

УДК 539.194

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФТОРИРОВАННЫХ
МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ АЦЕТАТОВ СЕРЕБРА(I)**© 2010 З.Г. Бажанова¹, Ю.И. Тарасов^{2*}, Д.М. Ковтун², А.И. Болталин², Б.К. Новосадов³,
И.В. Кочиков¹¹НИИЦ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Статья поступила 13 мая 2009 г.

Представлены результаты квантово-химических расчетов равновесной структуры, сечений поверхности потенциальной энергии вдоль нежестких степеней свободы димеров $(CF_3COOAg)_2$, $(CHF_2COOAg)_2$, $(CH_2FCOOAg)_2$, $(CH_3COOAg)_2$ и соответствующих мономеров 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 Ag. Показано, что восьмичленный цикл во всех димерах представляет собой довольно жесткий плоский фрагмент, что в димерах между атомами Ag возможно связывание с порядком связи, равным примерно 0,2. Практически свободное вращение ациклических групп вокруг связи C—C в димерах $(CH_3COOAg)_2$ и $(CF_3COOAg)_2$ трансформируется к заторможенному вращению в димере $(CHF_2COOAg)_2$ и далее к существованию в димере $(CH_2FCOOAg)_2$ *син*- и *анти*-структур, которые разделены высоким барьером вращения. В мономерах соотношение барьеров внутреннего вращения аналогичное. Установлено, что с увеличением в димерах числа замещений атомов водорода атомами фтора в ряду ацетат—трифторацетат происходит увеличение длины связи Ag—Ag (2,79, 2,81, 2,83, 2,84 Å) с одновременным уменьшением жесткости цикла.

Ключевые слова: ацетаты серебра, квантово-химические расчеты, сканирование поверхности потенциальной энергии.

ВВЕДЕНИЕ

Карбоксилаты переходных металлов представляют значительный интерес для широкого круга исследователей как с теоретической, так и с практической точки зрения. Так, во многих би-, три- и тетраядерных комплексах расстояние M—M достаточно мало, и осуществляется взаимодействие M—M, благодаря чему такие соединения проявляют уникальные магнитные и каталитические свойства.

Обладая способностью к сублимации, карбоксилаты переходных металлов находят применение в качестве прекурсоров для получения покрытий и тонких пленок методом MOCVD. Значительный интерес представляют, в частности, ацетат серебра(I) и его фторпроизводные.

Исследование термического разложения ацетата серебра в инертной атмосфере (термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия, РФА, электронная микроскопия) выполнено в работе [1]. Термогравиметрическое исследование показало, что разложение ацетата происходит в температурном диапазоне от 443 до 553 К и что 30%-я потеря массы соответствует образованию металлического серебра. Методом дифференциаль-

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

ной сканирующей калориметрии подтверждено, что процесс разложения, наиболее активный в диапазоне 533—559 К, многостадийный, однако РФА детектирует металлическое серебро уже через 15 мин нагрева при температуре 453 К. В масс-спектрах, полученных в температурном диапазоне от 283 до 613 К, наблюдались в основном продукты разложения ацетата серебра и лишь небольшое количество радикалов, содержащих атомы серебра. Однако в более ранних исследованиях [2, 3] утверждается, что ацетат серебра является достаточно летучим соединением (в [2] указано, что масс-спектры исследованных в этой работе соединений достигали достаточной для прецизионных измерений интенсивности в температурном диапазоне 443—523 К), и его масс-спектры однозначно свидетельствуют о том, что газовая фаза состоит из димеров.

Термическая устойчивость и возможность сублимации фторзамещенных ацетатов серебра(I) изучена в серии работ [4—7]. В работе [4] исследование состава насыщенного пара над трифторацетатом серебра выполнено в температурном интервале 420—505 К. Установлено, что при 500 К насыщенный пар состоит на 86 % из димера и на 14 % из мономера. Методом ДТА установлено, что при атмосферном давлении трифторацетат плавится при 513 К, а разлагается при 583 К.

В работе [7] эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения установлено, что процесс испарения дифторацетата серебра из гидрата начинается при 521 К и что при дальнейшем повышении температуры интенсивность ионных токов уменьшается вплоть до полного исчезновения, что свидетельствует о протекании параллельного процесса — реакции разложения дифторацетата серебра. В этой же работе указано, что дифторацетат серебра в атмосфере азота и атмосферном давлении плавится при 488 К, и в интервале температур 493—548 К он разлагается до металлического серебра. Отмечено, что восстановление до металлического серебра характерно для карбоксилатов, в которых атомы водорода углеродного радикала не замещены [7].

Согласно результатам масс-спектрометрического исследования, выполненного в работе [5], монофторацетат серебра не сублимирует — при 523 К начинается процесс разложения. В масс-спектрах присутствуют лишь те фрагменты, которые не содержат атомов Ag, а методом РФА установлено, что твердым остатком является металлическое серебро.

В работе [5] также сделан вывод о том, что термическая устойчивость галогензамещенных ацетатов возрастает при увеличении степени замещения атомов H в метильном радикале. Различны также и продукты разложения.

Причина таких различий термодинамических свойств рассматриваемых соединений, возможно, кроется в особенностях структуры как кристаллической фазы, так и изолированных молекул. Поиск корреляций между строением и свойствами вещества является одной из важнейших задач структурной химии. В данной работе, продолжающей серию наших исследований ацетатов переходных металлов [8—11] методами квантовой химии, рассмотрены особенности строения мономеров и димеров указанных выше соединений. Данных, свидетельствующих о более высокой степени олигомеризации в газовой фазе, в масс-спектрометрических исследованиях [2, 4] не приводится. Авторы работы [3], исследовавшие масс-спектры 24 карбоксилатов серебра, отмечают, что наряду с димерами в нескольких случаях обнаруживаются следы высших олигомерных форм.

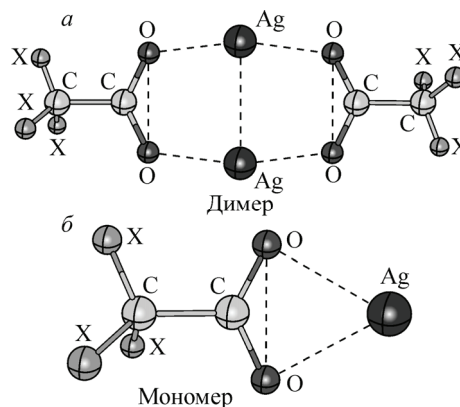
Ранее для ацетата серебра были проведены структурные исследования методом РСА и квантово-химические расчеты [12]. Для фторацетата серебра имеются структурные данные метода РСА [5, 6], для гидрата дифторацетата — данные по кристаллической структуре (РСА) [6, 7], для трифторацетата — структурные данные метода РСА [5, 6], электронографического эксперимента [8], а также результаты квантово-химических расчетов [5, 8—10, 13].

Ранее нами в работе [10] были представлены результаты квантово-химических расчетов методом ВЗLYP равновесной структуры, сечений поверхности потенциальной энергии вдоль нежестких координат смещений атомов димера трифторацетата серебра(I). Было показано, что восьмичленный цикл представляет собой довольно жесткий плоский фрагмент (рис. 1) и между ядрами серебра возможно связывание порядка 0,2, и что практически свободное внутреннее

Рис. 1. Димер ацетатов серебра, где X = H или F

вращение CF₃-групп все же оказывает некоторое влияние на значения геометрических параметров цикла.

Настоящая работа является развитием работы [9] и посвящена сравнительному квантово-химическому анализу устойчивости, строения и внутримолекулярной динамики димеров и мономеров ацетата серебра(I), а также три-, ди- и монофторацетатов серебра(I) посредством расчетов сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль нежестких координат смещений атомов. Подробное исследование ППЭ позволяет рассматривать модели внутримолекулярной динамики, которые необходимы для современных экспериментальных исследований полужестких молекул.



МЕТОДЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты димеров три-, ди- и монофторацетата серебра(I) (CF₃COOAg)₂, (CHF₂COOAg)₂ и (CH₂FCOOAg)₂, ацетата Ag(I) (CH₃COOAg)₂, а также соответствующих им мономеров выполнены с использованием пакета параллельной версии PC GAMESS [14, 15] на вычислительных кластерах НИВЦ МГУ. Полную оптимизацию геометрических параметров проводили методом B3LYP в базе cс-pVTZ для атомов C, O, F, а для атомов Ag были использованы псевдопотенциал и базис Stuttgart 1997 RSC [16] (в дальнейшем эти расчеты будем сокращенно обозначать как B3LYP). Для оценки истинности точек минимума и выявления нежестких степеней свободы были рассчитаны частоты и проанализированы формы нормальных колебаний. При интерпретации результатов расчета использовали программу ChemCraft [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Поверхности потенциальной энергии

Для следующих выявленных низкочастотных движений были рассчитаны сечения ППЭ: а) при фиксированных значениях углов поворота ациклических групп; б) при фиксированных значениях координат складчатости восьмичленного цикла относительно линии, соединяющей атомы Ag; в) при фиксированных значениях координат скручивания цикла вдоль его длинной оси, соединяющей атомы углерода.

В дальнейшем мы будем называть структуры, в которых атомы F, связанные с углами FCCO в (CF₃COOAg)₂ и (CH₂FCOOAg)₂, а также атомы H, связанные с углами HCCO в (CHF₂COOAg)₂, лежат в плоскости цикла и направлены примерно в одном направлении, *син*-структурой, а если направление соответствующих связей C—F или C—H приблизительно противоположное — *анти*-структурой.

Потенциальные кривые для указанных соединений, отражающие неплоские искажения цикла типа складчатости или скручивания, получены при оптимизации геометрии *анти*-структур с симметричными или антисимметричными попарно фиксированными значениями приращений торсионных углов OAgAgO соответственно.

Димер трифторацетата Ag(I). Как было сказано выше, строение (CF₃COOAg)₂ подробно было исследовано ранее в работе [8]. Мы нашли, что ППЭ при вращении одной из CF₃-групп вокруг связи C—C, полученная для (CF₃COOAg)₂ при полной оптимизации геометрии с фиксированными углами FCCO, характеризуется практически свободным внутренним вращением с двумя минимумами для *син*- и *анти*-структур: $E(\text{син}) - E(\text{анти}) = 0,6 \text{ см}^{-1}$ и незначительным максимумом $E(0^\circ, 90^\circ) - E(\text{анти}) = 3,3 \text{ см}^{-1}$.

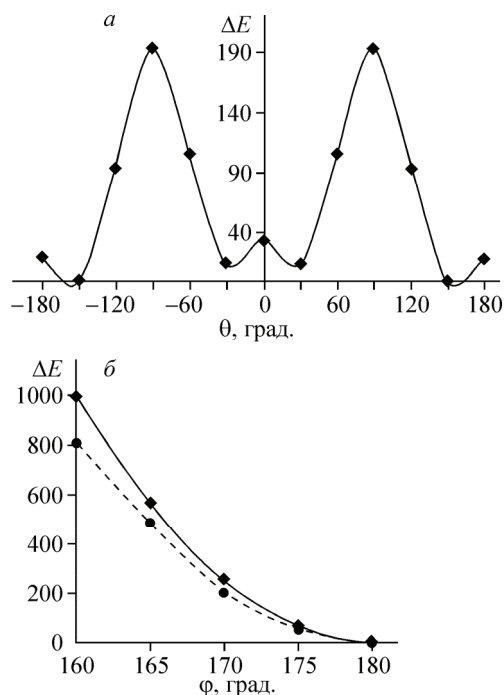


Рис. 2. ППЭ для димера $(\text{CHF}_2\text{COOAg})_2$ (ΔE , см^{-1}), рассчитанные методом ВЗЛР: (а) — потенциалы вращения вокруг связи С—С при фиксированных значениях углов поворота группы CHF_2 $\theta = 0, 30, 90, 150^\circ$; (б) — потенциалы складчатости (сплошная линия) и скручивания (штриховая) при антисимметрично и симметрично фиксированных углах $\varphi = 160, 165, 170, 175, 180^\circ$ соответственно

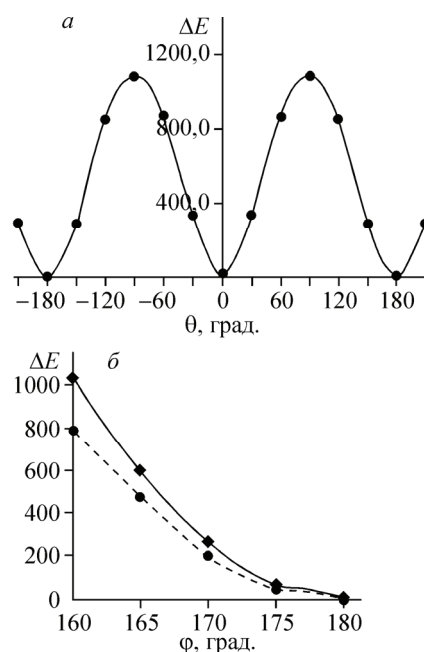


Рис. 3. ППЭ для димера $(\text{CH}_2\text{FCOOAg})_2$ (ΔE , см^{-1}), рассчитанные методом ВЗЛР: (а) — потенциалы вращения вокруг связи С—С при фиксированных значениях углов поворота группы CH_2F $\theta = 0, 30, 90, 150^\circ$; (б) — потенциалы складчатости (сплошная линия) и скручивания (штриховая) при антисимметрично и симметрично фиксированных углах $\varphi = 160, 165, 170, 175, 180^\circ$ соответственно

Восьмичленное кольцо цикла относительно жесткое. ППЭ при искажении кольца цикла характеризуются наличием глубокого минимума: например, $E(160^\circ) - E(180^\circ) = 951 \text{ см}^{-1}$ (тип складчатости) и 792 см^{-1} (тип скручивания).

Димер дифторацетата Ag(I). Наши расчеты в приближении ВЗЛР при вращении одной из CHF_2 -групп вокруг связи С—С, полученной при оптимизации геометрии с фиксированными углами HCCO , предсказывают существование на ППЭ (рис. 2, а) двух глубоких минимумов области 30 и 150° : $E(0, 30^\circ) - E(0, 150^\circ) = 14,5 \text{ см}^{-1}$, а $E(0, 90^\circ) - E(0, 150^\circ) = 193,2 \text{ см}^{-1}$. При этом *анти*- и *син*-структуры энергетически менее выгодны, чем структура $0, 150^\circ$, на $19,2$ и $33,8 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Полная оптимизации геометрии структуры $30, 150^\circ$ приводит к структуре $29, 153^\circ$, которая стабильнее структуры $0, 150^\circ$ на $19,4 \text{ см}^{-1}$.

Разности энергий при искажении кольца цикла (ППЭ, рис. 2, б) свидетельствуют о его жесткости и составляют, например, $E(160^\circ) - E(180^\circ) = 988 \text{ см}^{-1}$ (тип складчатости) и 804 см^{-1} (тип скручивания).

Димер монофторацетата Ag(I). ППЭ (рис. 3, а) при вращении одной из групп CFH_2 , полученная при оптимизации геометрии с фиксированными углами FCCO , характеризуется двумя глубокими минимумами для *син*- и *анти*-структур: $E(\text{син}) - E(\text{анти}) = 12,6 \text{ см}^{-1}$, а $E(0, 90^\circ) - E(\text{анти}) = 1092 \text{ см}^{-1}$.

Разности энергий при искажении кольца цикла (ППЭ, см. рис. 3, б) свидетельствуют о его жесткости и составляют, например, $E(160^\circ) - E(180^\circ) = 1029 \text{ см}^{-1}$ (тип складчатости) и 785 см^{-1} (тип скручивания).

Димер ацетата Ag(I). ППЭ, полученная при вращении одной из CH_3 -групп при оптимизации геометрии с фиксированными углами HCCO , характеризуется, как и в случае трифтораце-

тата, практически свободным внутренним вращением (барьеры вращения составляют не более 5 см^{-1}) с минимумом для структуры $(0, 90^\circ)$: $E(\text{анти}) - E(0, 90^\circ) = 1,7 \text{ см}^{-1}$, а $E(\text{син}) - E(\text{анти}) = 0,4 \text{ см}^{-1}$.

Разности энергий при искажении кольца цикла свидетельствуют о его наибольшей жесткости в ряду рассмотренных соединений и составляют, например, $E(160^\circ) - E(180^\circ) = 1076 \text{ см}^{-1}$ (тип складчатости) и 791 см^{-1} (тип скручивания).

Мономеры трифтор-, дифтор- и монофторацетата Ag(I). Согласно полученным результатам расчета в приближении V3LYP во всех рассмотренных мономерах атомы O, Ag, O и C, образующие четырехчленный цикл, лежат в одной плоскости.

Барьер вращения ациклических CH_3 - и CF_3 -групп в мономерах составляет не более 6 см^{-1} , а наиболее предпочтительны конформеры, в которых торсионные углы HCCO и FCCO равны 0° .

В мономере CH_2FCOOAg наиболее предпочтителен конформер, в котором торсионный угол FCCO равен 0° , а барьер вращения группы CH_2F вокруг связи C—C составляет значительную величину (1042 см^{-1}).

В мономере CHF_2COOAg наиболее предпочтителен конформер, в котором торсионный угол FCCO равен 23° , а барьер вращения группы CH_2F вокруг связи C—C равен 204 см^{-1} .

По данным расчетов V3LYP мы оценили также энергии связывания двух мономеров в димер с учетом энергии нулевых колебаний. Согласно нашим расчетам, энергии связывания в ряду ацетат—трифторацетат равны 234,69, 231,46, 226,96 и 222,94 кДж/моль соответственно. То есть в рассматриваемом ряду соединений с увеличением числа атомов фтора в ациклическом заместителе происходит ослабление связывания двух мономеров в димер.

Геометрические параметры и порядки связей

Рассчитанные геометрические параметры в *анти*-структурах димеров $(\text{CH}_3\text{COOAg})_2$, $(\text{CH}_2\text{FCOOAg})_2$, $(\text{CHF}_2\text{COOAg})_2$ и $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ и соответствующих мономеров приведены в табл. 1. Надо отметить, что значения геометрических параметров и порядков связей при последовательном переходе от ацетата к трифторацетату серебра дают плавную картину их изменения.

Из табл. 1 видно, что с увеличением числа замещений атомов водорода на фтор происходит увеличение расстояний Ag—Ag, Ag—O и C—C за счет акцепторного влияния атомов F. По мере такой замены в ряду монофторацетат—трифторацетат связи C—F укорачиваются.

Для рассмотренных мономеров из табл. 1 видно, что с увеличением числа замещений атомов водорода на атомы фтора также происходит увеличение расстояний Ag—O и C—C за счет акцепторного влияния атомов F. По мере такой замены в ряду монофторацетат—трифторацетат связи C—F также укорачиваются.

Влияние ациклического заместителя сказывается и на значениях валентных углов в димерах и мономерах одинаковым образом: $\angle\text{OAgO}$ плавно уменьшаются, а $\angle\text{OCO}$ увеличиваются.

Исходя из полученных значений порядков связей в димерах и мономерах (см. табл. 1), связи Ag—O можно отнести к ионным, связи O—C — к полуторным, а связи C—C и C—F — к одинарным. Для всех рассмотренных димеров расчет в приближении V3LYP показывает наличие порядка связей между атомами Ag, равного примерно 0,2, а также между атомами O (это характерно и для всех мономеров), входящими в одну карбоксилатную группу (см. табл. 1). Такую же ситуацию мы наблюдали и для димеров ацетата и трифторацетата Cu(I) [11]. Наличие в димере связи Ag—Ag за счет взаимодействия $d^{10}-d^{10}$ предсказано в работе [12] на основе расчетов V3LYP/DZVP и подхода Бейдера (AIM, атомы в молекулах), а также экспериментально подтверждено пиками в спектрах КР в области частот, характерной для колебаний, связанных с растяжением связи Ag—Ag [12].

На рис. 4, *а* и *б*, приведены некоторые верхние занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) в ацетате серебра. С помощью этих ВЗМО можно представить образование многоцентровых связей в цикле димера и мономера. Плоская структура восьмичленных циклов в димерах и четырехчленных циклов в мономерах, которая получена при расчете рассмотренных соединений

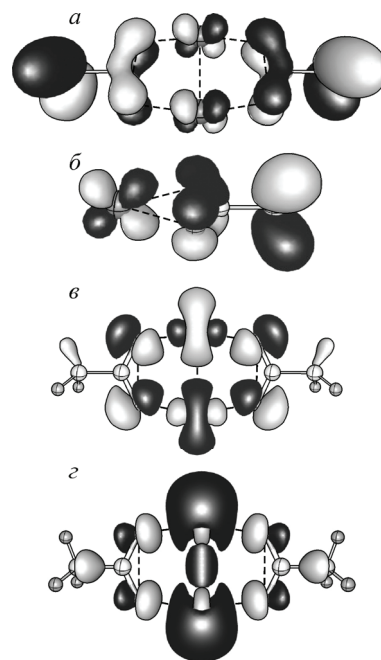
Т а б л и ц а 1

Рассчитанные в приближении ВЗЛР расстояния (r_e , Å), порядки связи (p) и углы (α , град.) в анти-структурах димеров $(CF_3COOAg)_2$, $(CHF_2COOAg)_2$, $(CH_2FCOOAg)_2$ и $(CH_3COOAg)_2$, а также в наиболее предпочтительных структурах соответствующих мономеров

| Параметр | Соединение | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|------|----------|------------------|------|----------|------------------|------|----------|-----------------|------|----------|
| | $(CH_3COOAg)_2$ | | | $(CH_2FCOOAg)_2$ | | | $(CHF_2COOAg)_2$ | | | $(CF_3COOAg)_2$ | | |
| | r_e | p | α | r_e | p | α | r_e | p | α | r_e | p | α |
| Ag—Ag | 2,79 | 0,19 | | 2,81 | 0,20 | | 2,83 | 0,19 | | 2,84 | 0,20 | |
| Ag—O | 2,14 | 0,46 | | 2,14 | 0,43 | | 2,15 | 0,43 | | 2,15 | 0,42 | |
| Ag—O | 2,14 | 0,46 | | 2,14 | 0,45 | | 2,15 | 0,43 | | 2,15 | 0,42 | |
| Ag—O* | 2,31 | 0,42 | | 2,32 | 0,41 | | 2,34 | 0,39 | | 2,35 | 0,37 | |
| Ag—O* | 2,31 | 0,42 | | 2,32 | 0,41 | | 2,32 | 0,40 | | 2,33 | 0,39 | |
| O—C | 1,26 | 1,52 | | 1,26 | 1,50 | | 1,25 | 1,57 | | 1,25 | 1,56 | |
| O—C | 1,27 | 1,52 | | 1,25 | 1,56 | | 1,26 | 1,53 | | 1,25 | 1,57 | |
| O—C* | 1,26 | 1,57 | | 1,25 | 1,60 | | 1,26 | 1,58 | | 1,25 | 1,62 | |
| O—C* | 1,27 | 1,56 | | 1,26 | 1,54 | | 1,25 | 1,61 | | 1,25 | 1,60 | |
| C—C | 1,51 | 0,94 | | 1,52 | 0,92 | | 1,54 | 0,88 | | 1,56 | 0,91 | |
| C—C* | 1,52 | 0,93 | | 1,52 | 0,91 | | 1,54 | 0,88 | | 1,55 | 0,91 | |
| O—O | 2,27 | 0,08 | | 2,27 | 0,08 | | 2,27 | 0,10 | | 2,27 | 0,10 | |
| O—O* | 2,23 | 0,08 | | 2,23 | 0,09 | | 2,24 | 0,10 | | 2,24 | 0,11 | |
| C—H | 1,09 | 0,96 | | 1,09 | 0,95 | | | | | | | |
| C—H | 1,09 | 0,96 | | 1,09 | 0,95 | | | | | | | |
| C—H | 1,09 | 0,97 | | | | | 1,09 | 0,99 | | | | |
| C—F | | | | | | | 1,36 | 1,12 | | 1,34 | 1,18 | |
| C—F | | | | | | | 1,36 | 1,12 | | 1,34 | 1,18 | |
| C—F | | | | 1,38 | 1,08 | | | | | 1,33 | 1,21 | |
| C—H* | 1,09 | 0,96 | | 1,09 | 0,95 | | | | | | | |
| C—H* | 1,09 | 0,96 | | 1,09 | 0,95 | | | | | | | |
| C—H* | 1,09 | 0,97 | | | | | 1,09 | 0,98 | | | | |
| C—F* | | | | | | | 1,36 | 1,14 | | 1,34 | 1,17 | |
| C—F* | | | | | | | 1,37 | 1,10 | | 1,34 | 1,17 | |
| C—F* | | | | 1,38 | 1,08 | | | | | 1,34 | 1,21 | |
| $\angle OAgO$ | | | 165,9 | | | 165,5 | | | 165,2 | | | 164,7 |
| $\angle OAgO$ | | | 166,1 | | | 165,5 | | | 165,2 | | | 164,7 |
| $\angle OAgO^*$ | | | 57,7 | | | 57,5 | | | 57,3 | | | 57,2 |
| $\angle AgOC$ | | | 123,2 | | | 122,5 | | | 123,3 | | | 122,3 |
| $\angle AgOC$ | | | 123,6 | | | 123,2 | | | 122,0 | | | 122,7 |
| $\angle AgOC^*$ | | | 89,3 | | | 88,8 | | | 88,0 | | | 87,7 |
| $\angle AgOC^*$ | | | 89,6 | | | 88,7 | | | 88,9 | | | 88,6 |
| $\angle OCO$ | | | 127,2 | | | 128,8 | | | 130,0 | | | 130,3 |
| $\angle OCO^*$ | | | 123,4 | | | 125,0 | | | 125,8 | | | 126,5 |
| $\angle OCC$ | | | 117,0 | | | 113,3 | | | 115,9 | | | 116,1 |
| $\angle OCC$ | | | 115,9 | | | 117,9 | | | 114,6 | | | 113,7 |
| $\angle OCC^*$ | | | 118,8 | | | 120,0 | | | 115,7 | | | 118,0 |
| $\angle OCC^*$ | | | 117,8 | | | 115,0 | | | 118,5 | | | 115,5 |

* Геометрические параметры мономеров.

Рис. 4. Некоторые ВЗМО в димере (а, в, з) и мономере (б) ацетата серебра: (а, б) — ВЗМО, иллюстрирующие многоцентровое связывание в циклах; (в, з) — граничные ВЗМО и НСМО в димере



Ag и Cu в приближении V3LYP, может быть объяснена существованием многоцентровых связей, предсказываемых расчетами. Граничные ВЗМО и нижняя свободная МО (НСМО) во всех рассмотренных димерах имеют один и тот же вид, только несколько изменяются коэффициенты атомных орбиталей (АО) в разложениях этих МО. На рис. 4, в и з, представлены граничные ВЗМО и НСМО в димере ацетата серебра. Граничная ВЗМО имеет антисвязывающий характер по связям Ag—Ag и Ag—O (см. рис. 4, в), а граничная НСМО имеет связывающий характер по связям Ag—Ag и антисвязывающий характер по связям Ag—O (см. рис. 4, з), что совпадает с результатами расчета V3LYP/DZVP [12]. Мы оценили изменение средней величины суммарной заселенности по Малликену s_{Ag^-} , p_{Ag^-} и d_{Ag^-} -АО на одном атоме Ag при переходе от мономера к димеру. Заселенность всех s_{Ag^-} -АО в среднем увеличивается примерно на 0,11 е, p_{Ag^-} -АО увеличивается на 0,04 е, а d_{Ag^-} -АО уменьшается на 0,11 е. Средняя суммарная заселенность на всех АО на одном атоме O изменяется незначительно. Несмотря на приближенную оценку и малое значение сравниваемых величин, видно, что в димере в основном происходит перераспределение заселенности между s_{Ag^-} и d_{Ag^-} -АО (увеличение и уменьшение соответственно). Вероятно, следствием такого внутриаомного перераспределения заселенностей является образование в димере ионов серебра с частично заполненными d -оболочками, взаимодействие между которыми приводит к связи Ag—Ag с порядком, равным примерно 0,2 согласно расчету V3LYP. Исследование этого вопроса требует расчета рассматриваемых молекул с более тщательным учетом корреляции и релятивистских эффектов, а также с расширенным набором базисных функций, что будет продолжено в последующих работах.

Отметим, что величина атомной заселенности перекрывания по Малликену на связи Ag—Ag в димере ацетата серебра равна 0,06 е. Атомная заселенность перекрывания на связи Ag—O увеличивается при переходе от мономера к димеру в среднем для одной связи на 0,07 е. Это приводит к уменьшению длины каждой связи Ag—O на 0,17 Å, увеличению порядка этих связей, хотя все остальные геометрические параметры остаются достаточно близкими (см. табл. 1).

Колебательные частоты всех рассмотренных димеров, связанные с растяжением связи Ag—Ag, равны примерно 136 см^{-1} , т.е. выше аналогичных частот, рассчитанных методом V3LYP/DZVP в гексамере ацетата серебра (~ 81 и 85 см^{-1} , [12]), что, видимо, связано с "междимерным" взаимодействием. Энергии граничных НСМО в мономере и димере ацетата серебра равны $-3,21$ и $-1,34$ эВ, а граничных ВЗМО равны $-6,57$ и $-6,87$ эВ соответственно. С увеличением числа атомов фтора в ациклическом заместителе мономеров и димеров происходит последовательное увеличение значений энергий граничных НСМО ($-3,45$, $-3,63$, $-3,79$ и $-1,68$, $-1,98$, $-2,24$ эВ соответственно) и ВЗМО ($-7,02$, $-7,32$, $-7,53$ и $-7,37$, $-7,73$, $-8,01$ эВ соответственно).

Распределение зарядов на атомах по Малликену

Согласно расчету в приближении V3LYP в *анти*-структурах рассмотренных димеров и соответствующих мономеров акцепторное влияние атомов F приводит к увеличению положительного заряда на атомах Ag и к уменьшению отрицательного заряда на атомах O (табл. 2). При переходе от мономера к соответствующему димеру положительный заряд на атомах Ag уменьшается, отрицательный заряд на атомах O увеличивается меньше, а суммарный положи-

Т а б л и ц а 2

Вычисленные в приближении ВЗLYP суммарные заряды (q , е, по Малликену) на атомах Ag, O, C (цикл.), C, F, H и суммарный заряд (Q (Y), е) на атомах двух ациклических групп Y, где Y = CF₃, CHF₂, CH₂F и CH₃, в анти-структурах димеров (CF₃COOAg)₂, (CHF₂COOAg)₂, (CH₂FCOOAg)₂ и (CH₃COOAg)₂, а также заряды в соответствующих мономерах (приведены удвоенные величины для удобства сравнения)

| Соединение | Заряд, q | | | | | | Q (Y) |
|---------------------------------------|------------|-------|-----------|---------------|-------|------|---------|
| | Ag | O | C (цикл.) | Атомы групп Y | | | |
| | | | | C | F | H | |
| (CF ₃ COOAg) ₂ | 0,87 | -1,63 | 0,58 | 1,12 | -0,94 | | 0,18 |
| CF ₃ COOAg | 0,98 | -1,60 | 0,50 | 1,10 | -0,98 | | 0,12 |
| (CHF ₂ COOAg) ₂ | 0,84 | -1,67 | 0,73 | 0,73 | -0,76 | 0,13 | 0,10 |
| CHF ₂ COOAg | 0,94 | -1,65 | 0,66 | 0,73 | -0,80 | 0,12 | 0,05 |
| (CH ₂ FCOOAg) ₂ | 0,81 | -1,70 | 0,73 | 0,29 | -0,44 | 0,31 | 0,16 |
| CH ₂ FCOOAg | 0,90 | -1,68 | 0,68 | 0,28 | -0,46 | 0,28 | 0,10 |
| (CH ₃ COOAg) ₂ | 0,78 | -1,75 | 0,85 | -0,57 | | 0,69 | 0,12 |
| CH ₃ COOAg | 0,86 | -1,74 | 0,80 | -0,58 | | 0,66 | 0,08 |

тельный заряд на атомах C (цикл.) и групп Y возрастает. Таким образом, при образовании димера из двух мономеров зарядовое перераспределение приводит к смещению заряда с атомов C (цикл.) и групп Y на атомы Ag и O, причем с увеличением числа атомов F в ациклическом заместителе величина суммарного смещенного заряда растет (0,09, 0,11, 0,12, 0,14 е соответственно), что коррелирует с облегчением связывания двух мономеров в димер в этом же ряду соединений.

Во всех рассмотренных димерах распределение заряда в анти-структуре симметрично, как, например, в димере (CH₂FCOOAg)₂ (рис. 5). Суммарный заряд на атомах O₂CCH₂F-групп практически не изменяется при переходе от анти-структуры к син- или структуре 0, 90°. Но в син-структуре влияние вращающейся группы CH₂F нарушает симметричное распределение зарядов на атомах цикла, характерное для анти-структуры. Такое же нарушение симметричного распределения зарядов наблюдается и в димере (CHF₂COOAg)₂. Согласно расчету в этих димерах син-структура менее стабильна, чем анти-структура, на 12,6 и 14,6 см⁻¹ соответственно. В наименее устойчивой структуре 0, 90° влияние вращающейся CH₂F-группы не только нарушает симметричное распределение зарядов на атомах цикла, характерное для анти-структуры, но и приводит к изменению электронного строения карбоксилатной и CH₂F-групп. Суммарные заряды этих групп, отрицательный и положительный соответственно, уменьшаются на 0,02 е. В структуре 0°, 90° длины связей C—O выравниваются (до 1,26 Å), а длина связи C—F увеличивается до 1,39 Å по сравнению с анти-структурой (см. табл. 1). Отметим, что вращение одной из CH₂F-групп вокруг связи C—C не оказывает существенного влияния на распределение зарядов в той части цикла, которая связана с закрепленной группой CH₂F.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно констатировать, что согласно расчету в приближении ВЗLYP в рассматриваемом ряду соединений при последовательной замене атомов водорода на атомы фтора происходит плавное изменение большинства параметров геометрической и электронной структуры. Нерегулярность проявляется лишь в поведении барьера внутреннего вращения во-

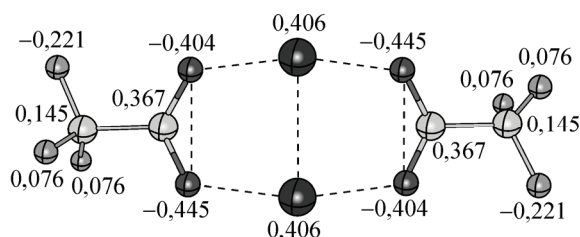


Рис. 5. Распределение зарядов в анти-структуре димера (CH₂FCOOAg)₂

круг связи С—С. Практически свободное вращение вокруг связи С—С в димерах $(\text{CH}_3\text{COOAg})_2$ и $(\text{CF}_3\text{COOAg})_2$ трансформируется к заторможенному вращению в димере $(\text{CHF}_2\text{COOAg})_2$ и далее к существованию в димере $(\text{CH}_2\text{FCOOAg})_2$ *син*- и *анти*-структур, которые разделены относительно высоким барьером вращения. В соответствующих мономерах конформационные особенности похожи: группы CF_3 и CH_3 испытывают свободное вращение, барьер вращения группы CHF_2 равен 204 см^{-1} , а группы CH_2F равен 1042 см^{-1} . Увеличение числа атомов фтора в ациклической группе облегчает связывание двух мономеров в димер. Согласно расчету в приближении ВЗЛР атомы, образующие восьмичленные циклы в димерах и четырехчленные циклы в мономерах, лежат в одной плоскости, что может быть объяснено существованием многоцентровых связей цикла.

Сопоставление полученных нами результатов о характере внутреннего вращения ациклических групп в карбоксилатах Ag(I) в газовой фазе с различной способностью к сублимации твердой фазы этих соединений позволило нам выявить следующую закономерность. Соединения, имеющие в своем составе свободно вращающиеся группы CF_3 или CH_3 , легко сублимируют без разложения вещества. Если в соединении присутствует группа CHF_2 , которая испытывает заторможенное вращение, то сублимация протекает в очень узком диапазоне температур, а при наличии группы CH_2F , где конформеры разделены высоким барьером вращения, вещество при нагревании разлагается. Свободное вращение ациклических групп должно наблюдаться также и в ацетате и трифторацетате меди [11], также являющихся достаточно устойчивыми летучими соединениями, структура которых была определена методом газовой электронографии [18, 19].

Квантово-химическое описание особенностей структуры и динамики рассмотренных соединений в твердой фазе, закономерности "внутримолекулярных" и междимерных взаимодействий предполагается обсудить в последующей публикации.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-01104-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Logvinenko V., Polunina O., Mikhailov Yu. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. – 2007. – **90**, N 3. – P. 813 – 816.
2. Adams S.K., Edwards D.A., Richards R. // Inorg. Chim. Acta. – 1975. – **12**. – P. 163 – 166.
3. Roberts G.D., Edward W.V. // Organ. Mass Spectrometry. – 1981. – **16**, N 12. – P. 546 – 550.
4. Карпова Е.В., Болталин А.И., Корнев Ю.М. // Журн. неорганической химии. – 1996. – **41**, № 7. – С. 1185 – 1189.
5. Карпова Е.В., Болталин А.И., Корнев Ю.М., Троянов С.И. // Координационная химия. – 1999. – **25**, № 1. – С. 70 – 73.
6. Карпова Е.В. Синтез, строение и свойства фторзамещенных ацетатов меди(II) и серебра (I) в конденсированной и газовой фазах: Дисс. ... канд. хим. наук. – М., 2000.
7. Болталин А.И., Касьянов С.А., Карпова Е.В., Троянов С.И. // Координационная химия. – 2004. – **30**, № 10. – С. 736 – 741.
8. Kovtun D.M., Kochikov I.V., Bazhanova Z.G. et al. // Abstracts XXI Austin Symp. on Molecular Structure. The University of Texas at Austin, Austin, Texas, USA, March 4–7, 2006. – P. 89.
9. Bazhanova Z.G., Kovtun D.M., Boltalin A.I. et al. // 10th Session of the V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry, Kazan, 10–15 July, 2006. – P. 91.
10. Тарасов Ю.И., Бажанова З.Г., Ковтун Д.М. и др. // Журн. структурной химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 221 – 229.
11. Бажанова З.Г., Тарасов Ю.И., Ковтун Д.М. и др. // Там же. – **49**, № 5. – С. 842 – 850.
12. Olson L.P., Rajeswaran M., Blanton T.N., Stwertka B.J. // Chem. Mater. – 2006. – **18**, N 6. – P. 1667 – 1674.
13. Boltalin A.I., Karpova E.V., Korenev Yu.M., Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. – 2002. – **643**. – P. 161 – 169.
14. Granovsky A.A., PC GAMESS version 7.1.5, www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
15. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
16. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasienski P.G. // Canad. J. Chem. – 1992. – **70**. – P. 612 – 630.
17. Zhurko G.A. ChemCraft tool for treatment of the chemical data // www.chemcraftprog.com
18. Iijima K., Itoh T., Shibata S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1985. – P. 2555 – 2559.
19. Iijima K., Ohkawa J.I., Shibata S. // J. Mol. Struct. – 1987. – **158**. – P. 315 – 322.