

УДК 542.128.1

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСОВ ТРИМЕТОКСИАЛЮМИНИЯ С НЕЙТРАЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ****Н.В. Алексеев***ГНИИ химии и технологии элементоорганических соединений, Москва*

E-mail: nalekseev1@rambler.ru

Статья поступила 23 февраля 2013 г.

Методом MP2/6-31(2d,p) с использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly проведены расчеты пространственных и электронных структур комплексов триметоксиалюмина с нейтральными молекулами. Методами AIM и NBO определены основные характеристики связей алюминия в этих молекулах. Показано, что эти связи можно охарактеризовать как связи между атомами с "закрытыми оболочками".

Ключевые слова: алюмооксаны, комплексы, квантовая химия, метод AIM, метод NBO.

Характерным свойством всех алюминийорганических соединений является высокая склонность к димеризации и образованию разнообразных комплексов, в том числе и с молекулами растворителей. Это обстоятельство оказывает большое влияние на поведение алюминийорганических соединений в химических процессах. Комплексы триалкилалюминия с нейтральными молекулами были получены уже давно и неоднократно исследовались методами ЯМР и ИК спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, электронографии и квантовой химии [1—11]. Сведений о строении и свойствах аналогичных комплексов алюмоксанов в современной литературе немного. В Кембриджском банке структурных данных [12] имеются сведения о структурах комплексов $\text{Al}(\text{O}-\text{CR}_3)_3$ ($\text{R} = \text{CF}_3$ и SiPh_3) с диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном и диметиламином [13—17]. Неэмпирических теоретических расчетов строения комплексов алюмоксанов с нейтральными молекулами, распределения электронной плотности в этих соединениях и топологических характеристик связей алюминия не проводилось. Между тем эти данные представляют большой интерес для исследователей, работающих в области химии алюминийорганических соединений. Поэтому было предпринято настоящее исследование пространственных и электронных структур комплексов триметоксиалюминия с нейтральными молекулами.

Расчеты структур молекул, волновых функций и топологических характеристик связей исследованных молекул проводили с использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly [18] и программ AIMALL [19] и NBO 5.G [20].

Как было показано в работах [9—11], при изучении процессов комплексообразования алюминийорганических соединений с галогеносодержащими основаниями и кислотами Льюиса методами квантовой химии наилучшие результаты получаются с использованием приближения MP2/6-31G(d,p). Для проверки возможности использования этого приближения в данном исследовании были рассчитаны структуры комплексов три(перфторбутоксид)алюминия с тетрагидрофураном и трибутоксидалюминия с диметиламином. Экспериментальные и вычисленные (с использованием приближения MP2/6-31(2d,p)) величины структурных параметров обоих

Т а б л и ц а 1

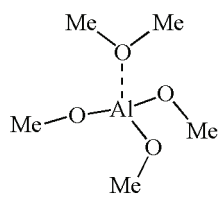
Экспериментальные и вычисленные (MP2/6-31(2d,p) величины структурных параметров три(перфторбутоксид)-тетрагидрофуран-алюминия и три(*t*-бутоксид)-диметиламин-алюминия

Межатомное расстояние	Эксперимент [13, 17], Å	Расчет, Å	Валентный угол	Эксперимент [13, 17], град.	Расчет, град.	
Три(перфторбутоксид)-тетрагидрофуран-алюминий						
Al—O(C)	1,699(2)	1,709	O—Al—O _(ТГФ)	106,9(0,5)	109,9	
	1,709(2)	1,718		101,0(0,5)	96,6	
	1,707(2)	1,716		104,0(0,5)	101,0	
Al—O(ТГФ)	1,826(3)	1,860	(C)O—Al—O(C)	115,8(0,7)	117,7	
	O—C(CF ₃)	1,374(3)		1,403	111,3(0,7)	113,9
		1,351(3)		1,401	116,1(0,7)	114,9
C—C(CF ₃)	1,363(3)	1,402	Al—O—C(CF ₃)	149,9(0,8)	136,7	
	1,537(4) _{ср}	1,536 _{ср}		152,1(0,9)	138,1	
	C—F	1,348(4) _{ср}		1,378 _{ср}	F—C—F	108,3(1,5) _{ср}
CAO*		0,024			4,8	
Три(<i>t</i> -бутоксид)-диметиламин-алюминий						
Al—O(C)	1,728(3)	1,737	O—Al—N	106,0(0,5)	102,5	
	1,685(3)	1,728		98,9(0,4)	98,8	
	1,713(3)	1,729		101,0(0,4)	100,5	
Al—N	1,987(2)	1,997	(C)O—Al—O(C)	119,9(0,4)	119,8	
	O—C(<i>t</i> -бутил)	1,424(3)		1,478	111,5(0,4)	112,8
		1,399(4)		1,468	115,8(0,5)	117,5
C—C	1,413(3)	1,475	Al—N—C	111,1(0,6)	109,3	
	1,507(4) _{ср}	1,550 _{ср}		113,9(0,6)	111,7	
	N—C	1,484(4) _{ср}		1,528 _{ср}	C—C—C	109,7(0,6) _{ср}
CAO*		0,039			1,4	

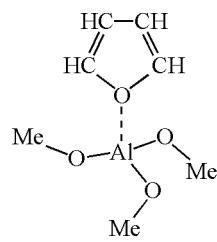
* Среднее абсолютное отклонение.

комплексов приведены в табл. 1. Судя по полученным данным, выбранное нами приближение хорошо воспроизводит длины связей и величины валентных углов, в том числе и расстояний (CH₃O)₃Al···O(ТГФ) и (CH₃O)₃Al···N(CH₃)₂H. Последнее обстоятельство позволяет сделать вывод, что такого рода комплексы могут существовать не только в кристаллическом состоянии, но и в виде свободных молекул. Приближение MP2/6-31(2d,p) было использовано нами для расчетов всех исследованных соединений. Данные об их строении представлены на рис. 1.

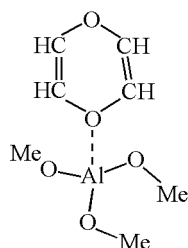
В рамках рассматриваемой проблемы наибольший интерес для нас представляют связи атома алюминия с атомами кислорода, азота и серы, посредством которых нейтральные молекулы объединяются в комплексы. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, в исследованных комплексах расстояния Al···X (X = O, N, S) изменяются в пределах от 1,955 (в I и II) до 2,705 Å (в VIII). Эти величины больше сумм ковалентных радиусов Al и O (~1,91 Å), Al и N (~1,93 Å), Al и S (~2,20 Å), но намного меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов (3,13, 3,34 и 3,68 Å соответственно) [22—25]. Из-за существенного различия электроотрицательностей Al (1,47) и O (3,50), N (3,07), S (2,60) длины валентных связей Al—O, Al—N и Al—S, как правило, меньше сумм ковалентных радиусов упомянутых элементов.



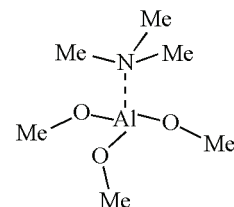
Межатомное расстояние, Å		Валентный угол, град.	
Al-O _{Me}	1,716 _{cp}	Me ₂ O-Al-OMe	99,1 _{cp}
Al...O _{эфир}	1,955	MeO-Al-OMe	117,4 _{cp}
O-C _{Me}	1,400 _{cp}	Me-O-Me	111,8
Δ	0,271		



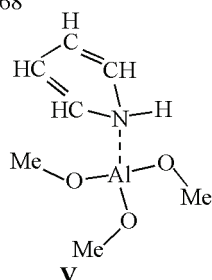
Межатомное расстояние, Å		Валентный угол, град.	
Al-O _{Me}	1,714 _{cp}	O _{фур} -Al-OMe	98,4 _{cp}
Al...O _{фур}	1,955	MeO-Al-OMe	118,0 _{cp}
O-C _{Me}	1,459 _{cp}	HC-O-CH	107,3
O-CH	1,441		
C=C	1,365		
HC-CH	1,466		
Δ	0,244		



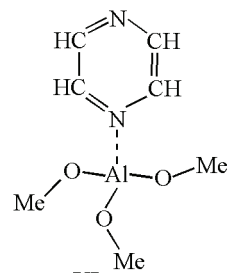
Межатомное расстояние, Å		Валентный угол, град.	
Al-O _{Me}	1,720 _{cp}	O _{диокс} -Al-OMe	99,1 _{cp}
Al...O _{диокс}	2,003	MeO-Al-OMe	117,6 _{cp}
O-C _(Me)	1,461 _{cp}	CH-O-CH	114,3 _{cp}
O-CH	1,464		
C=C	1,338		
Δ	0,268		



Межатомное расстояние, Å		Валентный угол, град.	
Al-O _{Me}	1,725 _{cp}	N-Al-OMe	99,9 _{cp}
Al...N	1,987	MeO-Al-OMe	117,1 _{cp}
O-C _{Me}	1,458 _{cp}	Me-N-Me	110,2
N-C	1,524		
Δ	0,299		



Межатомное расстояние, Å		Валентный угол, град.	
Al-O _{Me}	1,718 _{cp}	N-Al-OMe	99,6 _{cp}
Al...N	2,063	MeO-Al-OMe	130,1 _{cp}
O-C _{Me}	1,460 _{cp}	CH-N-CH	106,0
N-C	1,468		
C=C	1,368		
Δ	0,286		



Межатомное расстояние, Å		Валентный угол, град.	
Al-O _{Me}	1,719 _{cp}	N-Al-OMe	99,5 _{cp}
Al...N	2,006	MeO-Al-OMe	132,0 _{cp}
O-C _{Me}	1,458 _{cp}	HC-N-CH	119,2
N-C	1,371		116,4
C=C	1,401		
Δ	0,279		

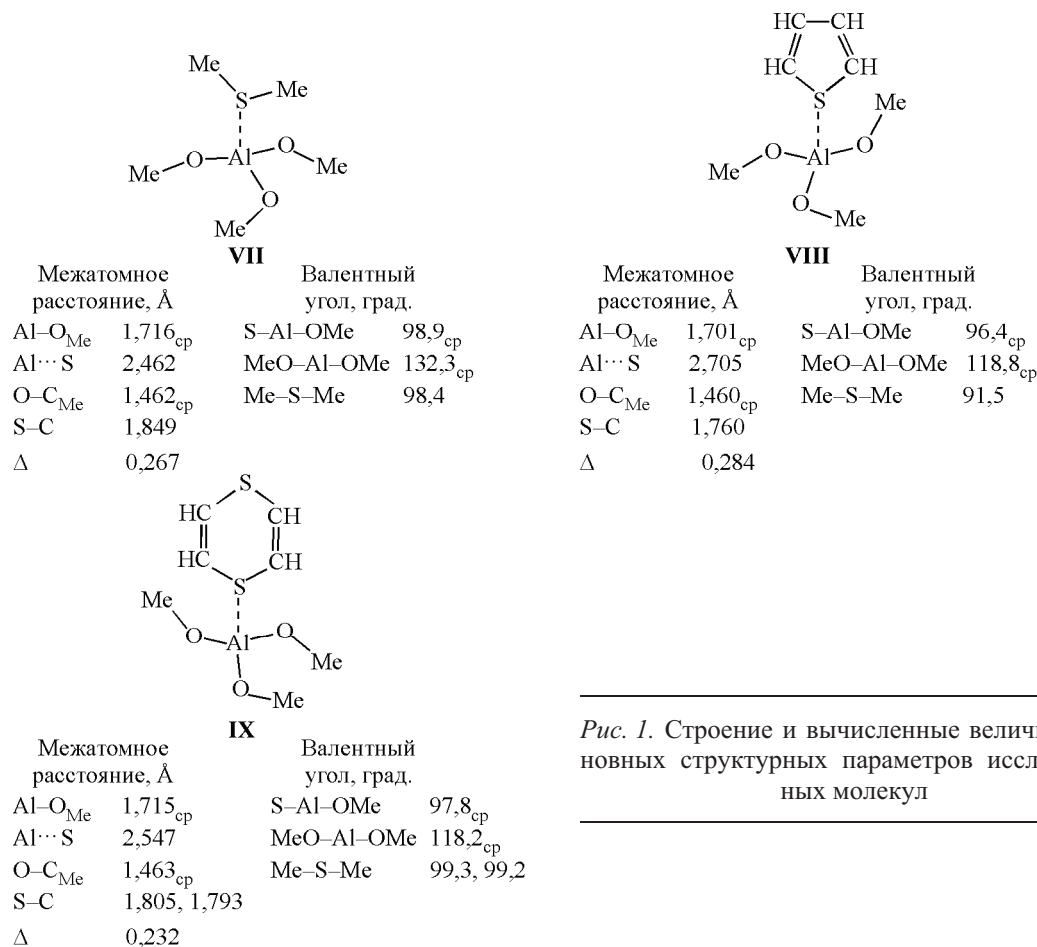
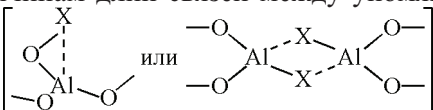


Рис. 1. Структура и вычисленные величины основных структурных параметров исследованных молекул

Результаты поиска по материалам Кембриджского банка структурных данных с использованием программы MOGUL [27] показывают, что длины связей Al—O изменяются с изменением числа атомов кислорода, связанных с Al. Так, в соединениях, где Al связан с тремя атомами O, они равны $1,675 \pm 0,026 \text{ \AA}$, в соединениях, где он связан с четырьмя атомами O — $1,714 \pm 0,023 \text{ \AA}$, и в соединениях, где он связан с пятью атомами O — $1,842 \pm 0,035 \text{ \AA}$. Скудность экспериментальных данных препятствует проведению такого же анализа для связей Al—N и Al—S. Тем не менее некоторые экспериментальные данные все же имеются. Как было показано выше (см. табл. 1) в трибутоксидиметиламиналюминии связь Al—N равна $1,982 \text{ \AA}$ [28], в (μ 2-третбутоксидиметиламино)-тетраakis(третбутоксидиметиламино)-диалюминии две мостиковые связи Al—N равны $1,942 \text{ \AA}$ [29], а в бис-(иминодиацетат)алюминии, где координационный полиэдр алюминия представляет собой тетрагональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой расположены четыре атома кислорода, а аксиальные положения занимают атомы азота, связи Al—N равны $2,049 \text{ \AA}$ [30]. В выпуске Кембриджского банка структурных данных 2013 г. [12] имеются сведения о пяти молекулах алюминийорганических соединений, где в ближайшее окружение Al входят и атомы кислорода, и атом серы [28—32]. Координационный полиэдр Al в этих молекулах представляет собой искаженную тригональную бипирамиду, в которой экваториальные положения занимают 2 атома O и атом S, а аксиальные — 1 атом O и 1 атом S. Расстояние Al—S_{экр} там равно $2,360_{ср} \text{ \AA}$, а Al—S_{акс} — $2,961_{ср} \text{ \AA}$.

Расчеты по модифицированному уравнению Стивенсона—Шомакера [26], одним из параметров которого является разность величин электроотрицательностей атомов, образующих связь, дают следующие величины длин связей: Al—O 1,71 Å, Al—N 1,79 Å и Al—S 2,17 Å.

Таким образом, расстояния Al···O, Al···N и Al···S в исследованных соединениях близки к тем экспериментальным величинам длин связей между упомянутыми атомами, которые ха-

рактерны для соединений типа  (X = O, N, S), но больше упо-

мянутых вышевычисленных величин длин связей Al—O, Al—N и Al—S.

Сближение атома Al триметоксиалана с атомами O, N и S нейтральных молекул до тех расстояний, которые реализуются в соединениях I—IX, может происходить:

- в результате кулоновских взаимодействий разноименно заряженных атомов;
- в результате образования химических связей.

Чтобы решить, какой из процессов реализуется в данном случае, был предпринят расчет топологических характеристик связей Al···X (X = O, N, S) и Al—OCH₃ молекул исследуемых соединений. Результаты этих расчетов представлены в табл. 2 и 3. Как видно из полученных данных, у всех молекул на поверхности $\rho(r)$ (функции, описывающей распределение электронной плотности в молекуле) между атомами Al и X (X = O, N, S) имеются критические точки типа (3, -1) с координатами r_c , в которых градиент $\rho(r)$ равен нулю. Наличие таких точек является необходимым условием существования межатомной связи. Величины лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(r_c)$ в критических точках (3, -1) у всех молекул положительны, а от-

Т а б л и ц а 2

Характеристики критических точек связей алюминия в исследованных молекулах

Молекула	Связь	Длина связи, Å	$\rho(r_c)$	$\nabla^2\rho(r_c)$	Собственные значения гессиана $\rho(r_c)$				Вклад кинетической энергии		Плотность потенциальной энергии $V^e(r_c)$
					λ_1	λ_2	λ_3	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$G(r_c)$	$G(r_c)/\rho(r_c)$	
I	Al···O	1,955	0,0543	0,4296	-0,0938	-0,0874	0,6110	0,1535	0,0979	1,0371	-0,0884
	Al—OCH ₃	1,716 _{cp}	0,0943	0,8472	-0,1802	-0,1687	1,1964	0,1506	0,2045	2,1686	-0,1972
II	Al···O	1,955	0,0449	0,3620	-0,0716	-0,0691	0,5027	0,1424	0,0804	1,7906	-0,0703
	Al—OCH ₃	1,714 _{cp}	0,0961	0,8660	-0,1855	-0,1707	1,2225	0,1517	0,2096	2,1811	-0,2027
III	Al···O	1,936	0,0480	0,3907	-0,0795	-0,0740	0,5442	0,1461	0,0872	1,8167	-0,0767
	Al—OCH ₃	1,720 _{cp}	0,0953	0,8492	-0,1834	-0,1687	1,2014	0,1526	0,2056	2,1573	-0,1989
IV	Al···N	1,987	0,0599	0,3772	-0,0950	-0,0949	0,5672	0,1675	0,0938	1,5659	-0,0933
	Al—OCH ₃	1,735 _{cp}	0,0931	0,8320	-0,1784	-0,1649	1,1754	0,1518	0,2005	2,1536	-0,1930
V	Al···N	2,063	0,0462	0,2803	-0,0669	-0,0653	0,4126	0,1621	0,0681	1,4740	-0,0661
	Al—OCH ₃	1,718 _{cp}	0,0956	0,8570	-0,1839	-0,1700	1,2109	0,1519	0,2074	2,1694	-0,2005
VI	Al···N	2,006	0,0527	0,3483	-0,0827	-0,0808	0,5118	0,1616	0,0836	1,5863	-0,0801
	Al—OCH ₃	1,719 _{cp}	0,0943	0,8476	-0,1813	-0,1674	1,1965	0,1515	0,2045	2,1686	-0,1971
VII	Al···S	2,462	0,0321	0,1048	-0,0322	-0,0312	0,1681	0,1915	0,0311	0,9688	-0,0360
	Al—OCH ₃	1,716 _{cp}	0,0950	0,8064	-0,1821	-0,1640	1,1527	0,1580	0,1974	2,0779	-0,1932
VIII	Al···S	2,705	0,0196	0,0644	-0,0142	-0,0072	0,0858	0,1247	0,0177	0,9031	-0,0194
	Al—OCH ₃	1,701 _{cp}	0,0995	0,9092	-0,1937	-0,1756	1,2786	0,1444	0,2206	2,2170	-0,2137
IX	Al···S	2,547	0,0302	0,1072	-0,0301	-0,0273	0,1647	0,1742	0,0306	1,0132	-0,0343
	Al—OCH ₃	1,715 _{cp}	0,0965	0,8660	-0,1858	-0,1705	1,2227	0,1457	0,2098	2,1741	-0,2031

Примечание. За исключением длин межатомных связей, все остальные величины приведены в атомных единицах (ат. ед.).

Т а б л и ц а 3

Топологические характеристики связей атома Al в исследованных молекулах

Молекула	Связь	Заряд атомов		Локализация электронов в атомах, %		DI _{A,B} * связи	Deloc _{A,B} **	Deloc _{B,A} ***
I	Al—O	2,61	-1,25	95,6	88,1	0,124	0,60	0,67
	Al—OCH ₃	2,61	-1,46	95,6	91,6	0,245	1,18	1,29
II	Al—O	2,61	-1,29	95,6	87,5	0,107	0,51	0,57
	Al—OCH ₃	2,61	-1,46	95,6	94,6	0,256	1,23	1,31
III	Al—O	2,61	-1,30	95,6	88,0	0,108	0,52	0,58
	Al—OCH ₃	2,61	-1,46	95,6	91,9	0,260	1,25	1,38
IV	Al—N	2,60	-1,35	95,5	79,0	0,147	0,78	0,88
	Al—OCH ₃	2,60	-1,46	95,5	91,5	0,243	1,17	1,28
V	Al—N	2,60	-1,45	95,5	80,2	0,118	0,57	0,70
	Al—OCH ₃	2,60	-1,47	95,5	91,7	0,253	1,22	1,34
VI	Al—N	2,60	-1,52	95,5	81,7	0,129	0,62	0,76
	Al—OCH ₃	2,60	-1,46	95,5	91,6	0,249	1,20	1,32
VII	Al—S	2,56	-0,07	95,3	91,0	0,118	0,56	0,37
	Al—OCH ₃	2,56	-1,49	95,3	91,2	0,119	0,57	1,27
VIII	Al—S	2,59	0,09	95,5	90,4	0,060	0,29	0,19
	Al—OCH ₃	2,59	-1,47	95,5	91,7	0,275	1,32	1,45
IX	Al—S	2,59	-0,04	95,5	90,9	0,101	0,49	0,32
	Al—OCH ₃	2,59	-1,46	95,5	91,6	0,265	1,27	1,40

* Среднее количество электронов, делокализованных между атомами связи.

** Deloc_{A,B} = 100 * (DI(A,B)/2)/N(A), где N(A) — среднее количество электронов, локализованных в атомном объеме атома A.

*** Deloc_{B,A} = 100 * (DI(A,B)/2)/N(B), где N(B) — среднее количество электронов, локализованных в атомном объеме атома B.

ношения собственных значений гессиана $\rho(\mathbf{r}_c) |\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3$ в этих точках намного меньше единицы. Используя терминологию метода AIM, можно сказать, что в данном случае "доминирует сжатие электронной плотности, направленное от межатомной поверхности в сторону каждого из ядер", и для связей Al \cdots X характерен отток электронной плотности от межатомных поверхностей в околоатомные области Al и X. Это хорошо видно, например, на контурной карте распределения лапласиана электронной плотности соединений **I** и **III**, где атом германия со всех сторон окружен областями пониженной электронной плотности (рис. 2).

Во всех исследованных молекулах более 95 % электронов атома Al сосредоточены внутри его атомного объема, а доля электронов, локализованных внутри атомного объема атома кислорода связей Al—OCH₃, изменяется от 94,6 % в молекуле **II** до 91,2 % в молекуле **VII**. Электроны атомов O связей Al \cdots OR локализованы в меньшей степени (87,5÷88,1 %). Еще менее локализованы электроны атомов азота связей Al \cdots NR (79,0÷81,7 %). Степень локализации электронов атомов серы связей Al \cdots SR примерно та же, что и для электронов атомов O связей Al—OCH₃ ~ 90 %. В то же время количество электронов на межатомных поверхностях этих связей (DI) невелико. Для связей Al—OCH₃ эта величина равна 0,12÷0,27, а для связей Al \cdots OR, Al \cdots NR и Al \cdots SR — 0,06÷0,147. Для сравнения можно отметить, что в молекуле **II** для связи C—C эта величина равна 1,12, для связей C—O — 0,83, а для связей C = C — 1,64.

Для классификации типа связи очень важна величина отношения кинетической энергии к электронному заряду $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$. Из соотношения размерностей $G(\mathbf{r}_c)$ и $\rho(\mathbf{r}_c)$ следует, что оно

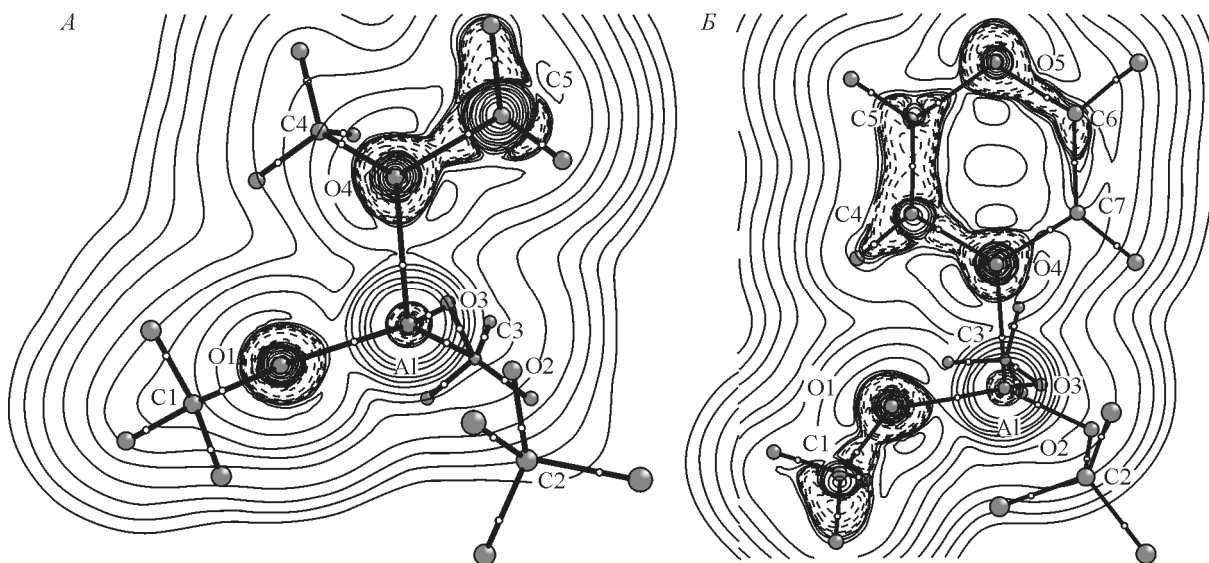


Рис. 2. Распределение Лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ в молекулах соединений I (А) и III (Б). Плоскости сечения проведены через атомы O1, Al и O4. Сплошные линии определяют области локальной концентрации электронной плотности, штриховые — области локального разряжения электронной плотности

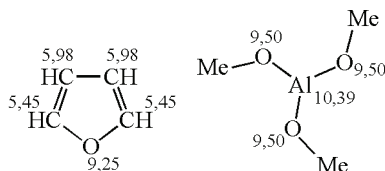
представляет собой меру локальной кинетической энергии, приходящейся на один электрон. Для ковалентных связей его величина менее 0,3—0,4, а для связей между атомами с "закрытыми оболочками" оно может быть увеличено до единицы и более. Из данных табл. 2 видно, что в исследованных соединениях отношения $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ связей алюминия лежат в интервале 0,97÷2,18. При этом, чем больше величина DI, тем меньше отношение $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$. Так, для связей $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Al}\cdots\text{X}$ их величины в 1,5—2 раза меньше, чем для связей $\text{Al}-\text{OCH}_3$.

Существенной особенностью топологии связей $\text{Al}-\text{O}$ и $\text{Al}\cdots\text{X}$ является примерное равенство локальных плотностей кинетической $G^c(\mathbf{r}_c)$ и потенциальной $V^c(\mathbf{r}_c)$ энергий в критических точках (3, -1) и почти нулевое значение локальной плотности общей энергии $E^c(\mathbf{r}_c)$.

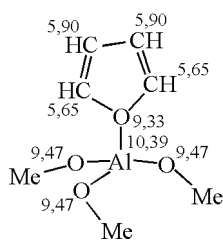
Значения лапласиана электронной плотности $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$, отношения $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$ и локальной плотности энергии $E(\mathbf{r}_c)$ в критических точках (3, -1) связей $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Al}\cdots\text{X}$ и $\text{Al}-\text{OCH}_3$ позволяют в рамках терминологии метода AIM определить эти связи как "связи между атомами с закрытыми электронными оболочками" [33].

Таким образом, стабилизация исследованных нами молекул обусловлена в основном кулоновскими взаимодействиями разноименно заряженных атомов. Поэтому сколь-нибудь существенного перераспределения электронной плотности между фрагментами молекул, образующих комплекс, не происходит. Так, в свободном триметоксиалане электронные заселенности алюминия и атомов его ближайшего окружения выглядят следующим образом.

Электронные заселенности атомов кислорода и углерода фуранового кольца равны:



А вот те же величины для алюминия и атомов его ближайшего окружения в комплексе II:



Аналогичная картина характерна и для других исследованных комплексных соединений.

Как было показано в работах [34—36], энергию связей, подобных тем, которые стабилизируют исследованные нами соединения, можно оценить с помощью следующей корреляционной формулы:

$$E_{A-B} = 1/2V(r_c).$$

Здесь E_{A-B} — энергия связи; $V(r_c)$ — плотность потенциальной энергии в критической точке (3, -1) этой связи. В табл. 4 приведены величины энергий связей $Al \cdots X$ в исследованных соединениях, вычисленные с использованием этой формулы. Из полученных данных видно, что эти энергии изменяются в диапазоне $-29,3 \div -6,1$ ккал/моль. Наиболее прочными являются связи $Al \cdots O$ в **I** и $Al \cdots N$ в **IV**; их энергии равны $-29,3$ и $-27,7$ ккал/моль соответственно. А самая слабая связь — связь $Al \cdots S$ в **VIII** ($-6,1$ ккал/моль).

Результаты топологических расчетов очень хорошо соотносятся с данными, полученными методом NBO. Расчеты, проведенные с использованием программы NBO 5.G [21], показали, что для "натуральных орбиталей" связей $Al-OCH_3$ характерны низкие величины заселенностей (в отдельных случаях менее 1,97), малый вклад АО Al (всюду менее 8 %) и большая разница зарядов атомов алюминия и кислорода. Уменьшение ковалентной составляющей связей $Al-OCH_3$ и увеличение их полярности обусловлено переносом электронной плотности с NBO связей C—O и неподеленных электронных пар атомов кислорода на разрыхляющие NBO* связи $Al-O$ (заселенность последних повышена до 0,06—0,08 в разных молекулах). В использованной версии программы NBO 5.G существует ограничение: если заселенность данной NBO менее определенного предела, то такая орбиталь трактуется как одноцентровая. Из всех исследованных соединений только в комплексах **I** и **IV** с наиболее прочными связями $Al \cdots X$ "натуральные орбитали" связей $Al \cdots O$ и $Al \cdots N$ были охарактеризованы как двухцентровые. Заселенность NBO связи $Al \cdots O$ в **I** равна 1,972, а соответствующей NBO* — 0,087. Вклад АО алюминия составляет 4,2 %. В целом же NBO этой связи может быть описана как:

Т а б л и ц а 4

Энергии связей $Al \cdots X$ ($X = O, N, S$) в исследованных молекулах

Молекула	Связь	Длина связи, Å	Плотность потенциальной энергии $V^c(r_c)$, ат. ед.	Энергия связи, ккал/моль
I	$Al \cdots O$	1,955	-0,0884	-27,7
II	$Al \cdots O$	1,955	-0,0703	-22,0
III	$Al \cdots O$	1,936	-0,0767	-24,0
IV	$Al \cdots N$	1,987	-0,0933	-29,3
V	$Al \cdots N$	2,063	-0,0661	-20,7
VI	$Al \cdots N$	2,006	-0,0801	-25,1
VII	$Al \cdots S$	2,462	-0,0360	-11,3
VIII	$Al \cdots S$	2,705	-0,0194	-6,1
IX	$Al \cdots S$	2,547	-0,0343	-10,8

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{AlN}} &= 0,205(sp^{4,01})_{\text{Al}} + 0,979(sp^{2,43})_{\text{O}}, \\ \sigma_{\text{AlN}}^* &= 0,979(sp^{4,01})_{\text{Al}} - 0,205(sp^{2,43})_{\text{O}}.\end{aligned}$$

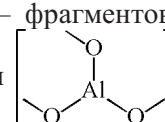
Для NBO связи Al···N подобное же описание выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{AlN}} &= 0,214(sp^{3,18})_{\text{Al}} + 0,977(sp^{3,81})_{\text{N}}, \\ \sigma_{\text{AlN}}^* &= 0,977(sp^{3,18})_{\text{Al}} - 0,214(sp^{3,81})_{\text{N}}.\end{aligned}$$

Вклад АО алюминия в NBO этой связи составляет 4,6 %, а заселенность — 1,984.

Во всех остальных соединениях связи Al···X (X = O, N, S) в рамках метода NBO описываются как одноцентровые.

В результате образования комплексных соединений структуры молекул — фрагментов этих соединений — заметно изменяются. Координационный полиэдр алюминия



триметоксиалана преобразуется из плоского в пирамидальный, где атом Al приподнят над плоскостью, в которой располагаются связанные с ним 3 атома кислорода, на $\sim 0,24 \div 0,29 \text{ \AA}$ (см. Δ на рис. 1). В результате этого преобразования изменяются величины углов MeO—Al—OMe. В свободном триметоксиалане эти углы равны 120° , а в комплексах **I—IX** — $117,3 \div 118^\circ$. Изменяются и длины связей Al—O. В некоординированном триметоксиалане они равны $1,702 \text{ \AA}$, а в соединениях **I—IX** — $1,716 \div 1,720 \text{ \AA}$. Длины связей O—C_(Me) триметоксиаланового фрагмента по сравнению с величинами, которые характерны для "свободного" Al(OCH₃)₃, увеличены на $0,03 \div 0,04 \text{ \AA}$.

Структурные параметры молекул, координированных с триметоксиаланом, также претерпевают изменения. Так, в молекуле свободного фурана длины связей C—O, C=C, C—C и валентный угол CH—O—CH равны $1,362, 1,368, 1,431 \text{ \AA}$ и $106,6^\circ$ соответственно. А в комплексе **II** — $1,441, 1,365, 1,466 \text{ \AA}$ и $107,3^\circ$. В (CH₃)₃N···Al(OCH₃)₃ (**IV**) длины связей N—C и валентные углы C—N—C равны $1,524 \text{ \AA}$ и $110,2^\circ$, а в "свободном" триметилаmine — $1,455 \text{ \AA}$ и тоже $110,0^\circ$. Аналогичные небольшие изменения структурных параметров происходят и в других молекулах исследованных нами комплексов.

В заключение автор статьи хотел бы выразить благодарность А.А. Грановскому и его коллегам (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставление программы PC GAMESS-Firefly, адаптированной для параллельных вычислений, руководству и сотрудникам Межведомственного суперкомпьютерного центра за предоставление вычислительных ресурсов Центра, к.х.н. З.А. Стариковой (ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова) за предоставление возможности использования последней версии Кембриджского банка структурных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнеев Н.Н. Химия и технология алюминийорганических соединений. — М.: Химия, 1979; Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 1 / Eds. G. Wilkinson, G.A. Stone, E.W. Abel. — N. Y.: Pergamon, 1982. — P. 555 — 670; Mole T., Jeffery E.A. Organoaluminium Compounds. — N. Y.: Elsevier, 1972. — P. 85 — 123.
2. Бочкарев В.Н., Белоконов А.И., Хромых Н.Н. Тез. Докл. III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. — Уфа: Институт химии Башкирского филиала АН СССР, 1985, ч.1. — С. 48 — 51.
3. Mason M.R., Smith J.M., Bott K.L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — **115**. — P. 4971 — 4984.
4. Anderson J.A., Forgaard F.R. // Acta Chem. Scand. — 1972. — **26**. — P. 1947 — 1952.
5. Харгумтау М., Харгумтау И. Геометрия молекул координационных соединений в парообразной фазе. — М.: Мир, 1978.
6. Almenningen A., Fernholt L., Haaland A. et. al. // J. Organomet. Chem. — 1977. — **145**. — P. 109 — 114.
7. Haaland A. // In Stereochemical Application of Gas-phase Electron Diffraction. / I. Hargittai, M. Hargittai. — N. Y.: VCH Publishers Inc, 1988. — V.2. — P. 325 — 383.
8. Алексеев Н.В., Абронин И.А., Корнеев Н.Н., Чернышев Е.А. // Журн. хим. физ. — 1996. — **15**, № 2. — С. 225 — 230.

9. Вакулин И.В., Загидуллина А.Э., Талипов Р.Ф., Вострикова О.С. // Вестн. Башкир. ун-та. – 2006. – № 3. – С. 37 – 39.
10. Вакулин И.В., Загидуллина А.Э., Талипов Р.Ф., Вострикова О.С. // Журн. структур. химии. – 2006. – 47, № 16. – С. 1179 – 1184.
11. Загидуллина А.Э. Сборник трудов. Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых "Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании" Том 3. Химия. – С. 31 – 44.
12. Cambridge Structural Database, release 2013, version 5.35.
13. Bihlmeier A., Gonsior M., Raabe I., Trapp N., Krossing I. // Chem. Eur. J. – 2004. – 10. – P. 5041 – 5044.
14. Apblett A.W., Warren A.C., Barron A.R. // Canad. J. Chem. – 1992. – 70. – P. 771 – 779.
15. Apblett A.W., Barron A.R. // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. – 1993. – 23. – P. 529 – 534.
16. McGuinness D.S., Rucklidge A.J., Tooze R.P., Slawin A.M.Z. // Organometallics. – 2007. – 26. – P. 2561 – 2566.
17. Chisholm M.H., DiStasi V.F., Streib W.E. // Polyhedron. – 1990. – 9. – P. 253 – 257.
18. Granovsky A.A. // GAMESS Firefly version 7.1.G. [http:// classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
19. Todd A. Keith // AIMAll (Version 12.11.09), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2012.
20. Glendening E.D., Badenhoop J.K., Reed A.E., Carpenter J.E., Bohmann J.A., Morales C.M., Weinhold F. // NBO 5.G. [http:// www.chem.wisc.edu/~nbo5](http://www.chem.wisc.edu/~nbo5) (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2004).
21. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. – М.: Мир, 1979.
22. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1987.
23. Зефирова Ю.В. // Журн. неорган. химии. – 2000. – 45, № 10. – С. 1691 – 1693.
24. Mantina Manjeera, Chamberlin Adam C., Valero Rosendo, Cramer Christopher J., Truhlar Donald G. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – 113, N 19. – P. 5806 – 5812.
25. Blom K., Haaland A. // J. Mol. Struct. – 1985. – 128. – P. 21 – 27.
26. Mogul v 1.0 CSD System Molecular Geometry Library. The Cambridge Crystallographic Data Centre, 2013.
27. Chisholm M.H., DiStasi V.F., Streib W.E. // Polyhedron. – 1990. – 9. – P. 253 – 259.
28. Илюхин Ф.Б., Петросяну С.П., Милованов С.В., Малярник М.А. // Кристаллография. – 1997. – 42. – С. 1034 – 1037.
29. Braune W., Ma Haiyan, Spaniol T.P., Okuda J. // Organometallics. – 2005. – 24. – P. 1953 – 1958.
30. Ma Haiyan, Melillo G., Oliva L., Spaniol T.P., Englert U., Okuda J. // Dalton Trans. – 2005. – P. 721 – 729.
31. Janas Z., Jerzykiewicz L.B., Sobota P., Szczegot K., Wioeniewska D. // Organometallics. – 2005. – 24. – P. 3987 – 3993.
32. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. – С. 357 – 363.
33. Abramov Yu.A. // Acta Crystallogr. – 1997. – A53. – P. 264 – 272.
34. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – 285. – P. 170 – 173.
35. Spackman Mark A. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – 301. – P. 425 – 429.