	1,57	1,56	1,57	1,56
p (O7—C8)	1,57	1,56	1,57	1,57	1,58	1,57

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3	4	5	6	7
$p(O5—C6)$	1,56	1,56	1,56	1,56	1,57	1,56
$p(O3—C5)$	1,57	1,57	1,57	1,57	1,58	1,57
$p(C8—C9)$	0,91	0,91	0,91	0,91	0,90	0,91
$p(C9—F14)$	1,17	1,18	1,20	1,18	1,18	1,17
$p(C9—F15)$	1,21	1,21	1,16	1,21	1,21	1,21
$p(C9—F16)$	1,18	1,18	1,20	1,18	1,18	1,18
$q(Ag1)$	0,43	0,44	0,44	0,43	0,45	0,44
$q(Ag4)$	0,43	0,43	0,43	0,43	0,45	0,44
$q(O2)$	-0,41	-0,40	-0,41	-0,41	-0,42	-0,42
$q(O3)$	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40	-0,40
$q(O6)$	-0,41	-0,41	-0,41	-0,41	-0,42	-0,42
$q(O7)$	-0,40	-0,41	-0,41	-0,40	-0,40	-0,40
$q(C8)$	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
$q(C9)$	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
$q(F14)$	-0,16	-0,16	-0,15	-0,16	-0,16	-0,16
$q(F15)$	-0,15	-0,15	-0,17	-0,15	-0,15	-0,15
$q(F16)$	-0,16	-0,16	-0,15	-0,16	-0,16	-0,166
$\Delta E, \text{см}^{-1}$	0	3,2	5,9	2,6	953,6	794,6

П р и м е ч а н и е. Значения R , α , Q и q приведены для CF_3 -группы, которая участвует в повороте вокруг связи C—C.

внутреннего вращения CF_3 -групп, низкочастотными являются также неплоские колебания цикла типа складчатости относительно линии, проходящей через атомы серебра, скручивания относительно линии, проходящей через атомы углерода цикла, и движения складчатости восьмичленного цикла относительно линии, соединяющей атомы кислорода, входящие в одну карбоксильную группу.

Потенциальные кривые для $(CF_3COOAg)_2$, отражающие неплоские искажения цикла типа складчатости (см. рис. 2, *а*) или скручивания (см. рис. 2, *б*), получены при оптимизации геометрии *анти*-структур с симметричными или антисимметричными попарно фиксированными значениями приращений торсионных углов $OAgAgO$ соответственно. Они характеризуются достаточно высокой жесткостью деформационного потенциала с минимумом в плоской конфигурации восьмичленного цикла, причем зависимость в хорошем приближении аппроксимируется квадратичной функцией. Как уже отмечалось выше, учет обменно-корреляционных эффектов способствует повышению жесткости цикла.

Соответствующие релаксационные зависимости геометрических параметров также представлены в табл. 2. Заметим, что при неплоских деформациях цикла расстояние $Ag\dots Ag$ меняется довольно слабо, что может косвенно свидетельствовать о наличии связывания между ядрами серебра.

Похожие результаты, но с более мягким потенциалом, получены также для складчатости циклов по линии, проходящей через атомы кислорода, входящие в одну карбоксильную группу. Оптимизация геометрии методом ВЗЛР с фиксированными значениями двугранного угла $AgOOC$, равными 170 и 160° , при фиксировании всех остальных атомов цикла дает значения ΔE 125 и 522 см^{-1} соответственно. Относительная структурная нежесткость восьмичленного цикла находит отражение в результатах работы [7]: обнаружено искажение C_{2h} -симметрии кольца, проявляющееся в отклонении нормали к плоскости карбоксильной группы на 18° по отношению к одной из осей элементарной ячейки, которое является, видимо, следствием упаковки в кристалле. При указанных деформациях цикла расстояние $Ag\dots Ag$ относительно *анти*-структуры ($2,8423 \text{ \AA}$) изменяется также не очень сильно ($2,8479$, $2,8565 \text{ \AA}$).

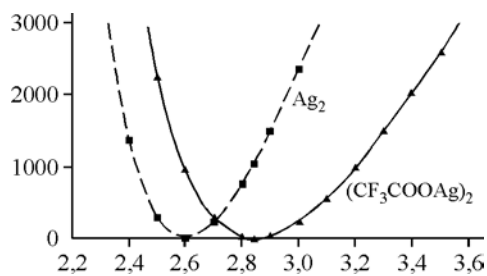


Рис. 3. Зависимость внутримолекулярной потенциальной энергии (в см^{-1}) от межъядерного расстояния $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ (в Å) в димере трифторацетата серебра и в молекуле Ag_2 по расчетам ВЗЛР

Величина частоты колебания, соответствующей изменению расстояния $\text{Ag}\dots\text{Ag}$, согласно расчету ВЗЛР, равна $118,1 \text{ см}^{-1}$, а согласно расчету HF — всего $63,7 \text{ см}^{-1}$, что является еще одним проявлением возможного связывания ядер серебра, более точно оцениваемого при учете эффектов корреляции электронной плотности. Для сравнения, частота внутримолекулярных колебаний в Ag_2 равна $192,4 \text{ см}^{-1}$ [29]. Впрочем, прямое сопоставление нормального колебания в $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ с колебанием Ag_2 не вполне корректно, поскольку при плоских искажениях кольца димера происходит не только изменение расстояния $\text{Ag}\dots\text{Ag}$, но и изменение валентных углов $\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$, а также вовлечение в это колебательное движение других ядер. Зависимость ППЭ в димере трифторацетата серебра и в молекуле Ag_2 от межъядерного расстояния $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ показана на рис. 3. Характер представленных на этом рисунке зависимостей свидетельствует о слабости возможного ковалентного связывания между остовами серебра в димере трифторацетата.

Энергия связывания двух мономеров в димер в приближении MP4/6-311G(d) (C, O, F)+SBKJС (Ag) по результатам расчетов [14] равна $219,82 \text{ кДж/моль}$. Также представляют интерес энергетические характеристики дальнейшей олигомеризации как основы для построения количественной теоретической модели процесса кристаллизации. По данным ВЗЛР расчетов была оценена энергия связывания мономеров в димер, димеров в тетрамер и гексамер с учетом поправок на энергию нулевых колебаний. Был рассмотрен случай объединения посредством связывания соседних боковых сторон (четвертый тип согласно [5]) двух или трех димерных циклов, лежащих в одной плоскости. Как показали расчеты, прочие типы связывания не приводят к устойчивым структурам. Наши расчеты для энергии связывания двух мономеров в димер с учетом энергии нулевых колебаний дают значение $222,94 \text{ кДж/моль}$, для связывания двух димеров в тетрамер $51,14 \text{ кДж/моль}$, трех димеров в гексамер $97,28 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, энергии связывания из мономеров в ряду димер—тетрамер—гексамер составляют $222,94$, $497,02$ и $766,10 \text{ кДж/моль}$, а в пересчете на одну мономерную единицу могут быть представлены рядом $111,47$, $124,26$ и $127,68 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

Структурные и динамические особенности этих низших олигомеров будут приведены в последующих работах. Отметим лишь, что в условиях электронографического эксперимента при давлениях порядка 1 мм рт. ст. , что на два порядка выше, чем в масс-спектрометрическом эксперименте, нельзя полностью исключить наличие олигомеров более высокой степени, чем димеры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали наши расчеты, плоская циклическая конфигурация димера $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ оказывается единственно возможной. Причем CF_3 -группы испытывают практически свободное внутреннее вращение относительно связей $\text{C}-\text{C}$ (в большинстве расчетов высота барьера не более 10 см^{-1}). Неплоские же изменения конформации цикла типа складчатости или скручивания, напротив, вызывают довольно значительные изменения потенциальной энергии, хотя также ассоциируются с низкочастотными колебаниями (порядка $20-60 \text{ см}^{-1}$). Такие колебания в структурном анализе также должны рассматриваться как движения большой амплитуды. Полученные значения межатомных расстояний $\text{Ag}\dots\text{Ag}$ в $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ варьируются в зависимости от метода расчета (HF, MP2, ВЗЛР). По-видимому, столь существенная разница говорит о недостаточной эффективности некоторых из использованных расчетных методов.

Расчеты методом ВЗЛР димеров $(\text{CHF}_2\text{COOAg})_2$ и $(\text{CH}_2\text{FCOOAg})_2$, так же как и для $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$, свидетельствуют о жесткости восьмичленного цикла. Увеличение числа замещенных атомов водорода в CH_3 -группе атомами фтора характеризуется понижением барьера внут-

ренного вращения вокруг связей С—С, а также увеличением межатомного расстояния Ag...Ag (2,810, 2,828 и 2,843 Å в димере моно-, ди- и трифторацетата серебра соответственно). Подробные результаты исследований этих соединений выходят за рамки настоящей работы и будут опубликованы в дальнейшем.

Как видно, при температурах ~450—500 К молекулы трифторацетата серебра в паре могут представлять собой довольно сложную динамическую систему, что необходимо учитывать при интерпретации электронографических экспериментов.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований 05-03-33034 и 05-03-33038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпова Е.В., Болталин А.И., Корнев Ю.М. // Журн. неорган. химии. – 1996. – **41**, № 7. – С. 1185 – 1189.
2. Карпова Е.В., Болталин А.И., Корнев Ю.М. // Там же. – 1998. – **43**, № 5. – С. 796 – 799.
3. Карпова Е.В., Болталин А.И., Корнев Ю.М., Троянов С.И. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 1. – С. 70 – 73.
4. Порай-Кошиц М.А. Итоги науки и техники. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1981. – **15**. – С. 3 – 129.
5. Mak T.C.W., Yip W.H., Kennard C.H.L. et al. // Aust. J. Chem. – 1986. – **39**. – P. 541 – 546.
6. Усубалиев Б.Т., Мовсумов Е.М., Амирасланов И.Р. и др. // Журн. структур. химии. – 1981. – **22**, № 1. – С. 98 – 103.
7. Griffin R.G., Ellett J.D., Jr., Mehring M. et al. // J. Chem. Phys. – 1972. – **57**. – P. 2147 – 2155.
8. Парамонов С.Е., Мычло Е.В., Троянов С.И., Кузьмина Н.П. // Журн. неорган. химии. – 2000. – **45**, № 12. – С. 2003 – 2008.
9. Болталин А.И., Касьянов С.А., Карпова Е.В., Троянов С.И. // Координац. химия. – 2004. – **30**, № 10. – С. 736 – 741.
10. Карпова Е.В. Дисс...канд. хим. наук. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2000.
11. Adams S.K., Edwards D.A., Richards R. // Inorg. Chim. Acta. – 1975. – **12**. – P. 163 – 166.
12. Baillie M.J., Brown D.H., Moss K.C., Sharp D.W.A. // J. Chem. Soc. A – 1968. – P. 3110 – 3114.
13. Christie K.O., Naumann D. // Spectrochim. Acta. – 1973. – **29A**. – P. 2017 – 2024.
14. Boltalin A.I., Karpova E.V., Korenev Yu.M., Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2002. – **643**. – P. 161 – 169.
15. Iijima K., Itoh T., Shibata S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1985. – P. 2555 – 2559.
16. Iijima K., Ohkawa J.I., Shibata S. // J. Mol. Struct. – 1987. – **158**. – P. 315 – 322.
17. Kovtun D.M., Kochikov I.V., Bazhanova Z.G. et al. // XX-st Austin Symp. Molec. Struct. Univ. Texas, Austin, USA, March 4 – 7. – 2006. – Abstracts. – P. 89.
18. Edwards D.A., Richards R. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1973. – P. 2463.
19. Kubo A., Ikeda R., Sampedra J.A. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1985. – **58**. – P. 2947 – 2950.
20. Mounts R.D., Ogura T., Fernando Q. // Inorg. Chem. – 1974. – **13**. – P. 802.
21. Tarasov Yu.I., Kochikov I.V., Vogt N. et al. // J. Mol. Struct. – 2007, in press.
22. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**, № 11. – P. 1347 – 1363.
23. Granovsky A.A., PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gameess/index.html>.
24. Bergner A., Dolg M., Kuechle W. et al. // Molec. Phys. – 1993. – **80**. – P. 1431 – 1441.
25. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Canad. J. Chem. – 1992. – **70**. – P. 612 – 630.
26. Zhurko G.A. ChemCraft tool for treatment of the chemical data // www.chemcraftprog.com.
27. Badenhoop J.K., Weinhold F. // Int. J. Quant. Chem. – 1999. – **72**. – P. 269 – 280.
28. Goodman L., Pophristic V., Weinhold F. // Acc. Chem. Res. – 1999. – **32**. – P. 983 – 993.
29. Молекулярные постоянные неорганических соединений: Справочник / К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бобкова и др. – Л.: Химия, 1979.