

На правах рукописи

Загидуллина Айгуль Эдуардовна

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ ОСНОВАНИЯМИ
ЛЬЮИСА**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа-2009

Работа выполнена на химическом факультете ГОУ ВПО Башкирского государственного университета.

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор
Талипов Рифкат Фаатович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор
Кузнецов Валерий Владимирович

кандидат химических наук,
доцент
Рамазанов Ильфир Рифович

Ведущая организация

**ГОУ ВПО Российский
государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина**

Защита состоится 24 сентября 2009 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.013.10 при Башкирском государственном университете: 450074, Уфа, Фрунзе, 32, химический факультет, dissovet2@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Башкирского государственного университета.

Автореферат разослан 22 августа 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.х.н., профессор

Прочухан Ю.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Алюминийорганические соединения являются важнейшим классом металлоорганических соединений и широко используются в тонком органическом синтезе и промышленности. Неотъемлемым свойством алюминийорганических соединений является их высокая склонность к димеризации и комплексообразованию с растворителем, что оказывает существенное влияние на их химическое поведение. Обычно подобные взаимодействия отрицательно сказываются на реакционной способности алюминийорганических соединений, однако известны примеры и активирующего влияния растворителя.

Так, сравнительно недавно показано, что дихлорметан и дихлорэтан, используемые в качестве растворителей, оказывают активирующий эффект в реакциях восстановительного алкилирования ортоформиатов и циклических ацеталей триэтил- и триизобутилалюминием, что открывает интересные синтетические возможности в химии алюминийорганических соединений. Поэтому исследование методами квантовой химии механизма активирующего влияния хлорсодержащих растворителей на реакции с участием триалкилалюминиевых соединений представляется актуальной задачей.

Диссертационная работа выполнена в рамках Единого заказ-наряда по теме: "Теоретическое и экспериментальное исследование биомолекул и их синтетических аналогов" (проект №1.101.07) на 2007-2011 гг.

Цель работы заключается в квантово-химическом исследовании неэмпирическими методами особенностей комплексообразования алюминийорганических соединений с галогенсодержащими основаниями Льюиса.

Научная новизна. Путем квантово-химического моделирования рассмотрены особенности комплексообразования алюминийорганических соединений с галогенсодержащими основаниями Льюиса. Изучена термодинамическая предпочтительность реакции димеризации в сравнении с комплексообразованием на примере взаимодействия триметилалюминия, триэтилалюминия, литийалюминийтетраметила и литийалюминийтетраэтила с дихлорметаном, дихлорэтаном, а также триметилалюминия и триэтилалюминия с фтор- и хлор-анионами. Установлено, что увеличение реакционной способности триметилалюминия и триэтилалюминия в результате комплексообразования с хлоралканами связано с изменением орбитального строения, в частности, повышением электронной плотности на атомах углерода в триалкилалане.

Практическое значение работы. Полученные данные об особенностях комплексообразования триметилалюминия, триэтилалюминия, литийалюминийтетраметила и литийалюминийтетраэтила с галогенсодержащими основаниями Льюиса могут быть использованы при проведении синтезов с участием алюминийорганических соединений и экспериментальном изучении механизма активирующего влияния галогенсодержащих растворителей в реакциях восстановительного алкилирования и расщепления циклических ацеталей и ортоформиатов

триалкилаланами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: XLIII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2005), Конкурс научных работ студентов вузов РБ (Уфа, 2005), Международная научно-практическая конференция «Дни науки – 2005» (Днепропетровск, 2005), VIII Молодежная научная школа-конференция по органической химии (Казань 2005), IV Международная конференция молодых ученых по органической химии «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования» (Санкт-Петербург, 2005), I Всероссийская школа-конференция «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (Иваново, 2005), IV и V Всероссийская научная Internet-конференция «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии» (Уфа, 2005, 2006), Республиканская научно-практическая конференция «Успехи интеграции академической и вузовской науки по химическим специальностям» (Уфа, 2006), XVI Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006), Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности» (Санкт-Петербург, 2006), X Всероссийская школа-конференция им. В.А. Фока по квантовой и вычислительной химии» (Казань, 2006), Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006), VI Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии (Уфа, 2006), XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», V Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование» (Москва, 2007).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 24 печатные работы, в том числе 8 статей (из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК) и тезисы 16 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Материал работы изложен на 111 страницах машинописного текста, содержит 20 рисунков и 27 таблиц. Список литературы включает 137 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Выбор квантово-химического метода исследований

Оптимальный метод исследования особенностей комплексообразования алюминийорганических соединений с галогенсодержащими основаниями Льюиса определялся путем сравнения экспериментальных данных геометрических параметров AlMe_3 и Al_2Me_6 и термодинамических параметров реакции димеризации AlMe_3 с расчетными значениями, найденными в приближениях RHF/6-31G(d,p), MP2(fc)/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(fd,p) и MP4/6-311G(fd,p)//MP2/6-31G(d,p).

Таблица 1. Средние абсолютные отклонения расчетных значений геометрических параметров AlMe_3 и Al_2Me_6 относительно экспериментальных данных

Метод	AlMe_3		Al_2Me_6	
	$\Delta R, \text{ \AA}$	$\Delta \alpha, ^\circ$	$\Delta R, \text{ \AA}$	$\Delta \alpha, ^\circ$
RHF/6-31G(d,p)	0.030	0.0	0.038	1.3
MP2/6-31G(d,p)	0.014	0.0	0.032	1.3
B3LYP/6-31G(fd,p)	0.017	0.0	0.034	1.1

Судя по представленным результатам (табл. 1), использованные приближения хорошо описывают геометрическое строение AlMe_3 и Al_2Me_6 и могут с успехом применяться для установления особенностей геометрического строения триалкилалюминиев.

Таблица 2. Средние абсолютные отклонения расчетных значений термодинамических параметров реакции димеризации AlMe_3 относительно экспериментальных данных

Метод	* $\Delta(\Delta_r H^0_{298}), \text{ кДж/моль}$	$\Delta(\Delta_r S^0_{298}), \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	* $\Delta(\Delta_r G^0_{298}), \text{ кДж/моль}$
MP2(fc)/6-31G(d,p)	7.5	42.2	21.2
MP2/6-31G(d,p)	0.7	7.5	2.4
B3LYP/6-31G(d,p)	44.4	0.7	44.7
B3LYP/6-31G(fd,p)	49.9	6.1	51.8
MP4/6-311G(fd,p)**	3.9	7.5	0.8

* Ошибка BSSE в случае Al_2Me_6 не учитывалась, так как димер не является слабо связанным комплексом

** Поиск равновесной геометрии и колебательная задача решались в MP2/6-31G(d,p)

Судя по расчетным данным (табл. 2), наименьшие ошибки расчета термодинамических параметров реакции димеризации наблюдаются для методов, использующих учет электронной корреляции по методу Меллера-Плессе. Следует отметить, что метод MP4 не намного точнее метода MP2.

Поэтому для изучения особенностей комплексообразования алюминийорганических соединений с галогенсодержащими основаниями Льюиса нами в последующем использовано приближение MP2/6-31G(d,p).

2. Комплексообразование триметилалюминия и триэтилалюминия с дихлорметаном и дихлорэтаном

2.1. Строение комплексов

Пространственное строение наиболее устойчивых конформеров комплексов AlMe_3 (**1**) с CH_2Cl_2 (**2-6**) и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**7-11**) состава 1:1 и 2:1, найденное в MP2/6-31G(d,p), представлено на рис. 1, 2.

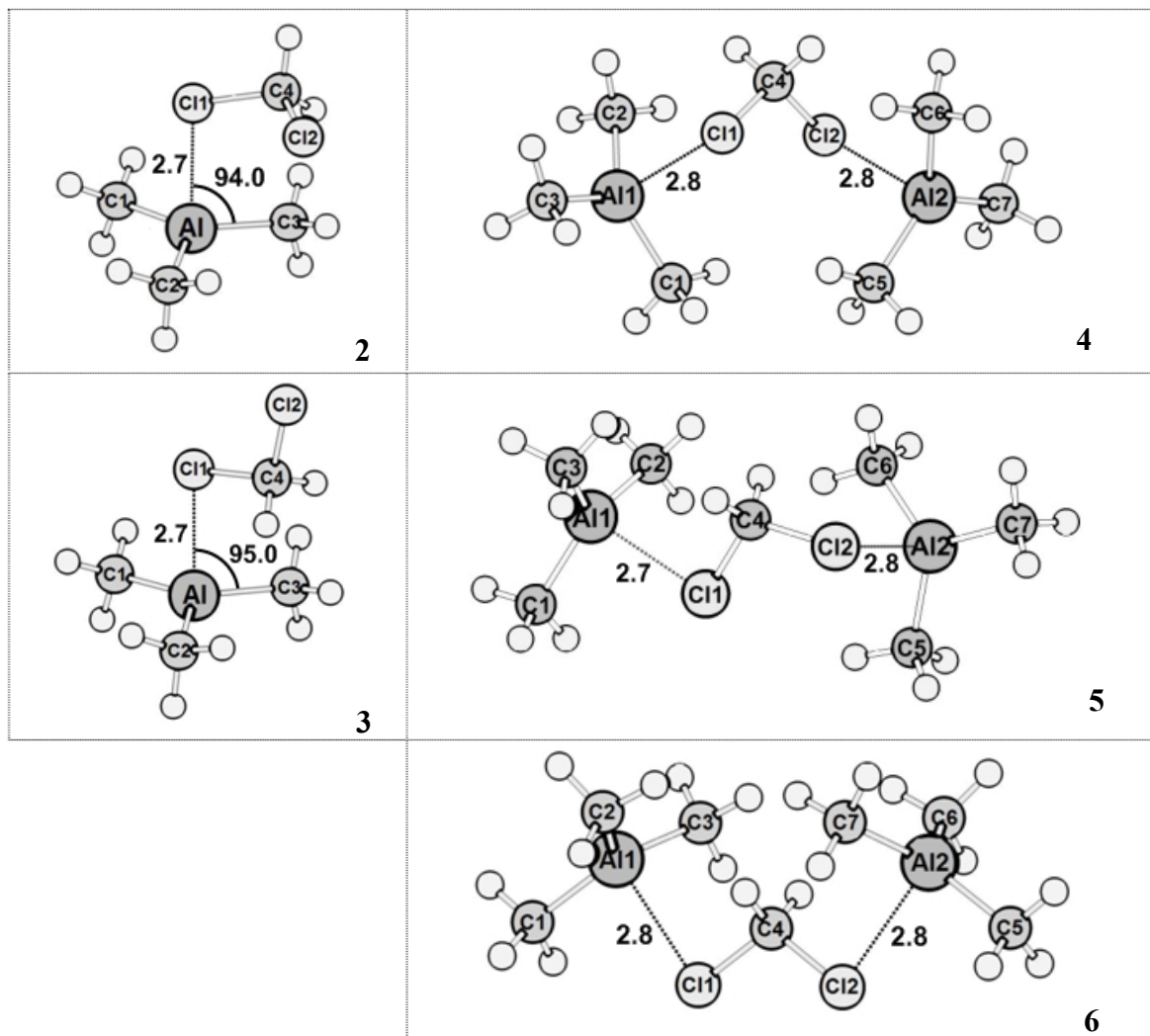
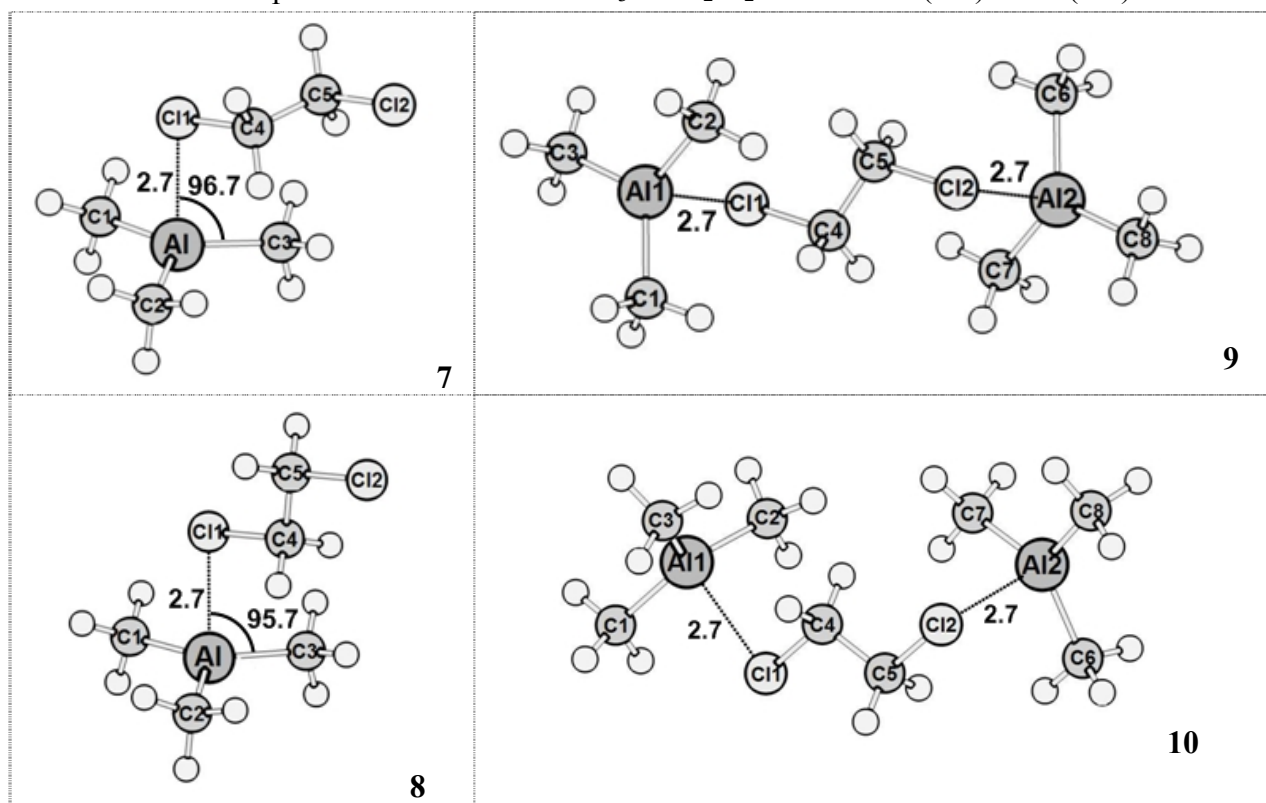


Рис. 1. Строение комплексов AlMe_3 с CH_2Cl_2 состава 1:1 (2-3) и 2:1 (4-6).



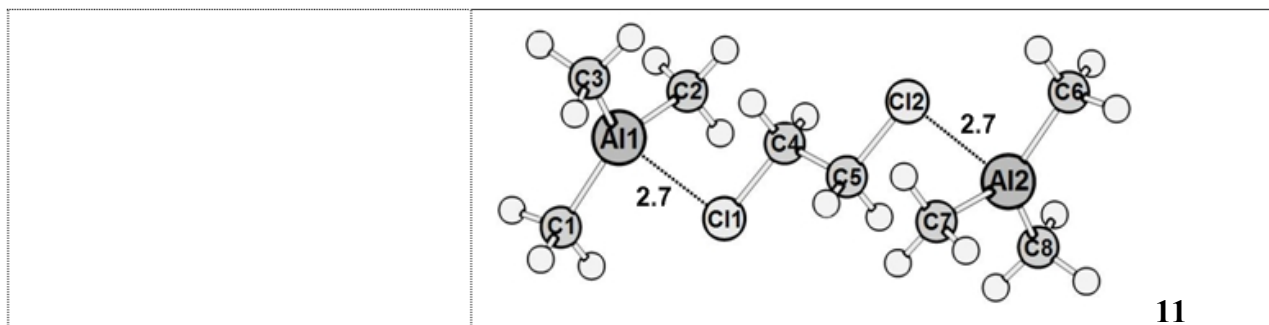


Рис.2. Строение комплексов AlMe_3 с $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ состава 1:1 (7-8) и 2:1 (9-11).

Взаимодействие AlMe_3 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ приводит к образованию комплексов с двумя вариантами ориентации молекулы хлоралкана относительно AlMe_3 вследствие возможности взаимодействия вакантной орбитали атома алюминия с различными орбиталями атома хлора. Соответственно, в случае комплексов состава 2:1 возможно образование трех наиболее устойчивых конформеров комплексов за счет смешанного варианта взаимной ориентации молекул хлоралкана и AlMe_3 .

Таблица 3. Расчетные значения разницы полных энергий конформеров комплексов AlMe_3 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ состава 1:1 и 2:1, найденные в MP2/6-31G(d,p)

Соединение	ΔE^0 , кДж/моль	Соединение	ΔE^0 , кДж/моль
2	0	7	0
3	0.3	8	2.6
4	0	9	0
5	1.2	10	2.4
6	3.1	11	7.0

Судя по расчетным данным (табл. 3), ориентация, соответствующая конформерам **2**, **4**, **7** и **9**, является наиболее выгодной, ориентация, соответствующая конформерам **3**, **6**, **8** и **11**, является наименее выгодной, а смешанный вариант, соответствующий конформерам **5** и **10**, занимает промежуточное положение.

В случае AlEt_3 наиболее устойчивые конформеры комплексов с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ состава 1:1 имеют пространственное строение, схожее с аналогичными конформерами комплексов AlMe_3 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

В силу симметричности AlMe_3 (D_{3h}) его орбитали ВЗМО и ВЗМО–1 являются вырожденными. При комплексообразовании с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ происходит понижение симметрии (до C_1), вследствие чего вырождение между ВЗМО и ВЗМО–1 исчезает (рис. 3). При этом влияние $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ на изменение орбитального строения значительно меньше, чем в случае CH_2Cl_2 .

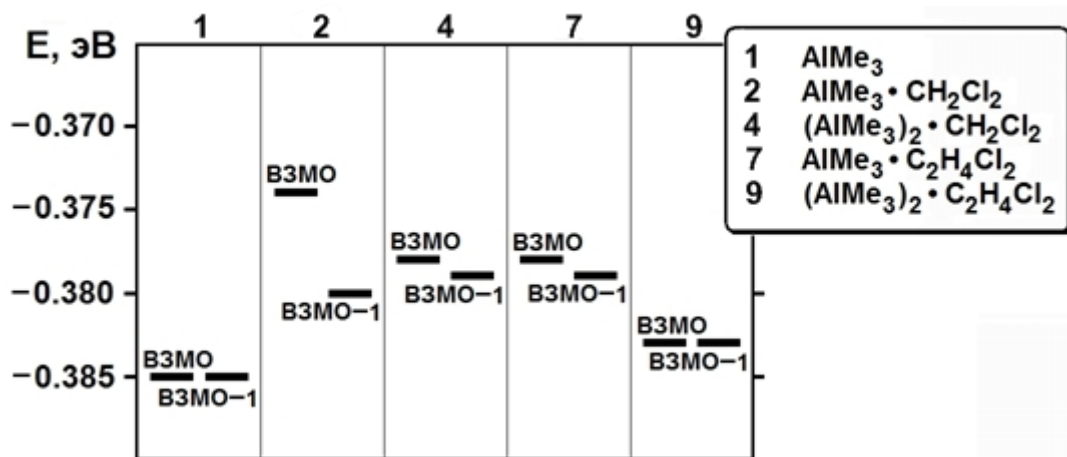


Рис. 3. Энергии ВЗМО и ВЗМО–1 AlMe_3 и его комплексов с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ состава 1:1 и 2:1, найденные в MP2/6-31G(d,p).

Установлено, что комплексообразование во всех случаях приводит к повышению энергии ВЗМО по сравнению с исходным AlMe_3 , что может свидетельствовать о повышении реакционной способности AlMe_3 при комплексообразовании с указанными хлоралканами.

При проведении анализа атомных заселенностей граничных молекулярных орбиталей в случае AlMe_3 атомная заселенность атомов углерода рассмотрена как сумма атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО–1 вследствие вырожденности этих молекулярных орбиталей по энергии, которая в силу симметричности молекулы одинакова для всех атомов углерода (табл. 4).

Таблица 4. Суммарные значения атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО–1 атомов углерода в AlMe_3 и его комплексах с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, рассчитанные в MP2/6-31G(d,p)

	1	2	7	4	9
C_1	0.923	0.939	0.836	0.922	0.804
C_2	0.923	0.899	0.051	0.903	0.533
C_3	0.923	0.940	0.492	0.952	0.045

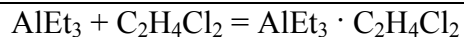
В комплексах 2, 4, 7 и 9 за счет понижения симметрии происходит не только снятие вырождения между ВЗМО и ВЗМО–1, но и проявление разности в значениях атомных заселенностей на граничной молекулярной орбитали для атомов углерода в молекуле AlMe_3 .

2.2. Термодинамические параметры реакций комплексообразования

Вследствие того, что алюминийорганические соединения склонны к димеризации и комплексообразованию с основаниями Льюиса, в данной работе рассмотрена термодинамическая предпочтительность реакций димеризации AlMe_3 и AlEt_3 и их комплексообразования с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ в газовой фазе.

Таблица 5. Расчетные значения термодинамических параметров реакций димеризации AlMe_3 и AlEt_3 и их комплексообразования с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, найденные в MP2/6-31G(d,p)

Реакция	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль
$2 \text{AlMe}_3 = \text{Al}_2\text{Me}_6$	-82.2
$\text{AlMe}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{AlMe}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-11.2
$2 \text{AlMe}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = (\text{AlMe}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-20.4
$\text{AlMe}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = \text{AlMe}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	-20.7
$2 \text{AlMe}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 = (\text{AlMe}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	-32.0
$2 \text{AlEt}_3 = \text{Al}_2\text{Et}_6$	-90.8
$\text{AlEt}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{AlEt}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	-27.2



-31.9

Судя по расчетным значениям $\Delta_r H_{298}^0$ (табл. 5), комплексообразование AlMe_3 и AlEt_3 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ является термодинамически выгодным процессом, хотя и уступает реакции димеризации триалкилалюминия.

3. Комплексообразование литийалюминийтетраметила и литийалюминийтетраэтила с дихлорметаном и дихлорэтаном

3.1. Структура комплексов

Пространственное строение наиболее устойчивых конформеров возможных комплексов LiAlMe_4 (**12**) с CH_2Cl_2 (**13**, **14**) и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**15**, **16**), найденное в MP2/6-31G(d,p), представлено на рис. 4.

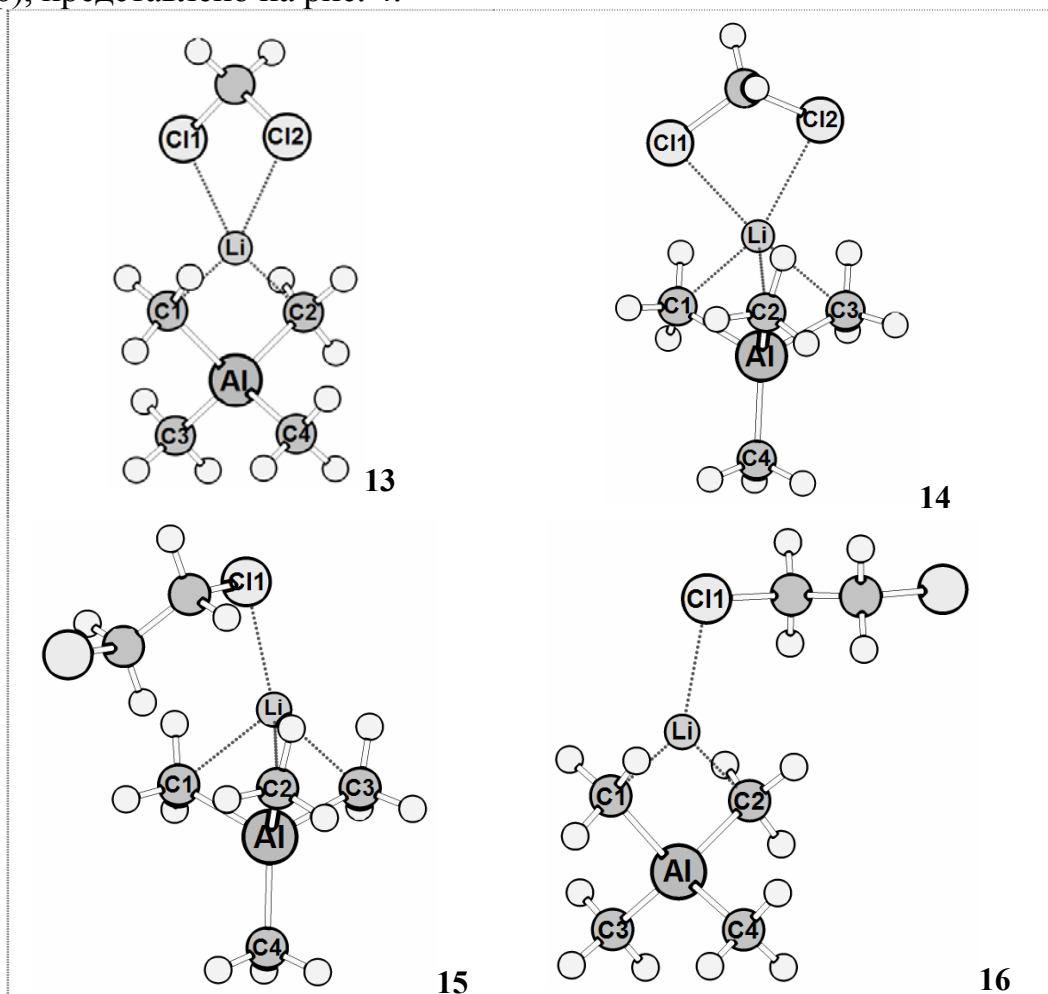


Рис. 4. Пространственное строение комплексов LiAlMe_4 с CH_2Cl_2 (**13**, **14**) и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (**15**, **16**).

Взаимодействие LiAlMe_4 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ приводит к образованию комплексов с различными вариантами взаимной ориентации молекулы хлоралкана относительно LiAlMe_4 вследствие наличия двух наиболее устойчивых конформеров LiAlMe_4 .

Таблица 6. Расчетные значения разницы полных энергий конформеров комплексов LiAlMe_4 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, найденные в MP2/6-31G(d,p)

Соединение	ΔE^0 , кДж/моль	Соединение	ΔE^0 , кДж/моль
13	0	15	0
14	4.5	16	4.9

Анализ строения найденных комплексов показывает, что в комплексах $\text{LiAlMe}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ CH_2Cl_2 координируется за счет взаимодействия двух атомов

хлора с катионом лития, координационное число которого в отличие от неассоциированного LiAlMe_4 равно четырем. Причем в наиболее выгодном конформере (табл. 6) литий дополнительно взаимодействует с двумя атомами углерода. В случае комплексов $\text{LiAlMe}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ координация молекулы $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ происходит за счет взаимодействия одного атома хлора с литием и наиболее выгодный конформер характеризуется дополнительным взаимодействием лития с тремя атомами углерода.

В случае LiAlEt_4 наиболее устойчивые конформеры комплексов с CH_2Cl_2 имеют пространственное строение, схожее с аналогичными конформерами комплексов $\text{LiAlMe}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

В силу симметричности исходного LiAlMe_4 (C_{3v}) граничные молекулярные орбитали ВЗМО и ВЗМО–1 атомов углерода являются вырожденными. При комплексообразовании с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ происходит понижение симметрии (до C_1), вследствие чего вырождение между ВЗМО и ВЗМО–1 исчезает (рис. 5). При этом влияние $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ на изменение орбитального строения LiAlMe_4 значительно меньше, чем в случае CH_2Cl_2 .

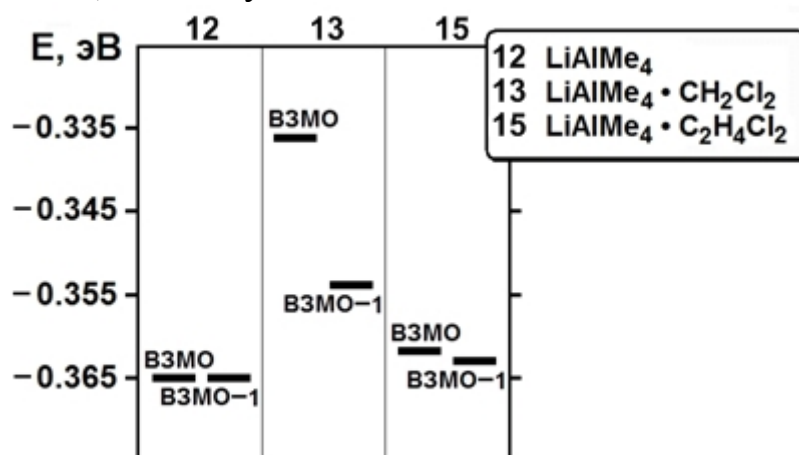


Рис. 5. Энергии ВЗМО и ВЗМО–1 LiAlMe_4 и его комплексов с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, найденные в MP2/6-31G(d,p)

Комплексообразования с хлоралканами приводит к повышению энергии ВЗМО относительно исходного LiAlMe_4 в случае CH_2Cl_2 , не приводя к значительным изменениям в случае $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (рис. 5).

При проведении анализа атомных заселенностей граничных молекулярных орбиталей в случае LiAlMe_4 атомная заселенность атомов углерода рассмотрена как сумма атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО–1 вследствие вырожденности этих молекулярных орбиталей по энергии (табл. 7).

Таблица 7. Суммарные значения атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО–1 атомов углерода в LiAlMe_4 и его комплексах с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, рассчитанные в MP2/6-31G(d,p)

	12	13	15
C_1	0.960	0.709	0.973
C_2	0.961	0.753	0.946
C_3	0.960	0.709	0.964
C_4	0.010	0.750	0.010

В результате образования комплексов с хлоралканами атомная заселенность атомов углерода на граничных молекулярных орбиталях по сравнению с исходным LiAlMe_4 значительно снижается в случае CH_2Cl_2 и

остается практически неизменной в случае $C_2H_4Cl_2$, что может свидетельствовать о понижении реакционной способности $LiAlMe_4$ при комплексообразовании с указанными хлоралканами.

3.3. Термодинамические параметры реакций комплексообразования

Хлоралканы, являясь слабыми основаниями Льюиса, координируются по литию как наиболее электронодефицитному атому. При этом для комплексов $LiAlMe_4$ и $LiAlEt_4$ возможна диссоциация под действием растворителя. Поэтому нами рассмотрены реакции комплексообразования $LiAlMe_4$ с CH_2Cl_2 и $C_2H_4Cl_2$, $LiAlEt_4$ с CH_2Cl_2 и их диссоциации под действием растворителя в газовой фазе.

Таблица 8. Расчетные значения термодинамических параметров реакций комплексообразования $LiAlMe_4$ с CH_2Cl_2 и $C_2H_4Cl_2$, $LiAlEt_4$ с CH_2Cl_2 и их диссоциации, найденные в MP2/6-31G(d,p)

Реакция	$\Delta_r H^0_{298}$, кДж/моль
$LiAlMe_4 + CH_2Cl_2 = LiAlMe_4 \cdot CH_2Cl_2$	-58.2
$LiAlMe_4 + 2 CH_2Cl_2 = LiMe \cdot CH_2Cl_2 + AlMe_3 \cdot CH_2Cl_2$	122.6
$LiAlMe_4 + C_2H_4Cl_2 = LiAlMe_4 \cdot C_2H_4Cl_2$	-54.6
$LiAlMe_4 + 2 C_2H_4Cl_2 = LiMe \cdot C_2H_4Cl_2 + AlMe_3 \cdot C_2H_4Cl_2$	118.0
$LiAlEt_4 + CH_2Cl_2 = LiAlEt_4 \cdot CH_2Cl_2$	-42.3
$LiAlEt_4 + 2 CH_2Cl_2 = LiEt \cdot CH_2Cl_2 + AlEt_3 \cdot CH_2Cl_2$	140.6

Как следует из представленных данных (табл. 8), в среде хлорсодержащих растворителей $LiAlMe_4$ и $LiAlEt_4$ преимущественно взаимодействуют с хлоралканом, образуя достаточно прочные комплексы и не склонны к диссоциации под действием хлоралкана.

4. Комплексообразование триметилалюминия с галоген-анионами

4.1. Строение комплексов

Пространственное строение возможных комплексов $AlMe_3$ (1) с F- (17, 18) и Cl-анионами (19, 20) состава 1:1 и 2:1, найденное в MP2/6-31+G(d,p), представлено на рис. 6.

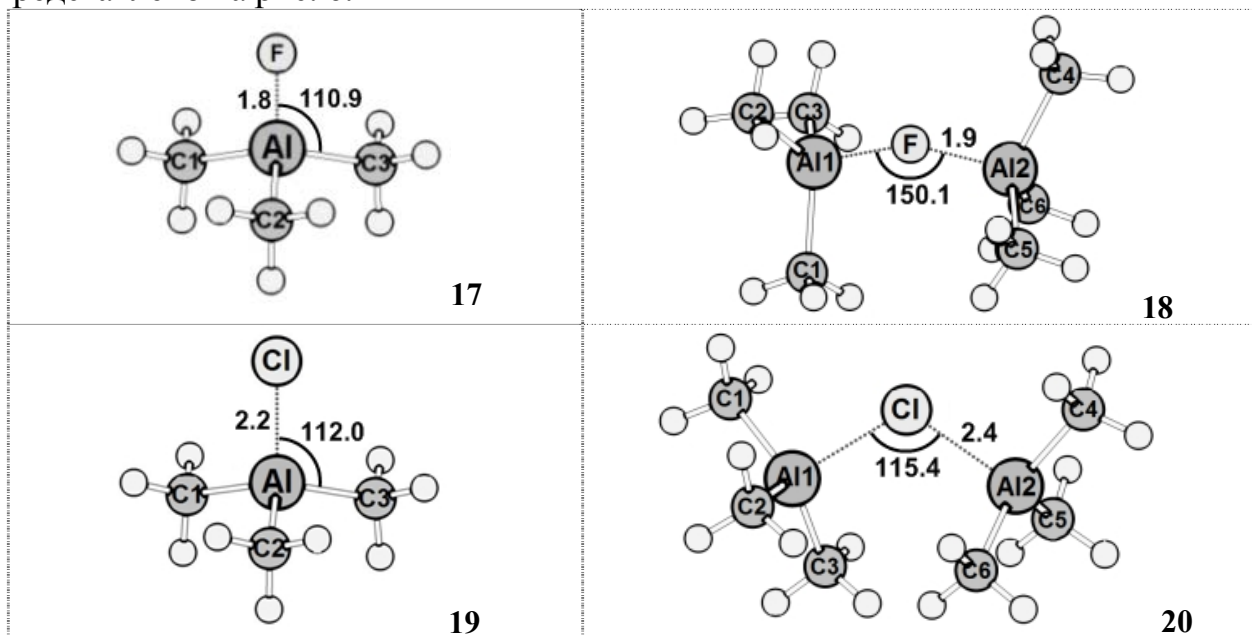


Рис. 6. Пространственное строение комплексов $AlMe_3$ с F- и Cl-анионами состава 1:1 (17, 19) и 2:1 (18, 20).

В случае AlEt_3 наиболее устойчивые конформеры комплексов с F- и Cl-анионами состава 1:1 имеют пространственное строение, схожее с аналогичными конформерами комплексов AlMe_3 с F- и Cl-анионами.

Во всех случаях центральный атом (Al) является четырехкоординированным. Расположение лигандов соответствует тригональной пирамиде (искаженный тетраэдр), в вершине которой находится галоген-анион. При этом в случае комплексов 2:1 галоген-анион является общим.

За счет изменения характера гибридизации атома алюминия ($sp^2 \rightarrow sp^3$) связь Al–C в комплексах с галоген-анионами несколько длиннее, чем в случае мономеров. Наибольшее увеличение длины связи Al–C наблюдается в случае комплексов состава 1:1. Таким образом, в комплексах состава 2:1 взаимодействие AlMe_3 с галоген-анионами должно проявляться в меньшей степени.

В силу симметричности исходного AlMe_3 и его комплексов с галоген-анионами состава 1:1 (C_{3v}) граничные молекулярные орбитали ВЗМО и ВЗМО–1 являются вырожденными.

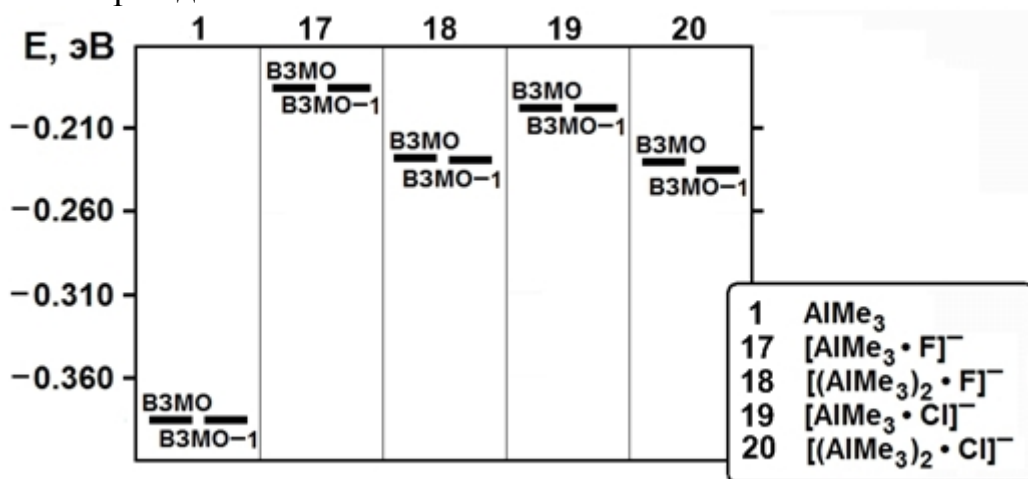


Рис. 7. Энергии ВЗМО и ВЗМО–1 AlMe_3 и его комплексов с F- и Cl-анионами состава 1:1 и 2:1, найденные в MP2/6-31+G(d,p)

Комплексообразование во всех случаях приводит к повышению энергии ВЗМО по сравнению с AlMe_3 (рис. 7), что может свидетельствовать о повышении реакционной способности AlMe_3 при комплексообразовании с указанными галоген-анионами.

При проведении анализа атомных заселенностей граничных молекулярных орбиталей в случае AlMe_3 и его комплексов состава 1:1 с галоген-анионами атомная заселенность атомов углерода рассмотрена как сумма атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО–1 вследствие вырожденности этих молекулярных орбиталей по энергии, которая в силу симметричности молекул одинакова для всех атомов углерода (табл. 9).

Таблица 9. Суммарные значения атомных заселенностей на ВЗМО и ВЗМО–1 атомов углерода в AlMe_3 и его комплексах с F- и Cl-анионами, рассчитанные в MP2/6-31+G(d,p)

	1	17	19	18	20
C_1	0.923	1.002	0.889	0.576	0.506
C_2	0.923	1.002	0.890	0.470	0.440
C_3	0.923	1.001	0.889	0.415	0.456

В результате образования комплексов с галоген-анионами состава 1:1 атомная заселенность атомов углерода на граничных молекулярных орбиталях

по сравнению с исходным AlMe_3 повышается в случае F-анионов и понижается в случае Cl-анионов. В случае комплексов состава 2:1 наблюдается значительное понижение атомной заселенности атомов углерода на граничных молекулярных орбиталях.

4.2. Термодинамические параметры реакций комплексообразования

Вследствие того, что алюминийорганические соединения склонны к димеризации и комплексообразованию с основаниями Льюиса, в данной работе рассмотрена термодинамическая предпочтительность реакций димеризации AlMe_3 и AlEt_3 и их комплексообразования с F- и Cl-анионами в газовой фазе.

Таблица 10. Расчетные значения термодинамических параметров реакций димеризации AlMe_3 и AlEt_3 и их комплексообразования с F- и Cl-анионами, найденные в MP2/6-31+G(d,p)

Реакция	$\Delta_r H^0_{298}$, кДж/моль
$2 \text{AlMe}_3 = \text{Al}_2\text{Me}_6$ *	-82.2
$\text{AlMe}_3 + \text{F}^- = \text{AlMe}_3 \cdot \text{F}^-$	-345.4
$2 \text{AlMe}_3 + \text{F}^- = (\text{AlMe}_3)_2 \cdot \text{F}^-$	-520.0
$\text{AlMe}_3 + \text{Cl}^- = \text{AlMe}_3 \cdot \text{Cl}^-$	-208.8
$2 \text{AlMe}_3 + \text{Cl}^- = (\text{AlMe}_3)_2 \cdot \text{Cl}^-$	-321.5
$2 \text{AlEt}_3 = \text{Al}_2\text{Et}_6$ *	-90.8
$\text{AlEt}_3 + \text{F}^- = \text{AlEt}_3 \cdot \text{F}^-$	-553.3
$\text{AlEt}_3 + \text{Cl}^- = \text{AlEt}_3 \cdot \text{Cl}^-$	-238.5

* Термодинамические параметры рассчитаны в MP2/6-31G(d,p)

Судя по расчетным значениям $\Delta_r H^0_{298}$ (табл. 10), комплексообразование AlMe_3 и AlEt_3 с галоген-анионами является термодинамически более предпочтительным процессом в сравнении с их димеризацией, вследствие чего в присутствии галоген-анионов должно происходить разрушение Al_2Me_6 и Al_2Et_6 .

Таким образом, комплексообразование AlMe_3 и AlEt_3 с галоген-анионами, сопровождающееся изменением в электронном строении, должно приводить к повышению их реакционной способности также за счет перехода AlMe_3 и AlEt_3 из димерной в мономерную форму.

Выводы

1. По данным расчетов в приближении MP2/6-31G(d,p) установлено существование комплексов AlMe_3 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ состава 1:1 и 2:1 и AlEt_3 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ состава 1:1 с различной взаимной ориентацией молекул. Показано, что комплексообразование с хлоралканами должно приводить к повышению реакционной способности AlMe_3 за счет увеличения электронной плотности на атомах углерода в AlMe_3 и нарушения симметричности ее распределения.
2. На основании расчетных значений $\Delta_r E^0_{298}$ установлено, что комплексообразование AlMe_3 и AlEt_3 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ является термодинамически выгодным процессом, однако уступает реакции димеризации триалкилалюминия.
3. Установлено, что в комплексах LiAlMe_4 и LiAlEt_4 с CH_2Cl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ координация хлоралкана осуществляется по катиону лития с участием двух атомов хлора в случае CH_2Cl_2 и одного атома хлора в случае $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Показано, что в реакциях комплексообразования с хлоралканами наряду с незначительным повышением энергии ВЗМО происходит уменьшение электронной плотности на

атомах углерода в LiAlMe_4 , что в целом должно приводить к снижению его реакционной способности.

4. Расчетами в приближении MP2/6-31+G(d,p) изучено строение комплексов AlMe_3 с F- и Cl-анионами состава 1:1 и 2:1 и AlEt_3 с F- и Cl-анионами состава 1:1. Показано, что в результате комплексообразования AlMe_3 с F- и Cl-анионами должно происходить значительное повышение реакционной способности AlMe_3 за счет увеличения энергии ВЗМО. По данным расчетных значений $\Delta_r E_{298}^0$ установлено, что реакция комплексообразования AlMe_3 и AlEt_3 с F- и Cl-анионами является более предпочтительным процессом и в присутствии галоген-анионов должно происходить разрушение димера триалкилалюминия.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Вакулин И.В. Квантово-химическое исследование особенностей поведения LiAlEt_4 в среде хлоралканов. / А.Э. Загидуллина, Р.Ф. Талипов, О.С. Вострикова // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13, № 1. – С. 14-16.
2. Загидуллина А.Э. Изучение особенностей комплексообразования триметилалюминия с хлоралканами методами квантовой химии. / И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов // Сб. материалов Республиканской научно-практической конференции «Успехи интеграции академической и вузовской науки по химическим специальностям». г. Уфа, 18-19 февраля 2006 г. С. 184-192.
3. Вакулин И.В. Квантово-химическое исследование особенностей комплексообразования триметилалюминия с галоген-анионами. / А.Э. Загидуллина, Р.Ф. Талипов, О.С. Вострикова // Вестник Башкирского университета. – 2006. – № 3. – С. 37-39.
4. Вакулин И.В. Квантово-химическое исследование особенностей комплексообразования триметилалюминия с хлорсодержащими растворителями. / А.Э. Загидуллина, Р.Ф. Талипов, О.С. Вострикова // Журнал структурной химии. – 2006. Т. 47, № 6. – С. 1179-1184.
5. Загидуллина А.Э. Исследование влияния комплексообразования алюминийорганических соединений с галогенсодержащими основаниями Льюиса на их реакционную способность путем квантово-химического моделирования. / И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов // Сб. трудов VI Региональной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии. Т. 3. Химия. г. Уфа, 26-27 октября 2006 г. С. 27-32.
6. Загидуллина А.Э. Донорно-акцепторные комплексы алюминийорганических соединений с основаниями Льюиса: структура, термодинамические параметры, реакционная способность и практическое применение. / И.В. Вакулин, О.С. Вострикова, Р.Ф. Талипов // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14, № 1. – С. 100-118.
7. Zagidullina A.E. Quantum chemical investigation of donor-acceptor complexes of trimethylaluminum with Lewis bases of group 15 elements. / I.V. Vakulin, O.S. Vostrikova, R.F. Talipov // International Journal of Quantum Chemistry. – 2007. – V. 107, No. 13. – С. 2372-2377.
8. Дехтярь Т.Ф. Региоселективное взаимодействие 2-фенил-1-этинилдиэтилалюминия с 2,2,-диметил-1,3-диоксоланом. / А.Э. Загидуллина,

- О.С. Вострикова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал. – 2009. Т. 16, №1. – С. 52-54.
9. Загидуллина А.Э. Квантово-химическое исследование комплексообразования триалкилаланов с хлорсодержащими органическими растворителями. // Сб. материалов Конкурса научных работ студентов вузов РБ. г. Уфа, 11 апреля 2005 г. С. 43-44.
 10. Загидуллина А.Э. Квантово-химическое исследование комплексообразования триметилалюминия с хлорсодержащими органическими растворителями. / И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов // Сб. материалов XLIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Химия, г. Новосибирск, Новосибирский государственный университет, 12-14 апреля 2005 г. С. 123-124.
 11. Загидуллина А.Э. Квантово-химическое исследование комплексообразования триметилалюминия с основаниями Льюиса. / И.В. Вакулин, И.С. Шепелевич, О.С. Вострикова, В.А. Докичев, Р.Ф. Талипов // Сб. материалов Международной научно-практической конференции "Дни науки – 2005". Том 47. Химия. – Днепропетровск, 15-27 апреля 2005 г. С. 22-23.
 12. Загидуллина А.Э. Квантово-химическое исследование особенностей электронного строения комплексов триметилалюминия с хлорсодержащими органическими растворителями. / И.В. Вакулин, И.С. Шепелевич, О.С. Вострикова, В.А. Докичев, Р.Ф. Талипов // Тезисы докладов VIII Молодежной научной школы-конференции по органической химии. г. Казань, 22-26 июня 2005 г. С. 135.
 13. Загидуллина А.Э. Исследование структуры комплексов триметилалюминия с хлорсодержащими органическими растворителями. / И.В. Вакулин, И.С. Шепелевич, Р.Ф. Талипов, М.А. Юсупова, О.С. Вострикова, В.А. Докичев // Сб. материалов IV Международной конференции молодых ученых по органической химии «Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования». г. Санкт-Петербург, 27-30 июня 2005 г. С. 347-348.
 14. Загидуллина А.Э. Изучение геометрического и электронного строения комплексов триметилалюминия с хлоруглеводородами. / И.В. Вакулин, И.С. Шепелевич, Р.Ф. Талипов // Тезисы докладов I Всероссийской школы-конференции «Молодые ученые – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность». г. Иваново, 26-29 сентября 2005 г. С. 113-115.
 15. Загидуллина А.Э. Квантово-химическое исследование поведения комплекса LiAlEt_4 в среде хлоралканов. / И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов // Тезисы докладов IV Всероссийской научной Internet-конференции «Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии». г. Уфа, 15-25 декабря 2005 г. С. 80.
 16. Загидуллина А.Э. Изучение особенностей строения ассоциатов LiAlEt_4 с дихлорметаном *ab initio* и DFT методами. / И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов // Сб. материалов XVI Российской молодежной научной конференции «Проблемы

теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург, 25-28 апреля 2006 г. С. 333-334.

17. Загидуллина А.Э. Комплексообразование триметилалюминия с галогенид-ионами: квантово-химическое исследование. / И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов, О.С. Вострикова // Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности». г. Санкт-Петербург, 26-29 июня 2006 г. С. 590-591.
18. Zagidullina A.E. Quantum chemical investigation of donor-acceptor complexes of trimethylaluminum with Lewis bases. / I.V. Vakulin, R.F. Talipov // 10th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. Kazan, 11-15 July 2006. P. 72.
19. Zagidullina A.E. Quantum chemical investigation of complexation of LiAlMe_4 with chloroalkanes. / I.V. Vakulin, R.F. Talipov, O.S. Vostrikova // International conference «Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology». Tomsk, 11-16 September 2006. P. 14-15.
20. Zagidullina A.E. Theoretical investigation of geometrical structure of dimer of trimethylaluminum by means of quantum chemical modeling. / I.V. Vakulin, R.F. Talipov // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: Материалы V Всероссийской научной INTERNET-конференции. С. 28.
21. Zagidullina A.E. Theoretical investigation of thermodynamic parameters of dimerization of trimethylaluminum by means of quantum chemical modeling. / I.V. Vakulin, R.F. Talipov // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: Материалы V Всероссийской научной INTERNET-конференции. С. 29.
22. Загидуллина А.Э. Исследование влияния комплексообразования триалкилалюминиевых соединений с галогенсодержащими основаниями Льюиса на их реакционную способность путем квантово-химического моделирования. / И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов // Тезисы докладов VI Региональной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии. Т. 3. Химия. г. Уфа, 26-27 октября 2006 г. С. 219.
23. Zagidullina A.E. *Ab initio* investigation of triethylaluminum complexes with fluorine and chlorine anions. // Undergraduate and Postgraduate Student International Conference in Fundamental Science «Lomonosov-2007». Moscow, 11-14 April 2007. P. 462.
24. Загидуллина А.Э. Квантово-химическое моделирование комплексообразования триэтилалюминия с хлоралканами. / И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов // V Всероссийская конференция «Молекулярное моделирование». г. Москва, 18-20 апреля 2007 г. С. 59.