

УДК 539.194

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОЛИГОМЕРОВ
АЦЕТАТА И ТРИФТОРАЦЕТАТА Cu(I)**© 2008 З.Г. Бажанова¹, Ю.И. Тарасов^{2*}, Д.М. Ковтун², А.И. Болталин², Б.К. Новосадов²,
И.В. Кочкин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИВЦ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Статья поступила 14 января 2008 г.

Представлены результаты квантово-химических расчетов равновесных структур олигомеров $[(CX_3COOCu)_2]_3$, $[(CX_3COOCu)_2]_2$ и $(CX_3COOCu)_2$, где X = H, F, методом B3LYP с корреляционно-согласованным базисом cc-pVTZ для атомов C, O, F с привлечением базиса и релятивистского эффективного потенциала остова Stuttgart 1997 RSC для атомов Cu(I). Проведено изучение различий в структурах свободного димера и димерных единиц в олигомерах. В качестве модели фрагмента кристаллической фазы выбрана структура гексамера. Получено хорошее согласие разностей геометрических параметров исследованных структур в рядах "газовая фаза—кристалл" и "ацетат—трифторацетат" между экспериментальными данными и рассчитанными значениями. Результаты расчетов позволяют объяснить увеличение длины связи Cu(I)—Cu(I) в кристаллическом ацетате серебра по сравнению с газовой фазой влиянием соседних димерных единиц полимерной ленты, а увеличение длины связи Cu(I)—Cu(I) в газообразном трифторацетате по сравнению с ацетатом — акцепторным влиянием атомов фтора.

Ключевые слова: ацетат меди(I), трифторацетат меди(I), квантово-химические расчеты, олигомеры, структура.

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилатные комплексы переходных металлов, обладая многообразием строения и широким спектром физико-химических свойств, представляют значительный практический и теоретический интерес для специалистов различных областей науки и техники [1—5]. Однако использование данного класса соединений из-за недостаточно изученных физико-химических характеристик в настоящее время ограничено. Исследование этих соединений затруднено в виду их слабой устойчивости и, зачастую, сложности синтеза. Большинство известных в настоящее время методов синтеза трифторацетатов позволяют получить лишь аморфные фазы, или, как правило, смесь веществ, интерпретация состава которых весьма затруднена (например, смесь кристаллогидратов).

Становится очевидной необходимость разрабатывать предпосылки к методу "химического конструирования", формируя каждое соединение совокупностью заданных структурных фрагментов, для чего важно найти подходы к синтезу комплексов, чтобы металлоостов обладал необходимыми геометрическими и электронными характеристиками для проявления заданных свойств. Эти результаты позволят вести направленный синтез новых соединений как заданного состава, так и заданного строения. В этой связи остается актуальным выявление закономерностей структура—свойства этого класса соединений с использованием комбинирования экспе-

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

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и вычисленные в приближении B3LYP/Stuttgart 1997 RSC(Cu)+cc-pVTZ(C,O,F) расстояния (в Å) и порядки связи Cu(I)—Cu(I) в различных олигомерах Cu(I)

Соединение	Расстояние и порядок связи Cu(I)—Cu(I)											
	Эксперимент ^а			Расчет								
	ГЭ	РСА		Димер		Тетрамер		Гексамер				
Ацетат Cu(I)	2,491(3) ^б	2,544(4) ^г	2,556(2) ^д	2,52	0,28	2,57	0,27	2,56 ^е	0,27			
						2,57	0,27	2,57	0,27			
		3,24 ^г						2,59 ^ж	0,30			
								3,27		3,29 ^з		3,29
Трифторацетат Cu(I)	2,566(18) ^б	—		2,57	0,28	2,62	0,27	2,62 ^е	0,27			
						2,62	0,27	2,62				
						3,37					2,65 ^ж	0,29
											3,38 ^з	

^а Литературные данные.

^б r_g [7].

^в r_g [11].

^г r_s [8].

^д r_s [9].

^е Данные для крайних димерных единиц гексамера.

^ж Данные для центральной димерной единицы гексамера.

^з Данные для междимерного расстояния.

риментальных данных с квантово-химическими расчетами и построение на основе этих результатов структурно-динамических моделей для разных фаз. Сравнительный анализ структурных параметров, полученных для газовой и твердой фаз, может дать возможность их априорной оценки, а также позволяет оценить влияние их различий на физико-химические свойства соединений.

Для сопоставления результатов квантово-химических расчетов существенно важным является, выполнены ли они в рамках сопоставимых приближений. Особенно это актуально при сопоставлении расчетов структур в разных агрегатных состояниях.

Настоящая работа посвящена изучению и попытке объяснения различий в структурах свободного димера и димерных единиц в олигомерах ацетата и трифторацетата меди(I), причем структура гексамера выбрана в качестве модели кристаллической фазы, учитывающей основные характерные взаимодействия. Забегая вперед, отметим, что получено хорошее согласие разностей геометрических параметров исследованных структур в рядах "газовая фаза—кристалл" и "ацетат—трифторацетат" между экспериментальными данными и рассчитанными значениями, что косвенно свидетельствует в пользу выбранной модели.

Масс-спектрометрическое изучение ацетата Cu(I) показывает, что пары в основном состоят из димеров [6], но авторы отмечают относительно незначительное содержание тримера и тетрамера. При исследовании методом ГЭ [7] возможное присутствие тримера или тетрамера не оказало влияния на дифракционную картину. Авторы на основе модели димера в виде плоского восьмиатомного кольца определили структуру ацетата Cu(I) в газовой фазе. Димер имеет плоское строение с геометрическими параметрами, приведенными в табл. 1 и 2.

В кристаллической фазе [8, 9] ацетат Cu(I) имеет плоскую полимерную структуру, которая образована бесконечной цепочкой димеров с геометрическими параметрами, приведенными

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и вычисленные в приближении B3LYP/Stuttgart 1997 RSC(Cu)+cc-pVTZ(C,O,F) расстояния (в Å) и порядки связи Cu(I)—O в различных олигомерах Cu(I)

Соединение	Расстояние и порядок связи Cu(I)—O										
	Эксперимент ^а			Расчет							
	ГЭ	РСА		Мономер		Димер		Тетрамер		Гексамер	
Ацетат Cu(I)	1,868 (2) ^б	1,89(2) ^г	1,933 (6) ^д	2,07	0,53	1,88	0,58	1,96	0,43	1,96 ^е	0,44
		1,90(2)	1,917 (6)	2,07	0,53	1,88	0,58	1,91	0,56	1,91	0,56
			1,920 (7)					1,88	0,57	1,88	0,57
			1,888 (7)					1,88	0,55	1,88	0,55
										1,94 ^ж	0,44
										1,91	0,54
										1,94	0,44
		2,31(2)	2,306 (7)					2,29	0,16	2,30 ^з	0,16
			2,313 (6)					2,30	0,15	2,37	0,13
Трифторацетат Cu(I)	1,874(2) ^в	—		2,11	0,48	1,89	0,56	1,96	0,42	1,96 ^е	0,43
				2,08	0,51	1,89	0,56	1,91	0,55	1,91	0,55
								1,88	0,56	1,88	0,56
								1,89	0,53	1,89	0,53
										1,94 ^ж	0,44
										1,91	0,53
										1,94	0,44
								2,39	0,12	2,39 ^з	0,12
								2,39	0,12	2,45	0,10

См. сноски к табл. 1.

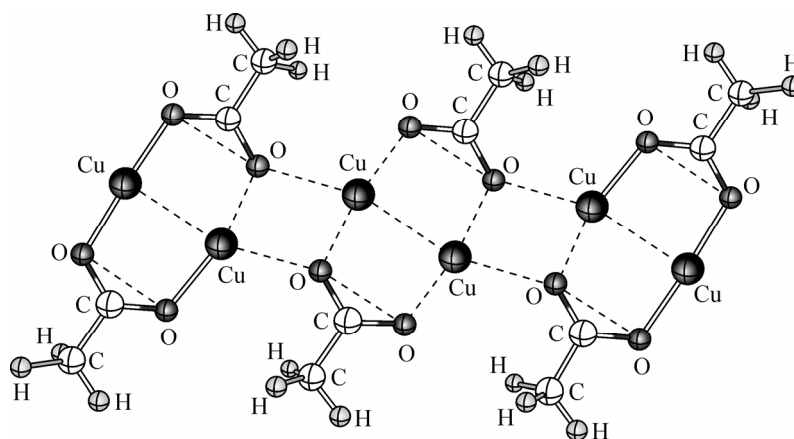
в табл. 1 и 2. Как установлено, атомы соседних полимерных лент не связаны между собой [9]. Таким образом, можно предположить, что проведенный нами расчет строения гексамера $[(\text{CH}_3\text{COOCu})_2]_3$ для моделирования полимерной ленты может служить адекватной моделью для сопоставления геометрических параметров кристаллической структуры и молекул газовой фазы.

Масс-спектрометрические исследования трифторацетата меди(I) [10] показывают, что он, как и ацетат Cu(I), в газовой фазе является димером. В работе [11] методом ГЭ изучена молекулярная структура трифторацетата Cu(I). Показано, что модель молекулы в виде димера с плоским восьмиатомным кольцом хорошо согласуется с данными по рассеянию. Другие модели в данной работе не проверяли. Геометрические параметры приведены в табл. 1 и 2. Кристаллическая структура трифторацетата Cu(I) не изучена.

МЕТОДЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты гексамеров $[(\text{CH}_3\text{COOCu})_2]_3$ и $[(\text{CF}_3\text{COOCu})_2]_3$, тетрамеров $[(\text{CH}_3\text{COOCu})_2]_2$ и $[(\text{CF}_3\text{COOCu})_2]_2$, димеров $(\text{CH}_3\text{COOCu})_2$ и $(\text{CH}_2\text{FCOOCu})_2$, а также мономеров CH_3COOCu и CF_3COOCu выполнены с использованием пакетов GAMESS-US [12] и параллельной версии PC GAMESS [13] на вычислительных кластерах НИВЦ МГУ. Полную оптимизацию геометрических параметров проводили методом B3LYP в базе cc-pVTZ для атомов C, O, F, а для атомов Cu были использованы псевдопотенциал и базис Stuttgart 1997 RSC

Гексамер ацетата меди(I)



[14] (в дальнейшем эти расчеты будем сокращенно обозначать как B3LYP). Рассмотрена плоская структура димера [7, 11], а в олигомерах димерные единицы выстраивали параллельно друг к другу с небольшим смещением, под некоторым углом по отношению к оси полимерной ленты [9] (см. рисунок). При интерпретации результатов расчета была использована программа ChemCraft [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Геометрические параметры. Заметим, что само по себе сравнение абсолютных значений экспериментальных и рассчитанных величин было бы не вполне правомерно в силу различного физического смысла этих параметров (r_e — геометрия в теоретических расчетах, r_g — в газовой электронографии, r_s — в PCA). Однако на разностях параметров одного типа различные динамические эффекты должны сказываться в гораздо меньшей степени.

Разница вычисленных расстояний Cu(I)—Cu(I) для димера (2,52 Å) и гексамера (2,59 Å) ацетата Cu(I) составляет 0,07 Å. Это значение почти в точности совпадает с различием структурных параметров кристаллической фазы и свободных молекул в газовой фазе (2,491 [7] и 2,556 Å [9] соответственно; $\Delta = 0,065$ Å). Увеличение значения этого параметра в кристалле может быть объяснено именно влиянием соседних димерных фрагментов, из которых строится полимерная лента. При этом в гексамере мы рассматриваем расстояние Cu(I)—Cu(I) для центральной димерной единицы, испытывающей влияние двух соседних ("крайних") димерных единиц, и которая может служить моделью структурной единицы полимерных лент.

Такое же увеличение этого расстояния показывают и результаты расчета димера и гексамера трифторацетата Cu(I) (2,57 и 2,65 Å, $\Delta = 0,08$ Å), что может служить предсказанием структурных изменений при переходе от газовой фазы к кристаллической. Расстояния Cu(I)—Cu(I) в тетрамерах и в крайних димерных единицах гексамеров ацетата и трифторацетата Cu(I) практически неизменны (см. табл. 1).

Расчеты димера ацетата и трифторацетата Cu(I) (2,52 и 2,57 Å, $\Delta = 0,05$ Å) с определенной погрешностью воспроизводят различие расстояния Cu(I)—Cu(I), полученное в эксперименте ГЭ (2,491 [7] и 2,566 Å [11], $\Delta = 0,075$ Å), что, видимо, связано с проявлением выраженного акцепторного влияния атомов F. При замене атомов H на атомы F в тетрамерах и гексамерах также происходит увеличение расстояния Cu(I)—Cu(I) (см. табл. 1). Можно высказать предположение, что расстояние Cu(I)—Cu(I) для димерной единицы гексамера трифторацетата Cu(I) в твердой фазе должно получиться больше, чем 2,556 Å, и может быть равно примерно 2,63 Å.

Сравнение экспериментальных и вычисленных расстояний Cu(I)—O (см. табл. 2) показывает, что расчет димера и гексамера ацетата Cu(I) (1,88 Å в димере и среднее значение расстояния 1,93 Å в гексамере) воспроизводит увеличение всех рассчитанных расстояний Cu(I)—O в кристаллической фазе (среднее расстояние 1,915 Å [9]) по сравнению с газовой фазой (1,868 Å [7]). Это может быть объяснено влиянием соседних димерных фрагментов, из которых строится полимерная лента. При этом в гексамере, как и ранее, мы рассматриваем расстояние

Cu(I)—O для центральной димерной единицы, испытывающей влияние соседних димерных единиц. Такое же увеличение этого расстояния при переходе от газовой фазы к кристаллической фазе показывают и результаты расчета димера и гексамера трифторацетата Cu(I) (1,89 Å в димере и среднее значение расстояния 1,93 Å в гексамере).

В центральной димерной единице присутствуют два вида связей Cu(I)—O. Атомы кислорода, образующие эти связи со "своими" атомами меди, либо участвуют, либо не участвуют во взаимодействии с атомами меди соседнего димера при образовании гексамера. Длины связей первого вида больше длин связей второго вида, причем длины связей каждого вида практически одинаковы между собой в центральной димерной единице гексамера ацетата и трифторацетата Cu(I). Расстояния Cu(I)—O в тетрамерах и в крайних димерных единицах гексамеров ацетата и трифторацетата Cu(I) также близки.

Сопоставим теперь эти параметры в ряду ацетат—трифторацетат.

В димерах ацетата и трифторацетата Cu(I) расстояния Cu(I)—O практически одинаковы. Почти совпадают между собой эти расстояния также и в гексамерах обоих соединений. Однако расстояния Cu(I)—Cu(I) в обоих соединениях, напротив, отличаются. В димере трифторацетата это расстояние на 0,05 Å больше, чем в димере ацетата, а в гексамере трифторацетата — на 0,06 Å больше, чем в гексамере ацетата.

Акцепторное влияние атомов F сказывается в основном на расстояниях Cu(I)—Cu(I) и на расстояниях C—C, которые также увеличиваются (в ацетате рассчитанная длина связи C—C равна 1,51 Å, в трифторацетате — 1,55 Å, причем в каждом соединении расстояния в димере и гексамере попарно почти одинаковы). По данным газовой электронографии, экспериментальная длина связи C—C в димере ацетата равна 1,506(3) Å [7], в димере трифторацетата — 1,542(5) Å [11]. По данным РСА [9] в полимерной ленте ацетата расстояния C—C неэквивалентны и равны 1,52(1) и 1,54(1) Å, а по данным [8] — эквивалентны и равны 1,47(3). Рассчитанные длины связей C—O и порядки (указаны в скобках) равны в димере ацетата 1,27 Å (1,43), а в димере трифторацетата 1,26 Å (1,47), что согласуется с различиями в электронографических данных для этих длин связей 1,270(2) [7] и 1,253(4) Å [11] соответственно. При переходе к центральной димерной единице гексамера связи C—O в одной и той же карбоксилатной группе становятся неравнозначными: в ацетате они равны 1,28 (1,40) и 1,26 Å (1,50), а в трифторацетате — 1,26 (1,43) и 1,24 Å (1,55). Таким образом, тенденция к уменьшению этого расстояния, по-видимому, объясняемая акцепторным влиянием атомов фтора, сохраняется. Соответствующие экспериментальные данные метода РСА для значений длин связей C—O в димерной единице полимерной ленты ацетата Cu(I) составляют 1,27(3) и 1,26(3) Å [8], а в работе [9] — 1,25(1), 1,26 и 1,24, 1,26 Å.

Согласно нашему расчету длины связей C—H и C—F (в димере и центральной димерной единице гексамера ацетата их средние по трем связям значения равны 1,09 Å, а трифторацетата — 1,34 Å) также достаточно близки к имеющимся экспериментальным значениям: в димере ацетата длина связи C—H равна 1,145 Å [7], а в димере трифторацетата длина связи C—F равна 1,333(3) Å [11].

При объединении димерных единиц в полимерные ленты образуется связывающий четырехугольник из двух связей Cu(I)—O, принадлежащих соседним димерным единицам, и двух междимерных связей Cu(I)—O. Длины междимерных связей Cu(I)—O в гексамере ацетата Cu(I), согласно данным метода РСА [9], равны 2,306 и 2,313 Å. Последние значительно превосходят экспериментальные длины связей Cu(I)—O внутри димерных единиц (среднее значение расстояния равно 1,915 Å [9]). Согласно расчету, междимерные расстояния Cu(I)—O в гексамере ацетата Cu(I) (2,30 и 2,37 Å) тоже больше по сравнению с длинами связей Cu(I)—O внутри центральной димерной единицы (см. табл. 2, среднее значение расстояния 1,93 Å).

Заметим, что существенное различие в наших расчетных значениях (2,30 и 2,37 Å), видимо, объясняется тем, что один из взаимодействующих димеров является "крайним" и имеет структурные отличия от "внутренних" димеров полимерной ленты. В предпринятых нами дополнительных расчетах октамера (полимерная лента из четырех димеров) эти расстояния практически

Т а б л и ц а 3

Экспериментальные и вычисленные в приближении B3LYP/Stuttgart 1997 RSC(Cu)+cc-pVTZ(C,O,F) углы (град.) в димерах и центральной димерной единице гексамеров Cu(I)

Соединение	Углы OCu(I)O и OCO							
	Эксперимент ^а				Расчет			
	ГЭ		РСА		Димер		Гексамер ^с	
	OCu(I)O	OCO	OCu(I)O	OCO	OCu(I)O	OCO	OCu(I)O	OCO
Ацетат Cu(I)	172,5(1) ^б	125,9(2) ^б	169,5 ^г	120 ^г	172,0	125,9	169,7	124,5
Трифторацетат Cu(I)	170,3(6) ^в	128,7(9) ^в	—	—	170,6	129,1	168,3	128,0

См. сноски к табл. 1.

одинаковы и равны 2,37 Å. Различие в длинах междимерных связей в одном и том же связывающем четырехугольнике (2,306 и 2,313 Å), полученное методом РСА [9], кажется не вполне объяснимым; в работе [8] о подобном различии не сообщается.

В гексамере трифторацетата обсуждаемые расстояния увеличиваются до 2,39 и 2,45 Å соответственно. Это увеличение можно объяснить стерическими препятствиями сближению димеров со стороны групп CF₃.

Оцененные нами величины углов OCu(I)O и OCO также дают достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными (табл. 3). При переходе от димера к центральной димерной единице величины углов OCu(I)O и OCO уменьшаются. Расчет B3LYP гексамера ацетата и трифторацетата Cu(I) показывает, что среднее значение углов вокруг атомов Cu(I) в центральной димерной единице составляет примерно 90°. Этот результат согласуется с данными метода РСА [9] для ацетата Cu(I), в котором найдено незначительное отклонение этих углов от 90°.

Таким образом, сопоставление экспериментальных и рассчитанных данных показывает довольно хорошее согласие геометрических параметров рассмотренных соединений и, соответственно, воспроизведение тенденций их изменения.

Координационное число атома Cu(I) и порядки связей. Координация атома Cu(I) изменяется при переходе от газовой фазы (димер) к кристаллической (полимер). В кристаллической фазе координационное число атома Cu(I) равно 4 [9] за счет того, что он участвует в образовании внутри димера двух связей Cu(I)—O и одной связи Cu(I)—Cu(I), а также дополнительной междимерной связи Cu(I)—O. Исходя из малого значения силовой постоянной растяжения Cu(I)—Cu(I) и большого значения амплитуды колебаний для этого терма, авторы [7] пришли к выводу, что в газовой фазе между атомами Cu(I) существует слабая связь и объяснили уменьшенное значение межатомного расстояния Cu(I)—Cu(I) в димере ацетата Cu(I) по сравнению с кристаллической фазой меньшим числом лигандных атомов.

Согласно расчету, порядки связей (см. табл. 1, 2) в окружении атома меди в димере ацетата Cu(I) равны 0,28 для связи Cu(I)—Cu(I) и 0,58 для связей Cu(I)—O. В гексамере ацетата Cu(I), кроме аналогичных порядков связей для центрального димера (0,30 для связи Cu(I)—Cu(I), 0,44 и 0,54 для связей Cu(I)—O), расчет показывает наличие междимерных связей Cu(I)—O, порядки которых равны 0,16 и 0,13, что меньше по величине, чем все вышеупомянутые. Надо отметить, что при переходе от димера к крайней димерной единице гексамера ацетата Cu(I) порядок связи Cu(I)—Cu(I) чуть меньше (0,28 и 0,27) в соответствии с увеличением длины этой связи (2,52 и 2,57 Å), тогда как при переходе от димера к центральной димерной единице гексамера, несмотря на увеличение длины связи Cu(I)—Cu(I) (2,52 и 2,59 Å), порядок этой связи несколько увеличивается (0,28 и 0,30). По-видимому, это связано с изменением координационных чисел двух атомов Cu(I), входящих в состав центральной димерной единицы гексамера (а не одного атома Cu(I), как в крайней димерной единице), и, как следствие, приводит к изменению всех

геометрических параметров димерных единиц полимерной ленты по сравнению со свободным димером.

Авторы работы [11] на основе сравнения ковалентных радиусов полагают, что атомы Cu(I) в димере трифторацетата Cu(I) могут быть и не связаны между собой, и что координационное число атомов Cu(I) равно двум. Однако, согласно нашему расчету, значения порядков связей между атомами Cu(I) в димерах ацетата и трифторацетата Cu(I) практически одинаковы (см. табл. 1). Порядок величин экспериментальной и вычисленной разности между длинами связей Cu(I)—Cu(I) в димерах ацетата и трифторацетата Cu(I) не имеет очень резких отличий (0,075 и 0,051 Å). Увеличение длины связи Cu(I)—Cu(I) при переходе от димера ацетата к димеру трифторацетата (2,52 и 2,57 Å соответственно) согласуется с уменьшением порядка этой связи. На основе полученных результатов расчета можно сделать предположение, что в димере трифторацетата Cu(I), как и в димере ацетата Cu(I), между атомами Cu(I) все же существует слабое связывание.

Надо отметить, что расчет B3LYP во всех рассмотренных соединениях показывает наличие порядков связей между атомами O внутри восьмичленных циклов, которые равны в димерах ацетата и трифторацетата Cu(I) 0,08 и 0,11 и чуть меньше в центральных димерных единицах гексамеров ацетата и трифторацетата Cu(I) 0,07 и 0,10. Ранее при изучении димера трифторацетата Ag(I) [16] нами было отмечено, что плоскую структуру восьмичленных циклов можно объяснить существованием многоцентровых связей, предсказываемых расчетами. По-видимому, это характерно и для восьмичленных циклов, содержащих атомы Cu(I). Можно также предположить, что наличие в этих восьмичленных циклах многоцентровых связей содействует делокализации электронной плотности с внутренней области димерных единиц в междимерную область, т.е. является одним из факторов, приводящих к образованию полимерных лент.

Расчитанные междимерные расстояния Cu(I)...Cu(I) в гексамерах ацетата и трифторацетата Cu(I) значительно больше (3,29 и 3,38 Å), чем внутридимерные расстояния Cu(I)—Cu(I) (см. табл. 1), что также согласуется с данными метода PCA для ацетата Cu(I) (2,556 и 3,24 Å [8, 9]). Величина порядка связи для междимерной длины связи Cu(I)...Cu(I) в гексамере трифторацетата Cu(I) меньше порога, равного 0,05, а в гексамере ацетата Cu(I) имеет значение, равное -0,06, что свидетельствует об отсутствии связывания между атомами Cu(I) соседних димерных единиц.

Распределение зарядов на атомах по Малликену. Согласно расчету в приближении B3LYP в мономере, димере, тетрамере и гексамере, акцепторное влияние атомов фтора приводит к более положительно заряженным атомам Cu(I) и к менее отрицательно заряженным атомам O (табл. 4).

Как в ацетате, так и в трифторацетате Cu(I) распределение заряда в центральной димерной единице гексамера остается симметричным, как и в димере. В центральных димерных единицах положительные заряды на атомах Cu(I) и отрицательные заряды на атомах O, входящих в состав связывающего четырехугольника, больше, чем заряды на атомах Cu(I) и O в димерах (см. табл. 4). В гексамерах полярный характер внутридимерных связей, образованных данными атомами, возрастает в соответствии с уменьшением их порядков связей (см. табл. 2). Изменение отрицательного заряда на втором атоме O триады O—Cu(I)—O в центральной димерной единице невелико, этот атом напрямую не вовлечен в образование междимерной связи.

При сравнении зарядов на атомах Cu(I) и O в тетрамере ацетата по сравнению с димером ацетата мы видим, что в связующем четырехугольнике отрицательные заряды на атомах O увеличиваются на величину 0,04e, а положительные заряды на атомах Cu(I) близки, тогда как положительные заряды на внешних атомах Cu(I) увеличиваются также на 0,04e. Изменение зарядов на остальных атомах меньше.

Надо отметить, что при сравнении зарядового распределения в димере и центральной димерной единице гексамера расчет не дает значительных различий, за исключением зарядов на атомах Cu(I) и O, входящих в связывающий четырехугольник (выделено жирным шрифтом в табл. 4). Положительный и отрицательный заряды на атомах Cu(I) и O, которые участвуют

Т а б л и ц а 4

Вычисленные в приближении B3LYP/Stuttgart 1997 RSC(Cu)+cc-pVTZ(C,O,F) заряды (по Малликену) на атомах восьмичленного цикла Cu(I), O, C и суммарный заряд на CF₃-группах ($q \times 10^{-2}$, e) в различных олигомерах Cu(I)

Соединение	Заряд																	
	Cu(I)				O				C			CF ₃						
	Мономер	Димер	Тетрамер	Гексамер	Мономер	Димер	Тетрамер	Гексамер	Димер	Тетрамер	Гексамер	Димер	Тетрамер	Гексамер				
Ацетат Cu(I)	30	23	27 ^a	28 ^a	-42	-41	-40 ^a	-41 ^a	53	53 ^a	52 ^a	7	6 ^a	6 ^a				
		23	24	23		-42	-42	-42		53	53		53	7	8	8		
								-42		-42								
								-46		-45								
						28 ^b				-46 ^b					53 ^b			8 ^b
						28				-41					53			8
Трифторацетат Cu(I)	36	27	28 ^a	29 ^a	-40	-38	-37 ^a	-37 ^a	39	40 ^a	41 ^a	10	10 ^a	10 ^a				
		27	28	26		-38	-39	-40		39	41		40	10	11	11		
								-37		-37								
								-44		-44								
						30 ^b				-45 ^b					41 ^b			12 ^b
						30				-37					41			12

^a Данные для крайних димерных единиц гексамера.

^b Данные для центральной димерной единицы гексамера.

в образовании междимерных связей, но принадлежащих крайней димерной единице, меньше, чем в принадлежащих центральной димерной единице. А положительный заряд на внешнем атоме Cu(I), который также принадлежит крайней димерной единице, практически равен положительному заряду на атомах Cu(I) в центральной димерной единице.

По-видимому, в результате такого перераспределения электронной плотности происходит стабилизация системы с образованием полимерной ленты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе предпринята попытка теоретического объяснения структурных различий в газообразных ацетате и трифторацетате меди(I), а также в кристаллическом ацетате меди(I). В качестве модели кристаллической фазы выбраны олигомеры в виде плоских полимерных лент, состоящих из димеров. Результаты работ по изучению карбоксилатов методом РСА позволили заключить, что именно такой вид олигомеризации позволяет описать наиболее важные взаимодействия в кристаллах ацетатов меди(I).

Существенно, что расчеты димеров (газовая фаза) и олигомеров (модель кристаллической фазы) выполнены одним и тем же методом (B3LYP) и с привлечением одних и тех же наборов базисных функций и псевдопотенциалов.

Полученные результаты расчетов в основном не только качественно, но и количественно воспроизводят различия в наблюдаемых структурных параметрах, что может свидетельствовать в пользу выбранной модели.

Разумеется, более тщательный учет корреляции и релятивистских эффектов при расчете данных соединений, расширение набора базисных функций, а также учет взаимодействия соседних полимерных лент сможет дать более точное описание электронных и геометрических параметров кристаллической фазы, что могло бы составить предмет дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-01104-а и 05-03-33038-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Порай-Кошиц М.А.* Итоги науки и техники. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1981. – **15**. – С. 3 – 129.
2. *Карпова Е.В., Boltalin A.I., Zakharov M.A. et al.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1998. – **624**. – С. 741 – 744.
3. *Карпова А.И., Болталин Е.В., Корнев Ю.М.* // *Журн. неорган. химии.* – 1998. – **43**, № 5. – С. 796 – 799.
4. *Карпова Е.В., Болталин А.И., Корнев Ю.М., Троянов С.И.* // *Координац. химия.* – 1999. – **25**, № 1. – С. 70 – 73.
5. *Болталин А.И., Касьянов С.А., Карпова Е.В., Троянов С.И.* // *Там же.* – 2004. – **30**, № 10. – С. 736 – 741.
6. *Edwards D.A., Richards R.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1973. – P. 2463.
7. *Iijima K., Itoh T., Shibata S.* // *Ibid.* – 1985. – P. 2555 – 2559.
8. *Drew M.G.B., Edwards D.A., Richards R.* // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1973. – P. 124 – 125.
9. *Mounst R.D., Ogura T., Fernando Q.* // *Inorg. Chem.* – 1974. – **13**. – P. 802 – 805.
10. *Edwards D.A., Richards R.* // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* – 1972. – **8**. – P. 783.
11. *Iijima K., Ohkawa J.I., Shibata S.* // *J. Mol. Struct.* – 1987. – **158**. – P. 315 – 322.
12. *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**, N 11. – P. 1347 – 1363.
13. *Granovsky A.A.* PC GAMESS version 7.0, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
14. *Bergner A., Dolg M., Kuechle W. et al.* // *Mol. Phys.* – 1993. – **80**. – P. 1431 – 1441.
15. *Zhurko G.A.* ChemCraft tool for treatment of the chemical data // www.chemcraftprog.com
16. *Тарасов Ю.И., Бажанова З.Г., Ковтун Д.М. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2008. – **49**, № 2. – С. 221 – 229.