

МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИНАРНЫХ ФТОРИДОВ ЗОЛОТА

© 2020 г. Ш. Ш. Набиев^{1*}, Л. А. Палкина¹

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: Nabiev_SS@nrcki.ru

Поступила в редакцию 19.05.2019;
после доработки 10.06.2019;
принята в печать 20.06.2019

Представлены и обобщены наиболее достоверные данные по структуре индивидуальных фторидов золота (I, III, V–VII) в различных агрегатных состояниях, в том числе в условиях матричной изоляции, а также в экстремальных (сверхвысокие давления) условиях. Исследованы колебательные спектры бинарных фторидов золота в разных степенях окисления. Особое внимание уделено изучению спектров аномально сильной льюисовской кислоты AuF₅. На основании анализа совокупности спектроскопических, электронографических и рентгеноструктурных данных, а также данных квантовохимических расчетов сделаны предположения о строении молекул AuF_k (k = 4–7) и Au_mF_n (m = 2, 3; n = 6, 9) в конденсированном состоянии.

Ключевые слова: колебательный спектр, кислота Льюиса, частота колебания связи, интенсивность, катион-анионные взаимодействия, структурная трансформация, кристаллическая решетка, степень окисления.

DOI: 10.31857/S0207401X20040147

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение фторидов и оксофторидов металлов второго и третьего переходных рядов в высших степенях окисления относится к одному из наиболее интересных разделов химии фтора [1]. Интерес к ним обусловлен высокой реакционной способностью, не уступающей молекулярному фтору, а также сильными комплексообразующими свойствами [2, 3]. Комплексы высших фторидов и оксофторидов переходных металлов обладают высокой окислительной способностью и превосходят фтор по ряду эксплуатационных характеристик, что позволяет использовать их в качестве фторокислителей в реакциях с неорганическими и органическими веществами [1].

Среди высших фторидов металлов третьего переходного ряда одним из наименее изученных является AuF₅ [4], первое сообщение о синтезе которого появилось в начале 70-х годов прошлого столетия [5]. Пентафторид золота в отличие от других фторидов переходных металлов обладает аномально высокой химической активностью, которая проявляется в том, что при T = 273 К он окисляет элементарный Xe по крайней мере до XeF₄ [6, 7]. При этом средняя энергия связи Au–F в AuF₅ (≈54 ккал/моль) незначительно отличается от соответствующей величины в AuF₃ (≈61 ккал/моль) [4, 8].

В данной работе представлены и обобщены наиболее достоверные данные по структуре индивидуальных фторидов золота (I, III, V–VII) в различных агрегатных состояниях, в том числе в условиях матричной изоляции, а также в экстремальных (сверхвысокие давления) условиях. Исследованы колебательные спектры фторидов золота в разных степенях окисления. Особое внимание уделено изучению спектров аномально сильной льюисовской кислоты AuF₅. На основании анализа совокупности спектроскопических, электронографических и рентгеноструктурных данных, а также данных *ab initio* расчетов сделаны предположения о строении молекул AuF_k (k = 4–7) и Au_mF_n (m = 2, 3; n = 6, 9) в конденсированном состоянии.

2. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФТОРИДОВ ЗОЛОТА

2.1. Фториды золота (I)

Возможность существования термодинамически нестабильного фторида золота (I) в газовой фазе была экспериментально доказана с использованием метода масс-спектрометрии [9]. Авторами работы [10] зарегистрирован микроволновый (МВ) спектр фторида золота(I), полученный методом лазерной абляции на поверхности металлического Au в при-

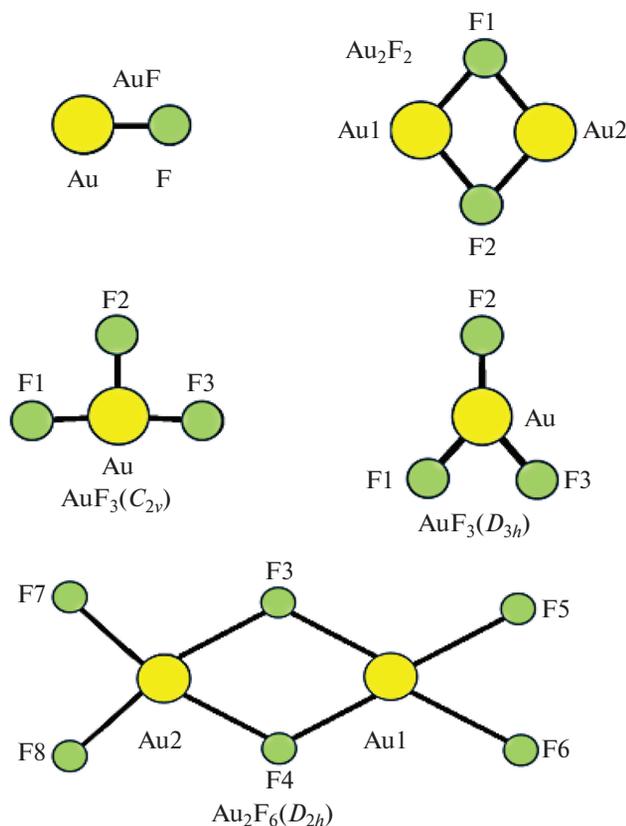


Рис. 1. Геометрическая структура AuF, димера Au₂F₂, основного (C_{2v}) и переходного (D_{3h}) состояний AuF₃ и структура димера Au₂F₆ (D_{2h}).

сутствии F₂. По результатам анализа МВ-спектра была определена вращательная постоянная $B_e = 7924.83328$ МГц и постоянная колебательно-вращательного взаимодействия $\alpha_e = 56.02704$ МГц, что, в свою очередь, позволило определить равновесную длину связи Au–F во фториде золота(I): $R_e = 1.918449(5)$ Å.

В работе [11] на основе приближений Хартри–Фока (ХФ), второго порядка теории возмущений Меллера–Плессета (MP2), связанных кластеров (СК), теории функционала плотности (B3LYP) были изучены геометрические параметры мономера AuF и димера Au₂F₂ (рис. 1). Согласно проведенным расчетам длина связи Au–F в AuF составляет 1.964 Å (ХФ), 1.973 Å (B3LYP), 1.944 Å (MP2) и 1.954 Å (СК), что несколько выше соответствующей величины, определенной из МВ-спектра AuF [10].

Для димера Au₂F₂ длина связи Au–F больше: 2.268 Å (ХФ), 2.261 Å (B3LYP), 2.215 Å (MP2) и 2.229 Å (СК). Значение угла \angle (F–Au–F) лежит в пределах 93.7–101.7°, расстояние F…F равно 3.215 Å (ХФ) и 3.151 Å (MP2), а расстояние Au…Au составляет 2.856 Å (СК), 3.008 Å (MP2) и 3.051 Å (B3LYP). Столь короткий контакт Au…Au в Au₂F₂

свидетельствует о наличии ауофильного взаимодействия. Понятие “ауофильности” введено относительно недавно [12] и определяется как “непредсказуемое” взаимодействие между атомами Au даже при электронной конфигурации с “замкнутой оболочкой” и эквивалентных зарядах. По силе это взаимодействие соответствует энергии H-связи (≤ 50 кДж/моль), в некоторых случаях превышает ее и способно влиять на конформацию комплексов и их кристаллическую упаковку [11].

2.2. Фториды золота (III)

Молекулярная геометрия мономера AuF₃ и димера Au₂F₆ экспериментально определена с помощью метода газовой электрографии (ЭГ), а также *ab initio* расчетов [11]. Геометрические параметры AuF₃ и Au₂F₆ в газовой (паровой) фазе приведены в табл. 1. Полученные ЭГ данные, а также результаты расчетов показали, что структура основного состояния (¹A₁) AuF₃ имеет симметрию C_{2v} (рис. 1) с одной короткой ($R(\text{Au–F}_2) = 1.893 \pm 0.012$ Å) и двумя более длинными ($R(\text{Au–F}_3) = R(\text{Au–F}_4) = 1.913 \pm 0.008$ Å) связями Au–F. При этом AuF₃ в состоянии ¹A₁ обладает T-образной конфигурацией с $\angle(\text{F}_2\text{–Au–F}_3) = 94.4^\circ$. Такая необычная геометрия реализуется из-за проявления эффекта Яна–Теллера и, как следствие, искажения тригонально-бипирамидальной (ТБП) структуры с симметрией D_{3h}, в которой две экваториальные позиции заняты неподеленными электронными парами.

Димер Au₂F₆ имеет плоскую конфигурацию симметрии D_{2h} (рис. 1), в которой атомы золота, образующие слегка искаженную плоскую квадратную координацию, соединены F-мостиками. Согласно данным ЭГ, а также результатам *ab initio* расчетов [11], длина концевой связи Au₁–F₅ близка к таковой в мономере AuF₃: 1.876 Å (ЭГ), 1.895 Å (B3LYP) и 1.873 Å (MP2); длина мостиковой связи Au₁–F₃ больше: 2.033 Å (ЭГ), 2.059 Å (B3LYP) и 2.03 Å (MP2); $\angle(\text{F}_5\text{–Au}_1\text{–F}_6)$ близок прямому: 92.1° (ЭГ), 89.7° (B3LYP), 89.3° (MP2), а $\angle(\text{F}_3\text{–Au}_1\text{–F}_4) = 80.4^\circ$ (ЭГ), 78.8° (B3LYP).

Кристаллическая структура монокристаллического AuF₃, который кристаллизуется в гексагональную конфигурацию (пространственная группа P6₁22-D₆₂), исследовалась в работе [13]. Было показано, что кристаллическая структура AuF₃ очень своеобразна и представляет собой спиралевидную полимерную цепь с F-мостиками; связь между отдельными цепями осуществляется посредством более слабых F-мостиков. Каждый атом золота образует достаточно прочные связи с двумя концевыми и двумя мостиковыми F-атомами, что приводит к реализации плоской квадратной конфигурации AuF₄; каждый из бло-

Таблица 1. Геометрические параметры мономеров AuF₃ и димеров Au₂F₆ в газовой (паровой) фазе (T = 600 К)

Параметр*	Значение
Мономер AuF ₃ (C _{2v})	
$\Delta R \equiv R(\text{Au}_1\text{-F}_3) - R(\text{Au}_1\text{-F}_2)$	0.020
$R(\text{Au}_1\text{-F}_2)$	1.893 ± 0.012
$R(\text{Au}_1\text{-F}_3)$	1.913 ± 0.008
$R(\text{F}_2\cdots\text{F}_3)$	2.950 ± 0.057
$R(\text{F}_3\cdots\text{F}_4)$	3.748 ± 0.029
$\angle(\text{F}_2\text{-Au-F}_3)$	94.4 ± 1.9
$\angle(\text{F}_3\text{-Au-F}_4)$	157.0 ± 4.1
Димер Au ₂ F ₆ (D _{2h})	
$\Delta R \equiv R(\text{Au}_1\text{-F}_3)_b - R(\text{Au}_1\text{-F}_5)_t$	0.1570.002
$R(\text{Au}_1\text{-F}_5)_t$	1.876 ± 0.006
$R(\text{Au}_1\text{-F}_3)_b$	2.003 ± 0.007
$R(\text{Au}_1\cdots\text{Au}_2)$	3.082 ± 0.006
$\angle(\text{F}_3\text{-Au}_1\text{-F}_4)$	92.1 ± 1.0
$\angle(\text{F}_5\text{-Au}_1\text{-F}_6)$	80.4 ± 1.6

* Расстояния между атомами даны в единицах Å, а углы – в градусах; индексы “t” и “b” – обозначение концевой (terminal) и мостиковой (bridge) связей.

ков AuF₄ соединен между собой F-мостиками, в результате чего образуется спиральная цепочечная структура. Длина связей $R(\text{Au-F}_1) = R(\text{Au-F}_2) = 1.868 \text{ \AA}$, $R(\text{Au-F}_3) = R(\text{Au-F}_4) = 1.998 \text{ \AA}$, $R(\text{Au-F}_b) = 2.761 \text{ \AA}$, $\angle(\text{Au-F}_3\text{-Au}) = 119.3^\circ$. Структурные параметры мономеров AuF₃ в кристаллическом состоянии представлены в верхней части табл. 2.

Молекула AuF₃ (C_{2v}) имеет шесть нормальных колебаний с типами симметрии $\Gamma_{vib} = 3A_1 + 2B_1 + B_2$, активных как в ИК-спектре, так и в спектре комбинационного рассеяния (КР). В колебательном спектре AuF₃ наблюдается шесть полос со следующими частотами: $\nu_1(A_1) = 632 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(A_1) = 439 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(A_1) = 182, 164 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(B_1) = 594 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5(B_1) = 254 \text{ см}^{-1}$, $\nu_6(B_2) = 206 \text{ см}^{-1}$. Вид спектра КР AuF₃ в твердой фазе представлен на рис. 2а. Расщепление линий при 650 и 200 см⁻¹ связано с наличием различно ориентированных блоков AuF₄ в решетке AuF₃, с действием кристаллического поля, а также с проявлением эффектов внутренней асимметрии [14].

Молекула Au₂F₆ (точечная симметрия D_{2h}) характеризуется 18 нормальными колебаниями с типами симметрии $\Gamma_{vib} = 4A_g + B_{1g} + B_{2g} + 3B_{3g} + A_u + 2B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$, из которых колебания с симметрией A_g, B_{1g}, B_{2g} и B_{3g} активны в спектре КР, а колебания с симметрией B_{1u}, B_{2u} и B_{3u} – в ИК-спектре. Расчетные колебательные частоты Au₂F₆ имеют

следующие значения: $\nu_1(A_g) = 644 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2(A_g) = 486 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3(A_g) = 230 \text{ см}^{-1}$, $\nu_4(A_g) = 121 \text{ см}^{-1}$, $\nu_5(A_u) = 29 \text{ см}^{-1}$, $\nu_6(B_{1g}) = 200 \text{ см}^{-1}$, $\nu_7(B_{1g}) = 626 \text{ см}^{-1}$, $\nu_8(B_{1g}) = 636 \text{ см}^{-1}$, $\nu_9(B_{1u}) = 471 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{10}(B_{1u}) = 217 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{11}(B_{2g}) = 172 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{12}(B_{2u}) = 636 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{13}(B_{2u}) = 471 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{14}(B_{2u}) = 125 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{15}(B_{3g}) = 416 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{16}(B_{3u}) = 230 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{17}(B_{3u}) = 172 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{18}(B_{3u}) = 72 \text{ см}^{-1}$.

У большинства молекул типа X₂Y₆ (точечная симметрия D_{2h}) частоты $\nu_1, \nu_8, \nu_{12}, \nu_{16}$ принадлежат в основном валентным колебаниям концевых групп XY₂. Значения этих частот выше, чем частот $\nu_2, \nu_6, \nu_{13}, \nu_{17}$, которые относятся преимущественно к колебаниям мостиковых групп X₂Y₂'.

2.3. Фториды золота (V)

Полученные к сегодняшнему дню результаты по изучению структуры фторида золота(V) различными методами не дают однозначного ответа на вопрос о строении молекулы AuF₅ как в газовой (паровой), так и в твердой фазах. Электронографические исследования [15] показали, что в паровой фазе при T ≈ 500 К AuF₅ состоит в основном из димеров Au₂F₁₀ (D_{2h}) и тримеров Au₃F₁₅ (D_{3h}) в соотношении ≈ 80 : 20. В более поздней работе [16], в которой изучалась структура твердого и газообразного AuF₅, было показано, что он имеет структуру димера Au₂F₁₀ с гексакоординирован-

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные структурные параметры мономера AuF_3 и димера $(\text{AuF}_3)_2$ в кристаллическом состоянии

Параметр*	Экспериментальные данные		Теоретические расчеты**
	рентгеноструктурный анализ	электронография	
Мономер AuF_3			
$R(\text{Au}-\text{F}_1), R(\text{Au}-\text{F}_2)$	1.868(3)	1.893 ± 0.012	1.902
$R(\text{Au}-\text{F}_3), R(\text{Au}-\text{F}_4)$	1.998(2)	1.913 ± 0.008	1.911
$R(\text{Au}-\text{F}_b)$	2.761(3)	—	—
$R(\text{F}_2 \cdots \text{F}_3)$	—	2.950 ± 0.057	—
$R(\text{F}_3 \cdots \text{F}_4)$	—	3.748 ± 0.029	—
$\angle(\text{Au}-\text{F}_3-\text{Au})$	119.3(2)	—	—
$\angle(\text{F}_2-\text{Au}-\text{F}_3)$	—	94.4 ± 4.0	94.6
Димер $(\text{AuF}_3)_2$			
$R(\text{Au}-\text{F}_1), R(\text{Au}-\text{F}_4)$	1.891(6)	1.901(5)	1.925
$R(\text{Au}-\text{F}_2), R(\text{Au}-\text{F}_3)$	2.103(5)	2.031(5)	2.060
$R(\text{Au}-\text{F}_5), R(\text{Au}-\text{F}_6)$	1.854(6)	1.875(6)	1.884
$\angle(\text{F}_2-\text{Au}-\text{F}_3)$	78.4(2)	80.1(5)	78.0
$\angle(\text{F}_1-\text{Au}-\text{F}_4)$	178.5(3)	181.0(11)	178.7
$\angle(\text{F}_5-\text{Au}-\text{F}_6)$	87.0(3)	92.3(17)	88.8

* См. примечание к табл. 1.

** Усредненные данные, полученные в результате *ab initio* расчетов с использованием методов ХФ, МР2, СК и В3LYP.Таблица 3. Геометрические параметры димеров Au_2F_{10} и тримеров Au_3F_{15} в газовой (паровой) фазе ($T \approx 500 \text{ K}$) *

Параметр**	Значение	
	димер $\text{Au}_2\text{F}_{10} (D_{2h})$	тример $\text{Au}_3\text{F}_{15} (D_{3h})$
$\Delta R \equiv R(\text{Au}-\text{F}_a) - R(\text{Au}-\text{F}_l)$	0.067(16)	—
$R(\text{Au}-\text{F}_a)**$	1.889(9)	—
$R(\text{Au}-\text{F}_l)$	1.822(8)	—
$R(\text{Au}-\text{F}_b)$	2.030(7)	—
$\angle(\text{F}_a-\text{Au}-\text{F}_a)$	181.0(1.1)	193.1(3.2)
$\angle(\text{F}_l-\text{Au}-\text{F}_l)$	93.3(1.7)	75.3(6.5)
$\angle(\text{F}_b-\text{Au}-\text{F}_b)$	80.1(0.5)	115.7(1.1)
$\angle(\text{Au}-\text{F}_a-\text{Au})$	99.9(0.5)	124.3(1.1)

* См. примечание к табл. 1.

** F_a – атом фтора в аксиальной связи $\text{Au}-\text{F}$.

ным атомом Au и восьмигранную геометрию расположения F-атомов вокруг каждого атома Au. Был точно определен состав газообразного AuF_5 – смесь димера и тримера в соотношении 82 : 12. В табл. 3 приведены структурные параметры Au_2F_{10} и Au_3F_{15} в газовой (паровой) фазе.

Анализ мессбауэровских спектров ряда простых и комплексных фторидов Au(III) и Au(V) показал, что самые низкие значения изомерного сдвига δ зарегистрированы для фторидов AuF_3 и AuF_5 [17]. Эту особенность можно объяснить увеличением ковалентности связи $\text{Au}-\text{F}$ при переходе от

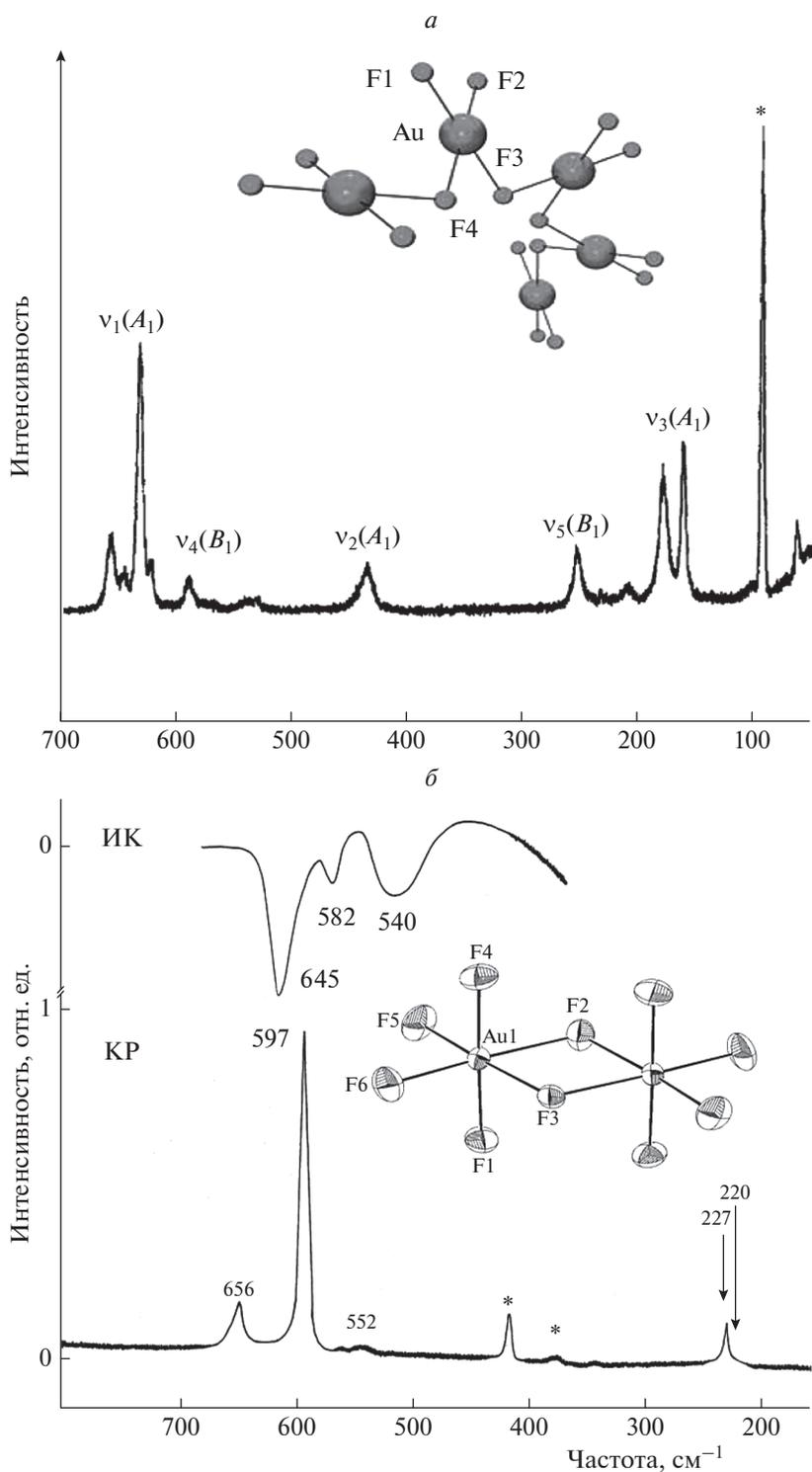


Рис. 2. Спектр КР AuF_3 (а) и колебательный спектр AuF_5 (б) в кристаллической фазе. Звездочкой обозначены линии сапфира (материал КР-ячейки). На вставках приведен вид кристаллической структуры AuF_3 (вверху) и AuF_5 (внизу).

AuF_4^- к AuF_3 и от AuF_6^- к AuF_5 , обуславливающим увеличение электронной плотности на ядре. Аномально низкое значение δ шестикоординационного AuF_3 можно объяснить образованием по оси

z дополнительных π -связей за счет электронов атомных d_{zx} - и d_{xy} -орбиталей Au, более локализованных на атомах фтора по сравнению с делокализованными d -электронами в случае восьмикоорди-

национного AuF_4^- . В то же время в соединениях Au(V) степень делокализации можно считать практически неизменной. Хотя и нет строгой зависимости δ от структурных параметров, эта величина чувствительна к изменению координации атома Au.

На основании рентгенографических данных порошка AuF_5 было сделано предположение [18], что наиболее предпочтительной структурой AuF_5 можно считать закрученную в спираль полимерную цепочку (винтовая ось шестого порядка), которая состоит из координационных полиэдров — искаженных октаэдров $\text{Au}^{\text{V}}\text{F}_6$. Эти полиэдры соединены между собой в *цис*-положении мостиковыми Au-F-Au -связями: $\dots-\text{F-AuF}_4-\text{F-AuF}_4-\text{F}\dots$ (симметрия C_{2v}), причем расстояние $\text{Au}\cdots\text{Au}$ равно 4.24 Å, а длина связей Au-F_b должна быть не менее 2.12 Å. Авторами работы [18] отмечалось, что надежное определение структуры AuF_5 возможно только после получения рентгеноструктурных данных для кристаллического пентафторида золота.

Такие данные были получены в более поздней работе [16], авторами которой было обнаружено, что пентафторид золота в кристаллической фазе имеет схожую со структурой AuF_5 в паровой фазе димерную, слегка искаженную структуру симметрии D_{2h} , в которой молекулы AuF_5 соединены между собой экваториальными F-мостиками. При этом длина связей $R(\text{Au-F}_{ax}) = 1.891, 1.901$ Å; $R(\text{Au-F}_{eqv}) = 1.854, 1.874$ Å, $R(\text{Au-F}_b) = 2.013, 2.030$ Å.

О реализации димерной структуры кристаллического AuF_5 могут свидетельствовать результаты квантовохимических расчетов [16, 19]: $R(\text{Au-F}_{ax}) = 1.965$ Å, $R(\text{Au-F}_{eqv}) = 1.925$ Å, $R(\text{Au-F}_b) = 2.077$ Å (MP2) [16]; $R(\text{Au-F}_{ax}) = 1.887$ Å, $R(\text{Au-F}_{eqv}) = 1.846$ Å, $R(\text{Au-F}_b) = 2.024$ Å (B3LYP) [19].

На основании анализа совокупности экспериментальных и теоретических данных по структуре фторидов золота, а также предположительного описания геометрического строения AuF_n ($n = 1, 3, 5$), представленных в настоящей работе, для монокристаллического AuF_5 предпочтение отдается реализации именно димерной D_{2h} -структуры. Структурные параметры $(\text{AuF}_5)_2$ (симметрии D_{2h}) в кристаллическом состоянии представлены в нижней части табл. 2.

Особенностью колебательных спектров AuF_5 в твердой фазе является тот факт, что они по своим параметрам кардинально отличаются от спектров других пентафторидов металлов [14]. Так, в ИК-спектре AuF_5 наблюдаются три полосы: вблизи 645, 582, 540 cm^{-1} , а в спектре КР — две линии с частотами при 656, 597 cm^{-1} и линия вблизи 227 cm^{-1} с плечом при 220 cm^{-1} (рис. 2б). Частоты в области

660–590 cm^{-1} можно отнести к валентным, а частоты вблизи 220 cm^{-1} — к деформационным колебаниям AuF_5 в составе $(\text{AuF}_5)_2$. Полосы при 540 (ИК-спектр) и 550 cm^{-1} (КР-спектр) можно отнести к колебанию мостиковых связей. Такое отнесение не противоречит данным рентгеноструктурного анализа и свидетельствует в пользу полимерной структуры AuF_5 в твердой фазе. Анализ спектра КР AuF_5 в растворе HF дает основание предположить, что в этом случае он также имеет полимерную структуру, где каждый атом Au имеет октаэдрическое окружение, а соседние фрагменты AuF_6 соединены F-мостиками в *цис*-положениях. Линия вблизи 540 cm^{-1} может и не наблюдаться из-за низкой интенсивности колебаний F-мостиковых связей в спектрах КР жидких сред [20].

3. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ФТОРИДОВ ЗОЛОТА(V, VI И VII)

Изучению геометрической конфигурации фторидов золота методами квантовой химии посвящено относительно небольшое количество работ (см., например, работы [11, 12, 16, 19] и ссылки в них). Это связано с тем, что для многоэлектронных молекул, какими являются фториды золота, нахождение минимумов на потенциальных поверхностях энергии (ППЭ), определение строения молекул, расчет равновесных межъядерных расстояний и валентных углов, энергии химических связей и других параметров, сопряжено с заметными трудностями [21]. Только в последние годы с разработкой новых подходов, методик и алгоритмов квантовохимических расчетов [22] появились реальные возможности расчета структурных параметров и колебательных частот для фторидов золота(V, VI и VII).

Авторами работы [19] методами ХФ, MP2, СК, B3LYP были рассчитаны структурные параметры мономера, димера и тримера AuF_5 . Результаты расчетов показали, что для мономера AuF_5 реализуется квадратно-пирамидальная конфигурация (C_{4v}), которая может легко изменяться посредством структурной трансформации в ТБП-конфигурацию (высота барьера равна 9.5 кДж · моль⁻¹). Длины связей в AuF_5 (C_{4v}) составили: $R(\text{Au-F}_{ax}) = 1.80$ Å (ХФ), 1.888 Å (MP2), 1.867 Å (СК), 1.882 Å (B3LYP); $R(\text{Au-F}_{eqv}) = 1.858$ Å; 1.80 Å (ХФ), 1.93 Å (MP2), 1.905 Å (СК), 1.921 Å (B3LYP).

Анион AuF_6^- , как и ожидалось, имеет симметрию O_h при длинах связи Au-F , равных 1.939 Å. Небольшие отклонения от конфигурации идеального октаэдра, по-видимому, являются следствием заметных катион-анионных взаимодействий, характерных для большинства комплексных фторидов с участием сильных кислот Льюиса [2, 3, 7, 14].

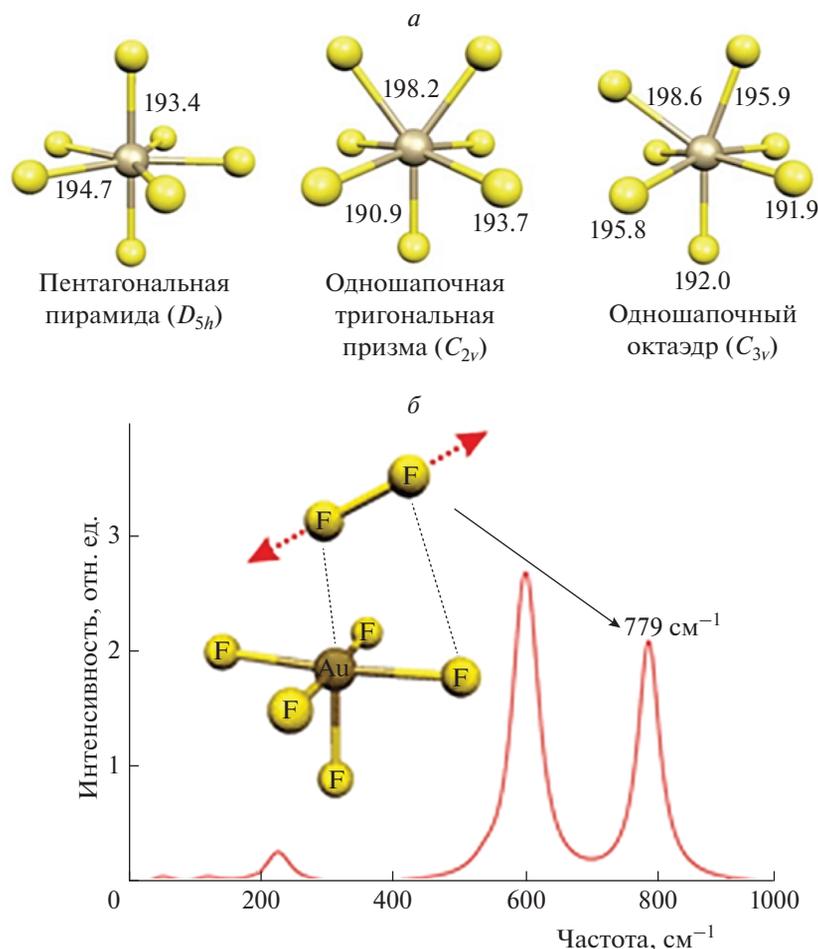


Рис. 3. *a* – Оптимизированные методом ВЗLYP структуры AuF_7 ; *б* – модельный спектр аддукта $\text{AuF}_5\text{--F}_2$.

Для изучения возможности получения степени окисления золота до Au(VI) и Au(VII) , авторами работ [19, 23] были рассмотрены низшие уровни электронного состояния молекул AuF_6 и AuF_7 . Результаты расчетов показали, что для молекулы AuF_6 существуют локальные минимумы, соответствующие низкоспиновому дублету (D_{2h}) и высокоспиновому секстету (O_h). Секстет лежит на $369.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ выше основного состояния дублета. За счет эффекта Яна–Теллера в дублете наблюдается уменьшение длины связей (Au–F)_{ax} ($\approx 0.12 \text{ \AA}$), а также небольшое нарушение симметрии в экваториальной плоскости, сопровождающееся структурной трансформацией $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$.

Экспериментальному исследованию возможности существования молекулы AuF_7 посвящена работа [24]. Ее авторы представили AuF_7 как реально существующее соединение Au(VII) лишь на основании наблюдавшейся в ИК-спектре одной полосы при 734 см^{-1} . Однако, согласно оценкам из работы [25], AuF_6 имеет огромное адиабатическое сродство к электрону ($\approx 8.2\text{--}9.6 \text{ эВ}$), что делает практически невозможным получение сте-

пени окисления Au выше +5. Авторы работ [19, 26] смогли обнаружить только один минимум на ППЭ основного состояния синглета d^4 молекулы AuF_7 – пятиугольную бипирамиду (D_{5h}) (рис. 3*a*) и ни одного устойчивого минимума для триплета и квинтета.

Модель VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) [27] для систем типа XY_7 предполагает реализацию еще двух координационных полиэдров в гепта-координатах [28]: одношапочную треугольную призму (C_{2v}) и одношапочный октаэдр (C_{3v}). Результаты расчетов [19, 26] показали, что структура одношапочной треугольной призмы молекулы AuF_7 является переходным состоянием с мнимой частотой в $70.3i \text{ см}^{-1}$. Оптимизация структуры одношапочного октаэдра (C_{3v}) дает стационарную точку с двумя мнимыми частотами ($50.7i$ и $37.0i \text{ см}^{-1}$). Оптимизированные структуры для этих точек располагаются на 16.5 (C_{2v}) и $17.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (C_{3v}) выше минимума D_{5h} .

Проведенные нами расчеты гармонических колебательных частот для фторидов Au(V) , Au(VI)

и Au(VII) показали, что AuF₇ в конформации основного состояния D_{5h} не имеет колебания с частотой (734 ± 3) см⁻¹, на основе наличия которой в [24] был идентифицирован AuF₇. Самые высокие расчетные значения частоты валентных колебаний для связей Au–F составили 634, 592 и 589 см⁻¹ для D_{5h} -, C_{2v} - и C_{3v} -структур соответственно. Самые высокие частоты, вычисленные для AuF₆ (631 см⁻¹), AuF₅ (633 см⁻¹) и (AuF₅)₂ (647 см⁻¹), также заметно ниже, чем частота 734 см⁻¹. Отметим, что вычисленные для AuF₅ и (AuF₅)₂ частоты хорошо коррелируют с экспериментальными данными, полученными авторами [5, 6, 16, 17].

В работах [23, 26] сделано предположение, что наблюдаемая в [24] частота 734 см⁻¹ принадлежит колебаниям аддукта AuF₅ · F₂, который более чем на 205 кДж · моль⁻¹ стабильнее, чем AuF₇. Результаты моделирования ИК-спектра AuF₅ · F₂ (рис. 3б) показали, что он сформирован слабыми полосами в области 50–250 см⁻¹, а также двумя сильными полосами при 595 и 779 см⁻¹. Полосы вблизи 50–250 и 595 см⁻¹ могут быть отнесены к деформационным и валентному колебанию связей Au–F, а частота 779 см⁻¹ – к колебанию связи F–F молекул F₂ в составе AuF₅ · F₂. Отметим, что длина связи F–F в зависимости от координации молекул F₂ в составе аддукта AuF₅ · F₂, находящихся в сильном поле AuF₅, может увеличиваться. Это ведет к смещению частоты этой связи в область более низких значений на 30–40 см⁻¹. По-видимому, именно эту частоту (734 см⁻¹) наблюдали авторы работы [24].

4. ФТОРИДЫ ЗОЛОТА (IV И VI) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Экстремальные условия, в частности высокие и сверхвысокие давления, широко используются как средство изучения природы веществ и происходящих в них явлений [29]. Эти условия применяются в качестве методов получения новых и обработки уже известных материалов [30]. Сверхвысокие давления в настоящее время активно используются в различных областях физики твердого тела, химии, геофизики, геохимии и др. [31, 32].

Для химии веществ, находящихся в условиях высокого давления, существен тот факт, что в этом случае происходит не только уменьшение межатомных расстояний и объема атомов, но и принципиальная перестройка электронных уровней [31, 33]. Вследствие этого вещество, находящееся в “сжатом” состоянии, может проявлять совершенно иные свойства, отличающиеся от присущих ему свойств при атмосферном давлении.

В работе [34] было показано, что окислительная способность фтора усиливается с ростом давления. Поэтому при условии устойчивости фто-

ридов Au при высоких давлениях можно ожидать появления новых окислительных состояний золота, которые не проявляются при атмосферном давлении.

Недавно [35] с использованием методов теории функционала плотности и CALYPSO (*Crystal structure AnaLYsis by Particle Swarm Optimization*) [36] были изучены структура и устойчивость соединений Au_mF_n ($m = 1, n = 1-7$ или $m = 2, n = 1$) при давлениях 1 атм. и 25, 50, 100, 200 ГПа. Устойчивость соединений Au_mF_n определялась путем вычисления и сравнения значений энтальпии образования каждого соединения в диапазоне давлений $\Delta P = 0-200$ ГПа (рис. 4а). Результаты расчетов [35] показали, что с ростом давления фториды Au₂F, AuF₂, AuF₄ и AuF₆ становятся стабильными, тогда как устойчивый при атмосферном давлении AuF₅ разлагается на AuF₄ и AuF₆. Было также показано, что в диапазонах давления, характерных для стабильных фторидов Au_mF_n (рис. 4б), можно проводить реакции их синтеза. Например, реакция AuF₃ с Au при $P \geq 13.3$ ГПа дает AuF₂, фторид AuF₄ может быть синтезирован с использованием AuF₃ и AuF₅ в качестве прекурсоров при $P \geq 13.5$ ГПа, а AuF₆ можно получить при более низких давлениях ($P \geq 5.0$ ГПа) смеси AuF₅ и F₂.

Соединения Au_mF_n ($m = 1, n = 1-7$ или $m = 2, n = 1$) в условиях высокого давления проявляют также интересные структурные особенности. Так, с ростом давления структура AuF₃ с пространственной группой $P6_322$ трансформируется в структуру $P-1$. Обе структуры содержат квазиквадратные блоки AuF₄; при этом с увеличением давления одиночные F-мостики, находящиеся в *цис*-положении, превращаются в двойные F-мостики.

Соединение AuF₄ стабилизируется в тетрагональной структуре с пространственной группой $I4/m$ при $P \geq 13.5$ ГПа, содержащей плоские квадратные молекулярные блоки. Примечательно, что ближайшее расстояние относительно атомов Au–Au при $P = 50$ ГПа составляет 3.85 Å. Эта величина заметно превышает расстояние аурофильного взаимодействия, составляющее 3.0 Å и указывает на очень слабое взаимодействие между соседними атомами золота. Структура AuF₅ с пространственной группой $Pnma$ при $P = 1.0$ атм. состоит из димеров (AuF₅)₂ и становится нестабильной при $P \geq 17.3$ ГПа.

Устойчивость молекулы AuF₆ прогнозируется в тригональной структуре (пространственная группа $R-3$), состоящей из октаэдрических блоков AuF₆. Ближайшее расстояние относительно атомов Au–Au (4.22 Å) в этой структуре заметно больше, чем в AuF₄. Кратчайшее расстояние F–F составляет 2.22 Å. Оно намного превышает длину ковалентной связи F–F (1.44 Å) [37] и указывает

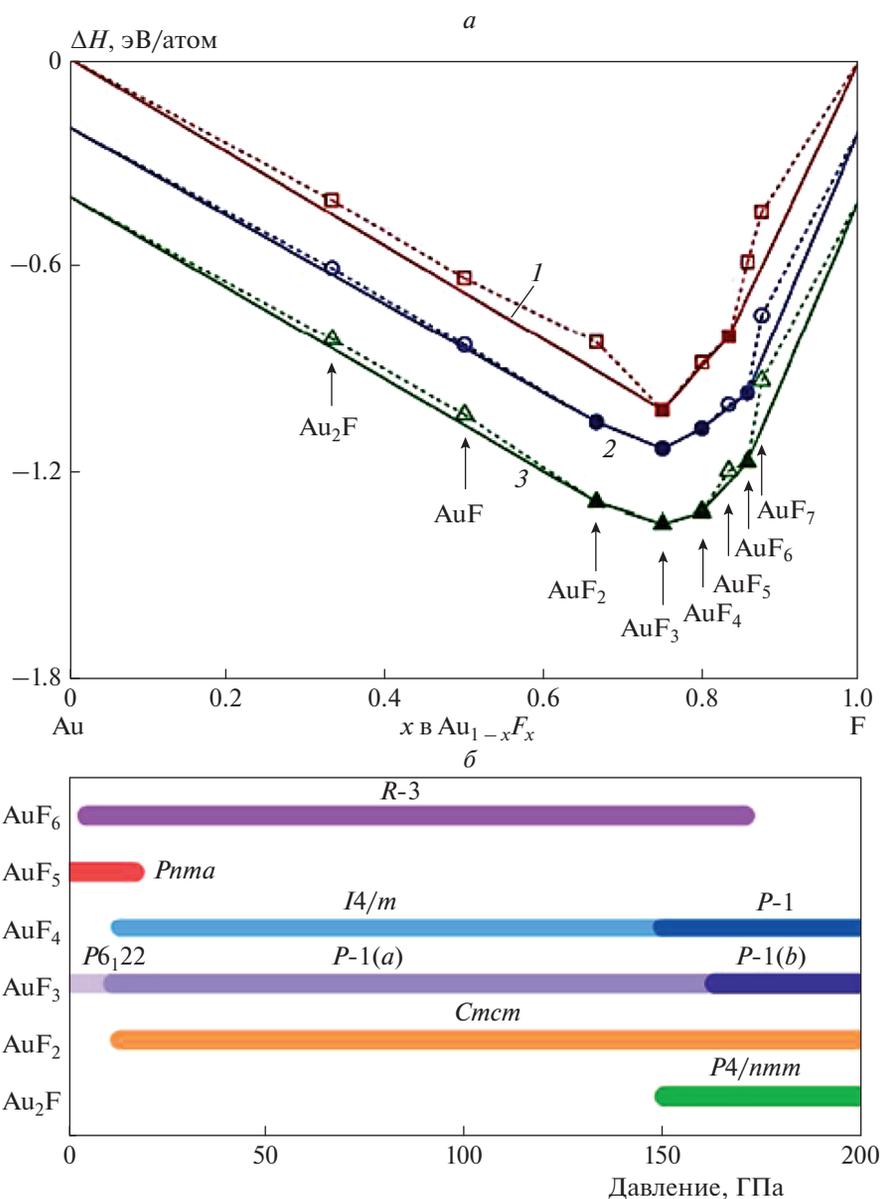


Рис. 4. Устойчивость соединений Au_mF_n ($m = 1, n = 1-7$ или $m = 2, n = 1$); *a* – энтальпии образования Au_mF_n при разных давлениях: 1 – 1 атм, 2 – 25 ГПа, 3 – 50 ГПа (темные и светлые точки соответствуют устойчивым и неустойчивым соединениям Au_mF_n); *б* – диапазоны давления для стабильных Au_mF_n .

на то, что AuF_6 является молекулярным кристаллом. По мнению авторов работы [35], учитывая большую величину электроотрицательности фтора (3.98) и особенности молекулярных кристаллов, степени окисления Au в AuF_4 и AuF_6 могут быть идентифицированы как (+4) и (+6) соответственно.

5. ФТОРИДЫ ЗОЛОТА В УСЛОВИЯХ МАТРИЧНОЙ ИЗОЛЯЦИИ

Метод низкотемпературной матричной изоляции (МИ) широко используется для синтеза соединений, неустойчивых при комнатной темпе-

ратуре, а также химически высокоактивных, токсичных и взрывоопасных веществ [38]. По спектрам молекул в условиях МИ могут быть определены их фрагменты, стехиометрия, симметрия и даже геометрические параметры [39].

В работах [40, 41] для синтеза фторидов золота в матрицах аргона, неона ($T = 4$ К) и фтора ($T = 12$ К) аналогично работе [10] использовался метод лазерной абляции. Результаты предварительных экспериментов в Ag-матрице (0.4% F_2) показали [40], что в ИК-спектрах присутствуют полосы при 640.1, 575.1 и 474.7 cm^{-1} . При отжиге матрицы до $T = 30$ К наблюдалась новая полоса при 646.1 cm^{-1} . Увеличе-

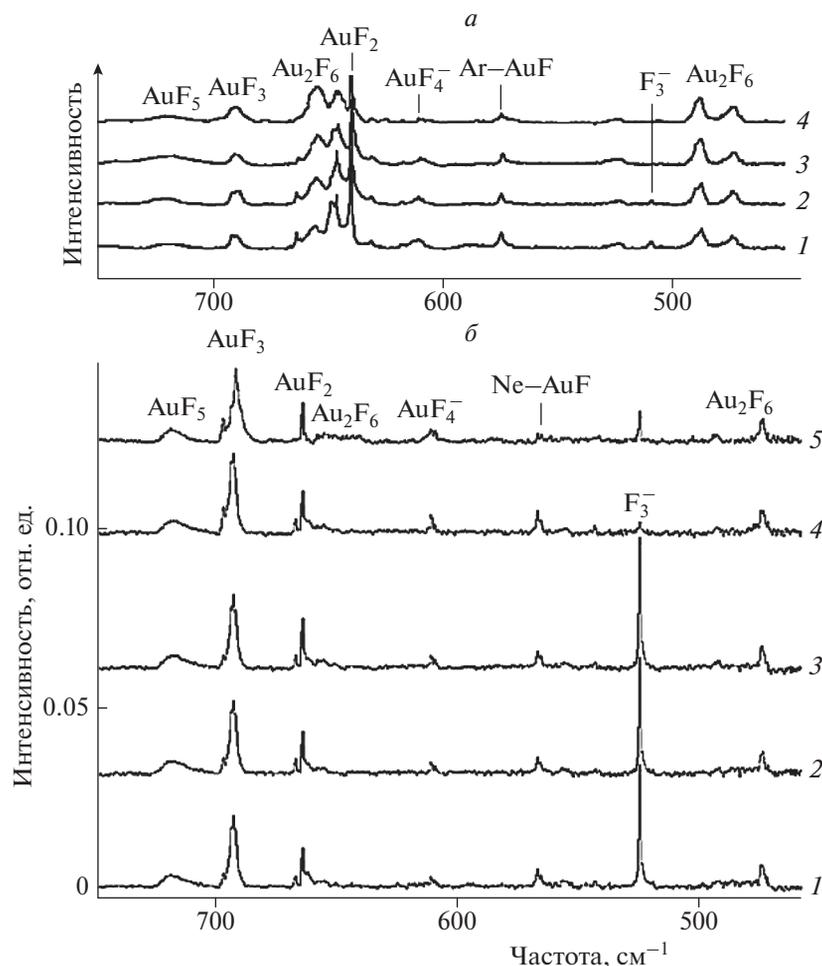


Рис. 5. ИК-спектры продуктов реакций атомарного Au и F_2 в условиях избытка Ar (а) и Ne (б) при $T = 4$ К; сверху 1 – Au + F_2 (4%) после 1 ч выдержки, 2 – после отжига до $T = 35$ К, 3 – после облучения ($\lambda > 220$ нм), 4 – после отжига до $T = 40$ К; внизу: 1 – Au + F_2 (0.4%) после 1 ч выдержки, 2 – после 15 мин облучения $\lambda > 530$ нм, 3 – после 15 мин облучения при $\lambda > 380$ нм, 4 – после 15 мин облучения при $\lambda = 240\text{--}380$ нм, 5 – после отжига до $T = 10$ К.

ние концентрации F_2 в смеси до 4.0% привело к появлению дополнительной группы полос при 720, 690.1, 655.0, 610.6, 489.0 см^{-1} (рис. 5а). В экспериментах с использованием Ne-матрицы [41] (рис. 5б) наблюдались полосы при 720.0, 692.4, 664.8, 611.3 и 567.2 см^{-1} , (полоса при 692.4 см^{-1} обладала наибольшей интенсивностью).

Перечисленные выше полосы в ИК-спектрах продуктов реакции атомов Au с F_2 в условиях матричной изоляции отнесены к колебаниям Ng–AuF (Ng = Ne, Ar), AuF_2 , AuF_3 , AuF_4^- , AuF_5 и Au_2F_6 . Так, частота 720 см^{-1} отнесена к валентному колебанию Au–F в мономере AuF_5 . Полосы при 567.2 и 575.1 см^{-1} в Ne- и Ar-матрицах, соответственно, принадлежат колебанию Au–F молекулы AuF в составе комплекса Ng–AuF. Интенсивные полосы при 640.1 (Ar) и 664.8 см^{-1} (Ne) относятся к антисимметричному колебанию связи Au–F мо-

лекулы AuF_2 . Результаты анализа сдвигов частоты Au–F в Ar- и Ne-матрицах указывают на отсутствие химической связи Ng–Au, наличие которой наблюдалась в случае молекулы AuF. Согласно результатам квантовохимических расчетов [41], частота антисимметричного колебания связи Au–F молекулы AuF_2 составляет 647 см^{-1} , что ниже экспериментального значения в матрице Ne (664.8 см^{-1}). Средняя по интенсивности полоса при 690.1 см^{-1} (Ar) и наиболее интенсивная полоса при 692.4 см^{-1} (Ne) относятся к антисимметричному колебанию связи Au–F в AuF_3 .

Рост поглощения на частотах 611.3 (Ne) и 610.6 см^{-1} (Ar) после облучения Ar- и Ne-матриц УФ-излучением с $\lambda > 380$ и $\lambda = 240\text{--}380$ нм, соответственно, которое разрушает $[F_3]^-$ -группу, дает основание предполагать, что причиной такого роста является образование аниона $[AuF_4]^-$, имею-

шего структуру плоского квадрата (симметрия D_{4h}) [41]. При этом расчетная частота 617.2 см^{-1} отнесена к антисимметричному колебанию Au—F с типом симметрии E_u .

Группы полос поглощения при $655, 646 \text{ см}^{-1}$ (Ar) и $655, 644 \text{ см}^{-1}$ (Ne), а также при $489, 475 \text{ см}^{-1}$ (Ar) и $494, 474 \text{ см}^{-1}$ (Ne) могут быть отнесены соответственно к валентным и деформационным колебаниям связи Au—F в димере Au_2F_6 . Однако, как уже отмечалось, для молекул типа Au_2F_6 концевые и мостиковые колебания трудно различимы. Поэтому можно предположить, что полосы при 646 и 474 см^{-1} относятся к колебаниям терминальной и мостиковой связей Au—F в димере Au_2F_6 , а более интенсивные полосы при 655 и 489 см^{-1} — к колебаниям соответствующих связей в тримере Au_3F_9 .

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования молекулярной и кристаллической структуры бинарных фторидов золота на первых этапах были серьезно осложнены из-за их аномально высокой реакционной способности и, как следствие, трудностей в обращении с этими веществами. По мере развития технологий и появления новых конструкционных материалов структурные исследования фторидов золота вышли на новый качественный уровень. Результаты этих исследований показали, что фториды золота — это первые соединения, в которых степень окисления золота составляет (+5), а возможно, и (+7), и продемонстрировали примеры реализации редкой степени окисления Au, равной (+2).

В результате реакции атомов Au, полученных методом лазерной абляции, с F_2 при избытке аргона и неона наряду с более тяжелым известным гомологом AgAuF получен новый гомолог NeAuF , характеризующийся сильной химической связью Ne—AuF. В ИК-спектрах аргоновой и неоновой матриц идентифицированы молекулы AuF_2 , AuF_3 , AuF_4^- и AuF_5 , при этом ИК-спектры AuF_2 — это первое наблюдение бинарного фторида золота Au(II). Весьма интересным оказалось наличие в спектрах полос мостиковой и терминальных связей Au—F, отнесенных к колебаниям димера Au_2F_6 .

Изучение фазовых диаграмм, структуры и электронных свойств бинарных фторидов Au при высоких давлениях показали, что AuF_4 и AuF_6 представляют собой стабильные молекулярные кристаллы со степенью окисления Au, равной (+4) и (+6) соответственно. Полученные результаты не только дополняют ряд промежуточных состояний окисления Au, но и свидетельствуют о возможности реализации для Au беспрецедентно высокой степени окисления. Детальный анализ

электронных свойств бинарных фторидов золота свидетельствует о том, что ионные связи Au—F играют ключевую роль в определении их стабильности. Кроме того, для стабилизации AuF_4 требуются меньшие давления, чем для стабилизации CuF_4 или AgF_4 .

Отметим, что рассчитанные фазовые диаграммы устойчивости соединений Au_mF_n ($m = 1, n = 1-7$ или $m = 2, n = 1$) при высоких давлениях могут оказаться весьма полезной “путевой картой” для будущего экспериментального синтеза указанных бинарных фторидов золота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Synthetic Fluorine Chemistry / Eds. Olah G.A., Chambers R.D., Prakash G.K.S. N.Y.: Wiley Inter-Science, 1992.
2. *Набиев Ш.Ш., Соколов В.Б., Чайванов Б.Б.* // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 12. С. 1135.
3. *Brock D.S., Schrobilgen G.J., Žemva B.* // Comprehensive Inorg. Chem. II. Eds. Reedijk J., Poeplemeier K. Oxford: Elsevier, 2013. V. 1. P. 755.
4. *Puddephatt R.J.* The Chemistry of Gold. N.Y.: Elsevier, 1978.
5. *Leary K., Bartlett N.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972. № 15. P. 903.
6. *Соколов В.Б., Прусаков В.Н., Рыжков А.В. и др.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 884.
7. *Набиев Ш.Ш., Соколов В.Б.* // Хим. физика. 2013. Т. 32. № 4. С. 15.
8. *Mohr F.* // Gold Bull. 2004. V. 37. № 3. P. 164.
9. *Schroder D., Hrusak J., Tornieporth-Oetting I.C. et al.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 1994. V. 33. № 2. P. 212.
10. *Evans C.J., Gerry M.C.L.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 7. P. 1560.
11. *Reffy B., Kolonits M., Schulz A. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 13. P. 3127.
12. *Schmidbaur H., Schier A.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 9. P. 1931.
13. *Žemva B., Lutar K., Jesih A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 11. P. 4192.
14. *Набиев Ш.Ш., Соколов В.Б., Чайванов Б.Б.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 5. С. 829.
15. *Brunvoll J., Ischenko A.A., Sokolov V.B. et al.* // Acta Chem. Scand. 1982. V. A36. № 9. P. 705.
16. *Hwang I., Seppelt K.* // Angew. Chem. Intern. Ed. 2001. V. 40. № 19. P. 3690.
17. *Соколов В.Б., Циноев В.Г., Рыжков А.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. № 3. С. 345.
18. *Киселев Ю.М., Попов А.И., Горюнов А.В. и др.* // ЖНХ. 1990. Т. 35. № 3. С. 611.
19. *Riedel S., Kaupp M.* // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 3. P. 1228.
20. *Набиев Ш.Ш.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 4. С. 715.
21. *Mueller M.* Fundamentals of Quantum Chemistry. N.Y.: Kluwer, 2001.

22. *Lewars E.* Computational Chemistry. Dordrecht: Springer, 2011.
23. *Riedel S., Kaupp M.* // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. № 5–6. P. 606.
24. *Тимаков А.А., Прусаков В.Н., Дробышевский Ю.В.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 291. С. 125.
25. *Craciun R., Picone D., Long R.T.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 3. P. 1056.
26. *Himmel D., Riedel S.* // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. № 13. P. 5338.
27. *Gillespie R.J.* // *Coord. Chem. Rev.* 2008. V. 252. P. 1315.
28. *Hoffmann R., Beier B., Muetterties E.* // *Inorg. Chem.* 1977. V. 16. № 3. P. 511.
29. *Recio J.M., Menendez J.M., de la Roza A.O.* An Introduction to High-Pressure Science and Technology. N.Y.: CRC Press, 2016.
30. *Алиев И.И., Коварский А.Л., Бучаченко А.Л.* // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 5. С. 11.
31. *Blank V.D., Estrin E.I.* Phase Transitions in Solids Under High Pressure. N.Y.: CRC Press, 2014.
32. *Жаров А.А., Коновалова И.Б.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 7. С. 76.
33. *Geballe Z., Liu H., Mishra A.* // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2018. V. 57. № 3. P. 688.
34. *Peng F., Botana J., Wang Y.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. V. 7. № 22. P. 4562.
35. *Lin J., Zhang S., Guan W.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 30. P. 9545.
36. *Wang Y., Lv J., Zhu L.* // *Comput. Phys. Commun.* 2012. V. 183. № 10. P. 2063.
37. *Miao M.* // *Nature Chem.* 2013. V. 5. № 10. P. 846.
38. *Turner J., Poliakoff M.* // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1986. V. 324. № 8. P. 819.
39. *Tretyakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A.* Cryochemical Technology of Advanced Materials. Berlin-Heidelberg: Springer, 1997.
40. *Wang X., Andrews L., Willmann K. et al.* // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2012. V. 51. № 42. P. 10628.
41. *Wang X., Andrews L., Brosi F.* // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 4. P. 1397.