

УДК 542.128.1

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЕЙ АЛЮМИНИЙ—АЗОТ  
В СОЕДИНЕНИЯХ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ****Н.В. Алексеев**

*ГНЦ РФ "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений", Москва, Россия*  
E-mail: nalekseev1@rambler.ru

*Статья поступила 4 февраля 2015 г.*

Методами DFT и HF с использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly проведены расчеты пространственных и электронных структур молекул — соединений трехкоординированного алюминия со связями Al—N. Методами NBO и AIM определены основные характеристики связей Al—N и N—C в этих молекулах. Показано, что атомы Al и N взаимодействуют друг с другом как атомы с "закрытыми оболочками". Связи N—C близки к ковалентным.

DOI: 10.15372/JSC20150603

**Ключевые слова:** квантовая химия, метод NBO, метод AIM.

В последние годы внимание специалистов, работающих в области микроэлектроники и оптоэлектроники, стали привлекать материалы на основе нитрида алюминия. Отличительными свойствами этих материалов являются химическая стабильность, в том числе и при повышенных температурах, хорошие электроизоляционные свойства в сочетании с высокой теплопроводностью, высокая твердость, уникальные оптоэлектронные характеристики [1—8]. Наиболее перспективным методом получения высокочистого нитрида алюминия считается процесс разложения в контролируемых условиях алюминийорганических соединений со связями Al—N [3, 4]. Для успешного проведения такого процесса и получения материалов с воспроизводимыми свойствами необходимы сведения о физико-химических свойствах веществ — участников процесса. Особенно о свойствах исходных алюминийорганических соединений.

К сожалению, таких сведений в современной литературе немного. Лучше других исследованы кристаллические и молекулярные структуры такого рода соединений. В последнем выпуске Кембриджского банка структурных данных имеются сведения о структурах ~340 соединений со связями Al—N [9]. Но только в шести соединениях атом алюминия имеет координационное число, равное 3 [10—15]. Что касается квантово-химических расчетов распределения электронной плотности и топологических характеристик связей Al—N в рассматриваемых молекулах, то их не проводилось совсем. А между тем результаты этих расчетов могут представлять большую ценность для всех исследователей, работающих в области химии алюминийорганических соединений. Поэтому было предпринято настоящее исследование электронных структур молекул — соединений трехкоординированного алюминия со связями Al—N и с различными заместителями у атомов азота.

Расчеты структур молекул и волновых функций выполнены с использованием программного комплекса PC GAMESS-Firefly [16]. Для визуализации молекулярных графов, распреде-

ления электронной плотности, критических точек и лапласиана электронной плотности использовали программы MORPHY и AIMALL [17, 18].

Прежде чем переходить к изложению результатов исследования, следует сказать несколько слов о выборе вычислительного приближения, способного адекватно передать особенности пространственных и электронных структур исследуемых молекул. К сожалению, в современной литературе очень мало сведений о расчетах рассматриваемых молекул с использованием приближений высокого уровня. Тем больший интерес представляют данные квантово-химических расчетов расстояния Al—N в нитриде алюминия, приведенные в [19]. Методом молекулярной спектроскопии это расстояние было найдено равным 1,786 Å [20]. С использованием метода DFT (функционал B3LYP, базисы 6-31G\*, 6-311G\*, 6-311+G(3df,2p), cc-pVDZ, cc-pVQZ и aug-cc-pVTZ) были получены следующие величины  $d_{(Al-N)}$ : 1,802, 1,800, 1,789, 1,821, 1,792 и 1,800 Å [19]. Таким образом, методом DFT (с функционалом B3LYP и наиболее употребительными базисными наборами) можно получить величину  $d_{(Al-N)}$  с достаточной точностью. Кроме того, из приведенных данных видно, что расширение базисного набора практически не сказывается на значении этой величины. Но чтобы полностью убедиться в том, что это приближение позволит хорошо передавать характерные особенности строения конкретных молекул соединений трехкоординированного алюминия со связями Al—N, методом DFT с использованием базисных наборов 6-31G(2d,p), 6-311(3df,3pd) и гибридного функционала B3LYP были предприняты расчеты строения молекул три(ди-изо-пропиламино)алюминия [12] и анилидо-бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидинил)-алюминия [15]. Как видно из данных, представленных в табл. 1, экспериментальные и вычисленные величины основных структурных параметров этих молекул хорошо соответствуют друг другу. Расширение базисного набора слабо влияет на

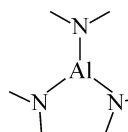
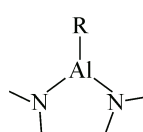
Т а б л и ц а 1

Экспериментальные и вычисленные величины структурных параметров три(ди-изо-пропиламино)-алюминия и анилидо-бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидинил)-алюминия

Межатомное расстояние	Эксперимент, Å	Использованное приближение		Валентный угол	Эксперимент, град.	Использованное приближение	
		B3LYP/6-31G(2d,p)	B3LYP/6-311G(3df,3p)			B3LYP/6-31G(2d,2p)	B3LYP/6-311G(2d,2p)
Три(ди-изо-пропиламино)-алюминий [12]							
Al—N	1,800(3)	1,829	1,822	N—Al—N	122,6(0,5)	122,1	123,3
	1,793(3)	1,823	1,816		122,1(0,5)	122,0	120,9
	1,790(3)	1,823	1,815		115,3(0,5)	115,9	115,6
N—C <sub>ср.</sub>	1,476(4)	1,479	1,479	C—N—C <sub>ср.</sub>	114,7(0,7)	114,8	114,4
C—C <sub>ср.</sub>	1,526(5)	1,539	1,538	C—C—C <sub>ср.</sub>	110,1(0,6)	109,9	109,9
CAO*		0,019	0,017	CAO		0,3	0,5
Анилидо-бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидинил)-алюминий [15]							
Al—N	1,822	1,845	1,845	N—Al—N	131,7	130,9	130,9
	1,813	1,838	1,837		118,5	119,2	119,3
	1,791	1,823	1,824		109,7	109,9	109,8
N—C(фенил)	1,398	1,395	1,396	C—N—C	117,8	117,7	117,8
N—C(пиперид.) <sub>ср.</sub>	1,494	1,497	1,496		117,6	117,6	117,7
C—C(фенил) <sub>ср.</sub>	1,389	1,397	1,399	C(фенил)—N—Al	138,9	137,3	137,3
C—C(пиперид.) <sub>ср.</sub>	1,527	1,537	1,537	C—C—C <sub>ср.</sub>	111,8	112,0	112,0
C—CH <sub>3</sub> <sub>ср.</sub>	1,534	1,547	1,545				
CAO*		0,015	0,014			0,5	0,5

\* CAO — величина среднего абсолютного отклонения экспериментальных и вычисленных величин.

величины вычисленных межатомных расстояний и валентных углов, но все же данные, полученные с использованием приближения  $V3LYP/6-311(3df,3pd)$ , выглядят, в целом, предпочтительнее. Поэтому в дальнейшем для расчета строения молекул использовалось именно это приближение.

Нами были исследованы молекулы с открытыми цепями типа  или 

и циклические молекулы. На рис. 1 представлены вычисленные величины их структурных параметров. Во всех молекулах с открытыми цепями и в четырехчленном цикле молекулы бис(( $\mu_2$ -диметиламино)-диметиламино)алюминия (**X**) все три связи атомов алюминия лежат в одной плоскости. Аналогичное расположение связей атома алюминия наблюдается и в молекулах  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $AlI_3$  и  $Al(CH_3)_3$  в газовой фазе [21]. В кубическом фрагменте тетракис( $\mu_3$ -пропил-2-амино)тетраалюминия (**XI**) валентные углы  $N-Al-N$  равны  $90^\circ$ .

Длины связей  $Al-N$  изменяются от 1,781 до 2,000 Å. Самая короткая связь в бис(2,2,6,6-тетраметил-пиперидин-1-ил)алюминий хлориде (**III**), а самые длинные — в тетракис( $\mu_3$ -пропил-2-амино)тетраалюминии (**XI**). С их помощью два четырехчленных цикла объединяются в кубическую структуру (см. рис. 1). Изменение характера заместителя у атома алюминия влияет на длину связей  $Al-N$ . Как уже упоминалось выше, в бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)алюминии (**VI**) связи  $Al-N$  равны 1,781 Å. По мере замещения атома хлора метоксигруппой, метильной группой и фенильной группой эти связи увеличиваются до 1,789, 1,794 и 1,797 Å соответственно. В циклических молекулах величины связей  $Al-N$  больше тех, которые характерны для молекул с открытыми цепями. Так, в бис(( $\mu_2$ -диметиламино)-диметиламино)алюминии (**X**) связи  $Al-N$  четырехчленного цикла равны 1,994 Å (в то время как аналогичные экзоциклические связи равны там 1,812 Å). Анализ литературных данных Кембриджского банка структурных данных [9], выполненный с помощью программы MOGUL [22], показал, что в ациклических органических соединениях алюминия со связями  $Al-N$  длины этих связей изменяются в пределах от 1,783 до 1,846 Å; наиболее вероятная величина  $1,813 \pm 0,016$  Å. С учетом погрешностей анализа она очень хорошо совпадает с полученными нами данными для молекул **I–IX** (см. рис. 1). Провести подобный анализ для циклических соединений, к сожалению, невозможно, поскольку во всех исследованных к настоящему времени структурах такого рода атом алюминия тетракоординирован.

Если интервал изменения длин связей  $Al-N$  в молекулах исследованных соединений составляет  $\sim 0,22$  Å, то для связей  $N-C$  аналогичная величина в 4 раза меньше. Самая короткая связь  $N-C$  в три(бис(трихлорометил)амино)алюминии (**III**) — 1,431 Å, а самая длинная — 1,482 Å — в тетракис( $\mu_3$ -пропил-2-амино)тетраалюминии (**XI**).

В табл. 2 представлены топологические характеристики связей  $Al-N$  исследованных молекул, полученные с использованием приближения  $HF/6-311G(3df,3pd)$ . Как видно из полученных данных, у всех молекул на поверхности  $\rho(r)$  (функции, описывающей распределение электронной плотности в молекуле) между атомами  $Al$  и  $N$  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 отношения собственных значений гессиана  $\rho(r_c)$  ( $|\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3$ ) в этих точках намного меньше единицы. Используя терминологию Р. Бейдера [23], можно сказать, что в данном случае "доминирует сжатие электронной плотности, направленное от межатомной поверхности в сторону каждого из ядер", и для связей  $Al-N$  характерен отток электронной плотности от межатомных поверхностей в околоатомные области  $Al$  и  $N$ . Это хорошо видно на контурных картах распределения лапласиана электронной плотности соединений **V** и **VII**. Атом алюминия со всех сторон окружен областями пониженной электронной плотности (рис. 2, *A* и *B*). Электронные облака связанных с ним атомов заметно деформированы. В сторону  $Al$  тя-

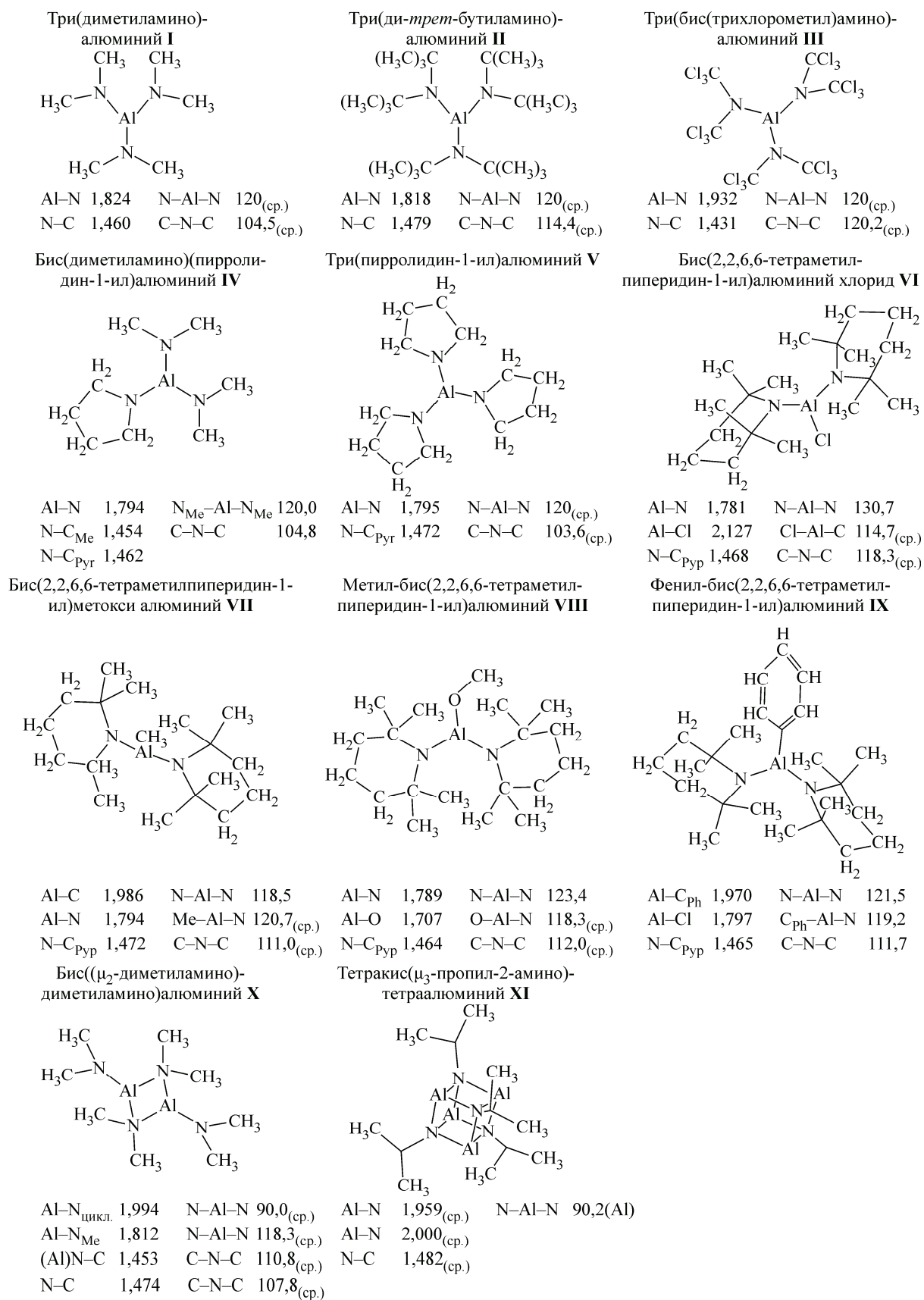


Рис. 1. Структура и вычисленные величины основных структурных параметров исследованных молекул

Т а б л и ц а 2

## Топологические характеристики связей в исследованных молекулах

Связь	Длина связи (выч.), Å	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	Собственные значения гессиана $\rho(\mathbf{r}_c)$				Вклад кинетической энергии		$V^c(\mathbf{r}_c)$	$E^c(\mathbf{r}_c)$
				$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$ \lambda_1/\lambda_3 $	$G^c(\mathbf{r}_c)$	$G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$		
<b>Три(диметиламино)алюминий I</b>											
Al—N	1,824	0,0879	0,5945	-0,1551	-0,1231	0,8727	0,1593	0,1558	1,7724	-0,1631	-0,0073
N—C	1,460	0,2686	-0,8211	-0,5203	-0,4952	0,1944	2,6119	0,1339	0,4985	-0,4730	-0,3391
<b>Три(ди-<i>трет</i>-бутиламино)алюминий II</b>											
Al—N	1,818	0,0957	0,5512	-0,1749	-0,1428	0,8690	0,1828	0,1589	1,6604	-0,1800	-0,0211
N—C	1,479	0,2611	-0,7358	-0,5300	-0,5083	0,3025	1,7161	0,0916	0,3508	-0,3671	-0,2755
<b>Три(бис(трихлорометил)амино)алюминий III</b>											
Al—N	1,932	0,0712	0,4155	-0,1152	-0,1007	0,6314	0,1709	0,1094	1,5365	-0,1150	-0,0056
N—C	1,431	0,2996	-0,9812	-0,6526	-0,5933	0,2648	2,3525	0,1071	0,3574	-0,4595	-0,2503
<b>Бис(диметиламино)(пирролидин-1-ил)алюминий IV</b>											
Al—N <sub>Me</sub>	1,795	0,0991	0,5949	-0,1869	-0,1480	0,9298	0,1800	0,1700	1,7154	-0,1912	-0,0212
Al—N <sub>pyr</sub>	1,793	0,0990	0,6006	-0,1865	-0,1485	0,9356	0,1790	0,1709	1,7262	-0,1916	-0,0207
N—C <sub>Me</sub>	1,454	0,2697	-0,7954	-0,5534	-0,5266	0,2846	1,8973	0,1011	0,3748	-0,4010	-0,2999
N—C <sub>pyr</sub>	1,462	0,2736	-0,8310	-0,5684	-0,5417	0,2792	1,9880	0,1009	0,3687	-0,4095	-0,3086
<b>Три(пирролидин-1-ил)алюминий V</b>											
Al—N	1,795	0,0992	0,5976	-0,1864	-0,1493	0,9333	0,1798	0,1705	1,7187	-0,1921	-0,0216
N—C <sub>pyr</sub>	1,472	0,2641	-0,7534	-0,5358	-0,5138	0,2962	1,7717	0,0961	0,3638	-0,3805	-0,2677
<b>Бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)алюминий хлорид VI</b>											
Al—N	1,781	0,1032	0,6241	-0,1934	-0,1517	0,9693	0,1780	0,1796	1,7403	-0,2032	-0,0236
Al—Cl	2,127	0,0695	0,2893	-0,0978	-0,0931	0,4802	0,1988	0,0901	1,2945	-0,1078	-0,0177
N—C <sub>pyr</sub>	1,468	0,2654	-0,7943	-0,5402	-0,5197	0,2657	1,9945	0,1003	0,3779	-0,3992	-0,2989
<b>Бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)метокси алюминий VII</b>											
Al—N	1,787	0,1013	0,6113	-0,1916	-0,1506	0,9535	0,1794	0,1753	1,7305	-0,1977	-0,0244
Al—O	1,711	0,1023	0,8325	-0,2050	-0,1866	1,2241	0,1599	0,2141	2,0928	-0,2201	-0,0060
N—C <sub>pyr</sub>	1,464	0,2683	-0,8028	-0,5498	-0,5277	0,2747	2,0431	0,0998	0,3719	-0,4002	-0,3004
<b>Метил-бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил) алюминий VIII</b>											
Al—C	1,986	0,0849	0,5998	-0,1850	-0,1499	0,9347	0,1791	0,1709	1,7245	-0,1919	-0,0210
Al—N	1,794	0,0991	0,2635	-0,1231	-0,1137	0,5003	0,2366	0,0971	1,1436	-0,1284	-0,0313
N—C <sub>pyr</sub>	1,472	0,2643	-0,7618	-0,5387	-0,5152	0,2922	1,8033	0,0952	0,3614	-0,3809	-0,2857
<b>Фенил-бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил) алюминий IX</b>											
Al—C	1,970	0,0876	0,3030	-0,1292	-0,1278	0,5601	0,2294	0,1066	1,2168	-0,1374	-0,0308
Al—N	1,796	0,0988	0,5949	-0,1858	-0,1460	0,9267	0,1790	0,1698	1,7186	-0,1908	-0,0211
N—C <sub>pyr</sub>	1,465	0,2678	-0,7986	-0,5482	-0,5268	0,2764	1,9446	0,0992	0,3704	-0,3981	-0,2989
<b>Бис((<math>\mu_2</math>-диметиламино)диметиламино) алюминий X</b>											
Al—N <sub>цикл</sub>	1,997	0,0661	0,3185	-0,0996	-0,0987	0,5168	0,1918	0,0902	1,3645	-0,1008	-0,0106
Al—N <sub>Me</sub>	1,807	0,0970	0,5675	-0,1730	-0,1459	0,8864	0,1798	0,1630	1,6804	-0,1841	-0,0211
(Al)N—C	1,456	0,2723	-0,8181	-0,5653	-0,5363	0,2835	1,9416	0,0998	0,3653	-0,4042	-0,3044
N—C	1,482	0,2578	-0,7399	-0,5179	-0,4964	0,2744	1,8482	0,0944	0,3661	-0,3738	-0,2794
<b>Тетраakis(<math>\mu_3</math>-пропил-2-амино)тетраалюминий XI</b>											
Al—N	1,959	0,0693	0,3401	-0,1006	-0,0966	0,5373	0,1835	0,0973	1,4040	-0,1096	-0,0123
Al—N	2,000	0,0656	0,3125	-0,0925	-0,0891	0,4941	0,1837	0,0894	1,3628	-0,1007	-0,0113
N—C	1,482	0,2522	-0,7208	-0,4971	-0,4913	0,2676	1,8467	0,0933	0,3699	-0,3667	-0,2735

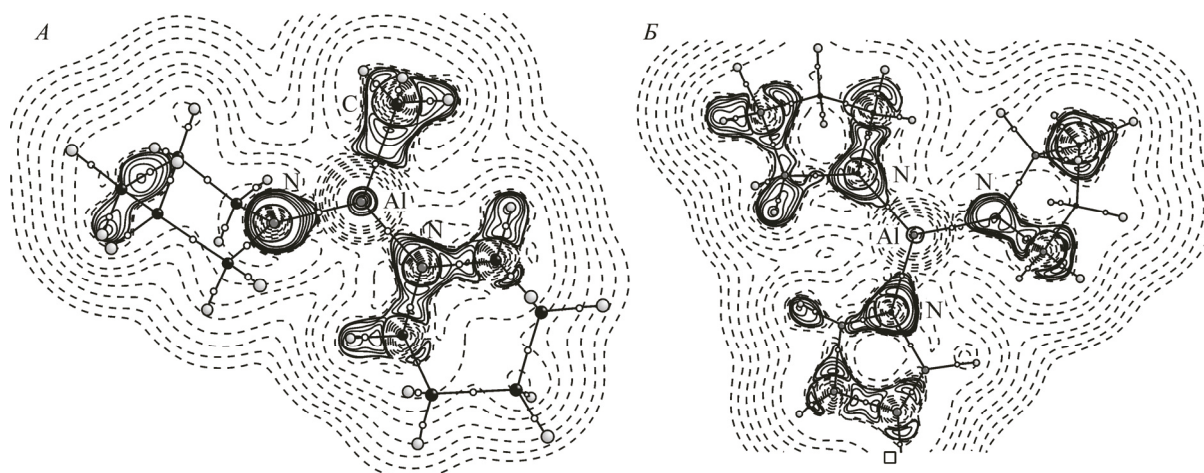


Рис. 2. Распределение лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  молекул метил-бис(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)алюминия (А) и три(пирролидин-1-ил)алюминия (Б). Сплошными линиями выделены области концентрации электронной плотности, штриховыми — области разрежения электронной плотности

нутя отчетливо выраженные "языки" повышенной электронной плотности. Это происходит потому, что во всех исследованных соединениях атом Al имеет высокий положительный заряд, под действием которого и происходит деформация электронных облаков соседних атомов.

Для классификации типа связи существенное значение имеет 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 представляет собой меру локальной кинетической энергии, приходящейся на один электрон. Для ковалентных связей ее 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 молекулах отношения  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$  связей Al—N изменяются в пределах  $\approx 1,3 \div 1,8$ .

Но величина  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$  сама по себе еще не является однозначной характеристикой типа связи. Нередко возникают ситуации, когда электронная плотность  $\rho(\mathbf{r}_c)$  в критической точке (3, -1) велика и сопоставима со значениями, характерными для ковалентных связей. Велики по абсолютной величине и все три собственных значения матрицы Гессе  $\lambda_1 - \lambda_3$ . Но лапласиан  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$  и отношение  $|\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3 < 1$ . При таком распределении электронной плотности кинетическая энергия, приходящаяся на один электрон, может быть велика и  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$  существенно больше единицы [23]. Поэтому необходимо рассмотреть еще одну топологическую характеристику связи — величину локальной плотности общей энергии  $E^c(\mathbf{r}_c)$  в критической точке (3, -1). У ионных и ван-дер-ваальсовых связей  $E^c(\mathbf{r}_c)$  и  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  в этой точке положительны, а отношение  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$  близко к единице или превышает ее. У ковалентных связей две первые величины отрицательны, а отношение  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c)$  менее 0,3—0,4. Наконец, существуют связи, которые нельзя отнести ни к первому, ни ко второму предельному типу. У этих связей в критических точках (3, -1)  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$ ,  $E^c(\mathbf{r}_c) < 0$ ,  $|\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3 < 1$ , а  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c) \geq 1$ . По классификации Р. Бейдера — это так называемые "промежуточные связи" [23].

Полученная нами совокупность величин топологических параметров связей Al—N характерна для связей между атомами с так называемыми "закрытыми оболочками" (ионные или ван-дер-ваальсовы связи). Аналогичные совокупности топологических параметров были получены для связей Al—N молекулы AlN ( $^1\Sigma^+$ ) и Mg—O в MgO ( $^1\Sigma^+$ ). В критической точке (3, -1) связи Al—N первой молекулы величина  $\rho(\mathbf{r}_c)$  равна 0,0743,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = 0,1883$ , отношение  $|\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3$ , -0,2646,  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c) = 0,981$ ,  $G(\mathbf{r}_c)$ ,  $V(\mathbf{r}_c)$  и  $E^c(\mathbf{r}_c) = 0,0729$ , -0,987 и -0,0258 соответственно. Для связи Mg—O  $\rho(\mathbf{r}_c)$  равна 0,0903,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) = -0,6506$ , отношение  $|\lambda_{1,2(\text{сред})}|/\lambda_3$ , -0,1504,  $G(\mathbf{r}_c)/\rho(\mathbf{r}_c) = -1,8711$ ,  $G(\mathbf{r}_c)$ ,  $V(\mathbf{r}_c)$  и  $E^c(\mathbf{r}_c) = -0,1689$ , -0,1752 и -0,0126 [23].

Совсем иные величины топологических параметров характерны для связей N—C. Электронная плотность  $\rho(r_c)$  в критических точках (3, -1) этих связей в 3 раза больше аналогичных величин для связей Al—N, а значения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r_c)$  — отрицательны. Отношения  $G(r_c)/\rho(r_c)$  всюду  $\sim 0,4$ . Общие плотности энергии  $E^c(r_c)$  в критических точках (3, -1) больше чем на порядок превышают аналогичные величины для связей Al—N. Перед нами типичный пример ковалентных связей.

Результаты топологических расчетов очень хорошо соотносятся с данными, полученными методом NBO (использована программа NBO 5.G) [24]. Для "натуральных орбиталей" связей Al—N характерны низкие величины заселенностей (от 1,97 до 1,87), малый вклад АО Al (от 11,5 до 5,5 %) и большая разница зарядов атомов алюминия и азота. Уменьшение ковалентной составляющей связей Al—N и увеличение их полярности обусловлено переносом электронной плотности с NBO связей N—C и неподеленных электронных пар атомов азота на разрыхляющие NBO\* связей Al—N (заселенность последних повышена до 0,03—0,09 в разных молекулах). NBO самой короткой связи Al—N в ряду исследованных молекул (VI) может быть описана как:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{AlN}} &= 0,301(sp^{2,28})_{\text{Al}} + 0,943(sp^{1,33})_{\text{N}}, \\ \sigma_{\text{AlN}}^* &= 0,943(sp^{1,33})_{\text{Al}} - 0,301(sp^{2,28})_{\text{N}}.\end{aligned}$$

Вклад АО алюминия в NBO этой связи составляет 9,1 %, а заселенность — 1,976. Для NBO одной из самых длинных связей Al—N (в X) подобное же описание выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{AlN}} &= 0,235(sp^{1,48})_{\text{Al}} + 0,972(sp^{4,86})_{\text{N}}, \\ \sigma_{\text{AlN}}^* &= 0,972(sp^{4,86})_{\text{Al}} - 0,235(sp^{1,48})_{\text{N}}.\end{aligned}$$

Вклад АО алюминия в NBO этой связи составляет 5,5 %, а заселенность — 1,898.

В работах [25—29] было показано, что между величинами топологических параметров в критических точках (3, -1) существуют простые корреляционные зависимости. Как известно, собственные значения гессиана  $\rho(r_c)$   $\lambda_1 - \lambda_2$  характеризуют степень поперечного сжатия электронной плотности в критической точке  $r_c$ . Чем больше эта величина, тем выше должна быть плотность потенциальной энергии  $V^c(r_c)$ . Для водородных связей и для связей между атомами с закрытыми электронными оболочками по данным [25, 28] между величинами  $\lambda_{1,2}$ (средн.) и  $V^c(r_c)$  существует линейная зависимость. Собственное значения гессиана  $\rho(r_c) - \lambda_3$  является характеристикой растяжения электронной плотности от межатомной поверхности в сторону каждого из ядер атомов образующих связь и должно быть взаимосвязано с величиной плотности кинетической энергии в критической точке  $G^c(r_c)$ . И здесь для упомянутых выше типов связей между величинами  $\lambda_3$  и  $G^c(r_c)$  выполняется простая линейная зависимость [25, 28]. Для небольших интервалов изменения длин связей ( $\sim 0,03 \div 0,05$  Å) электронная плотность  $\rho(r_c)$  в критической точке (3, -1) связи линейно зависит от ее длины. Для интервалов  $\geq 0,1$  Å эта зависимость приближается к экспоненциальной [28].

Было интересно проследить, выполняются ли эти зависимости между величинами полученных нами топологических параметров в критических точках (3, -1) связей Al—N исследованных молекул. Как оказалось, между величинами  $\lambda_{1,2}$ (средн.) и  $V^c(r_c)$  связей Al—N исследованных молекул существует линейная зависимость (см. рис. 3, А) :

$$V^c(r_c) = 0,784\lambda_{1,2}(\text{средн.}) + 0,158 \quad (\text{коэффициент корреляции } 0,996).$$

Аналогичная зависимость существует и между величинами  $\lambda_3$  и  $G^c(r_c)$  (см. рис. 3, Б):

$$G^c(r_c) = 0,186\lambda_3 - 0,003 \quad (\text{коэффициент корреляции } 0,995).$$

На рис. 3, В представлены графики линейной и экспоненциальной зависимости  $d_{\text{Al—N}}$  от  $\rho(r_c)$ . Статистический анализ показал, что среднеквадратичные отклонения для линейного приближения примерно вдвое больше, чем для экспоненциального и последнее лучше подходит для описания наших данных. Этого и можно было ожидать, поскольку интервал изменения длин связей Al—N в молекулах исследованных соединений составляет  $\sim 0,22$  Å.

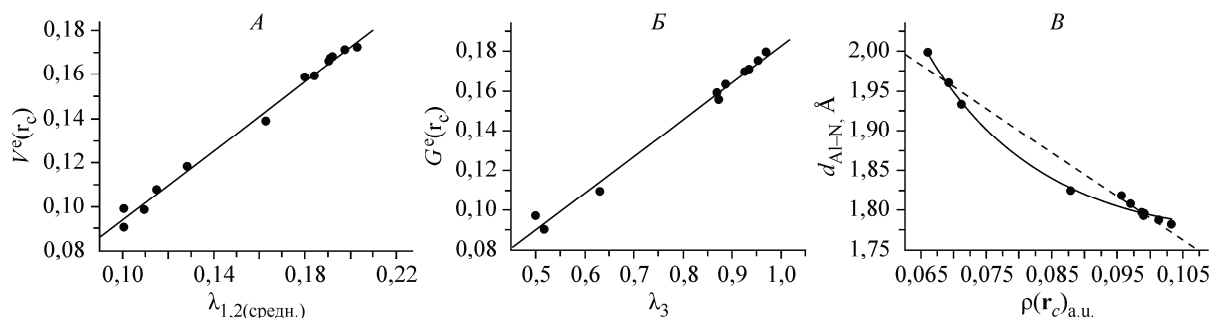


Рис. 3. Графики корреляционных зависимостей между величинами топологических параметров в критических точках (3, -1) связей Al—N исследованных молекул

В заключение автор статьи хотел бы выразить благодарность А.А. Грановскому и его сотрудникам (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. А.В. Воложаниной (ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова) — за предоставление возможности использования последней версии Кембриджского банка структурных данных.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheppard L.M. // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1990. – **69**. – P. 1801.
2. Ponce F.A., Bour D.P. // Nature. – 1997. – **386**. – P. 351
3. Bradshaw S.M., Spicer J.L. // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – **82**. – P. 2293.
4. Moura F.J., Munz R.J. // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – **80**. – P. 2425.
5. Andrews L., Zhou M., Chertihin G.V. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**. – P. 1656.
6. Kandalam A.K., Pandey R., Blanco M.A. et al. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**. – P. 4361.
7. Sun Q., Wang Q., Gong X.G. et al. // Eur. Phys. J. D. – 2002. – **18**. – P. 77.
8. Li J., Xia Y., Zhao M. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – **19**. – P. 346228.
9. Cambridge Structural Database, release 2013.
10. Gemund B., Gunther B., Knizek J., Noth H. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. – 2008. – **63**. – P. 23.
11. Fei Cheng, Clark S., Archibald S.J., Kelly S.M., Bradley J.S. // J. Organomet. Chem. – 2005. – **690**. – P. 1205.
12. Brothers P.J., Wehmschulte R.J., Olmstead M.M., Ruhlandt-Senge K., Parkin S.R., Power P.P. // Organometal. – 1994. – **13**. – P. 2792.
13. Sheldrick G.M., Sheldrick W.S. // J. Chem. Soc. A. – 1969. – P. 2279.
14. Tang J.A., Masuda J.D., Boyle T.J., Schurko R.W. // Chem. Phys. – 2006. – **7**. – P. 117.
15. Knael K., Krossing I., Noth H., Schwenk-Kircher H., Schmidt-Amelunxen M., Seifert T. // Eur. J. Inorg. Chem. – 1998. – P. 1095.
16. Granovsky A.A. // GAMESS Firefly version 7.1.G. <http://www/classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
17. Popelier P.L.A. // Comput. Phys. Commun. – 1996. – **93**. – P. 212 – 223. Popelier P.L.A. // MORPHY 98: A Topological Analysis Program, UMIST, England, EU, 1998.
18. Todd A. Keith // AIMAll (Version 12.11.09), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2012.
19. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base, Release 15a, April 2010, NIST Standart, Reference Database 101.
20. Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. – Van Nostrand Reinhold Co, 1979.
21. Haaland A. / In Stereochemical Application of Gas-phase Electron Diffraction / Eds. I. Hargittai, M. Hargittai – N. Y.: VCH Publishers Inc., 1988. – V.2. – P. 325 – 383.
22. Mogul v 1.0 CSD System Molecular Geometry Library. The Cambridge Crystallographic Data Centre, 2013.
23. Бейдеп Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. – С. 357 – 363.
24. 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> Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2004.
25. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **285**. – P. 170 – 173.
26. Spackman Mark A. // Chem. Phys. Lett. – 1999. – **301**. – P. 425 – 429.
27. Alkorta I., Rozas I., Elguero J. // Struct. Chem. – 1998. – **9**. – P. 243 – 247.
28. Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. // J. Chem. Phys. – 2002. – **117**. – P. 5529 – 5532.
29. Zborowskil K., Alkorta I., Elguero J. // Polish J. Chem. – 2007. – **81**. – P. 621 – 629.