

УДК 541.49:546.62.321

СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ $AlCl_3$ С ПИРАЗИНОМ И 4,4'-БИПИРИДИЛОМ**Е.И. Давыдова¹, А.Ю. Тимошкин¹, Г. Френкинг²**¹Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

E-mail: elenadav@yandex.ru

²Университет Марбурга, Германия

Статья поступила 30 июня 2012 г.

С доработки — 11 апреля 2013 г.

Методом RI-BP86/def2-SVP рассчитаны структурные и термодинамические характеристики молекулярных и ионных комплексов трихлорида алюминия с пиразином (pyz) и 4,4'-бипиридилем (bipy). Установлено, что для молекулярных комплексов $2AlCl_3 \cdot 3L$ и $4AlCl_3 \cdot 3L$ разница в энергии между изомерами не превышает 4 кДж/моль, а барьер вращения фрагмента $AlCl_3$ относительно связи N—Al—N не превышает 24 кДж/моль. Сопоставление устойчивости молекулярных и ионных комплексов алюминия в газовой фазе показывает, что максимальная разница в энергии составляет ~60 кДж/моль. При этом для $L = \text{pyz}$ более устойчив молекулярный комплекс, тогда как для $L = \text{bipy}$ — ионный.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, молекулярные комплексы, ионные комплексы, хлорид алюминия, пиразин, 4,4'-бипиридил, структура, устойчивость.

Донорно-акцепторные комплексы элементов 13-й группы с бидентатными азотсодержащими донорами являются перспективными прекурсорами для синтеза бинарных нитридов и композитов методом химического осаждения из газовой фазы [1]. Потенциальные комплексы должны обладать достаточной летучестью и устойчивостью в газовой фазе. Одним из важных факторов, определяющих летучесть твердых аддуктов, является их структура: молекулярные комплексы гораздо более летучи, чем полимерные или ионные соединения [2].

Комплексы элементов 13-й группы с полидентатными азотсодержащими донорами состава 1:1 существуют как в виде молекулярных полимеров [3—5], так и ионных пар [6—8]. Например, при взаимодействии GaX_3 ($X = Cl, Br$) с пиразином (pyz) в соотношении 1:1 образуются одномерные полимерные структуры $[GaX_3pyz]_\infty$ [3], в то время как 1:1 комплексы галогенидов алюминия и галлия с 4,4'-бипиридилем (bipy) имеют ионную структуру $[MX_2L_2][MX_4]$ ($M = Al, Ga$; $X = Cl, Br$). Для выяснения влияния природы лиганда на устойчивость полимерных и ионных соединений в настоящей работе в качестве модельной системы проведено квантово-химическое исследование молекулярных комплексов и ионных пар, образующихся в системе $AlCl_3-L$, где $L = \text{pyz}$ или bipy .

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все расчеты выполнены с использованием программы TurboMole (версия 6.1 и 6.3.1) [9] в лаборатории теоретической химии университета Марбурга (Германия). Геометрия всех соединений полностью оптимизирована методом RI-BP86/def2-SVP [10—16] с последующим

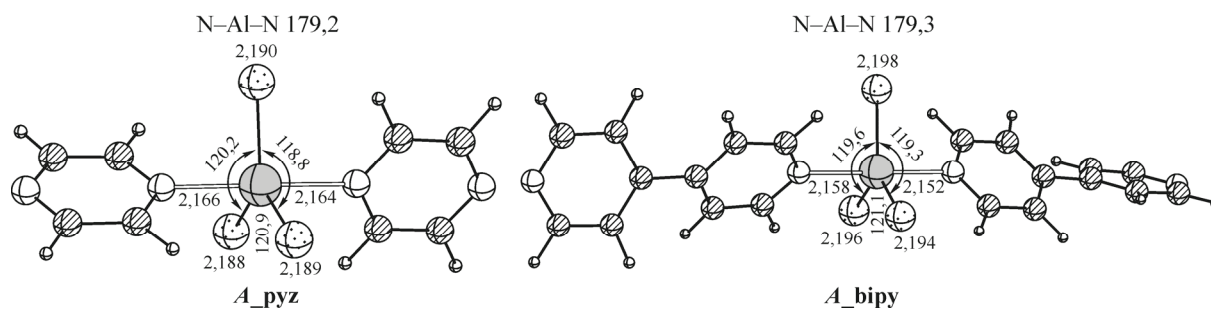


Рис. 1. Оптимизированные структуры (расстояния в Å, углы в град.) комплексов $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{L}$ (тип A) ($\text{L} = \text{pyz}$, 4,4'-bipy). Метод RI-BP86/def2-SVP

колебательным анализом. Термодинамические характеристики соединений рассчитаны при 298,15 К и 1 атм. Все структуры отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики комплексов. Оптимизированные структуры соединений представлены на рис. 1—8.

Оптимизацию геометрии комплексов $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{L}$ (тип A) проводили без ограничения по симметрии. Структуры представлены на рис. 1. Координационный полиэдр алюминия представляет собой слабо искаженную тригональную бипирамиду: углы Cl—Al—Cl близки к 120° (сумма углов Cl—Al—Cl равна 360°), а угол N—Al—N составляет $179,2—179,3^\circ$. Расстояние между атомами алюминия и хлора в комплексах на $0,13—0,14$ Å больше, чем в газообразном AlCl_3 ($2,06$ Å) [17], но согласуется с величинами длин связи Al—Cl , характерными для пятикоординационного алюминия ($2,154—2,197$ Å) [2].

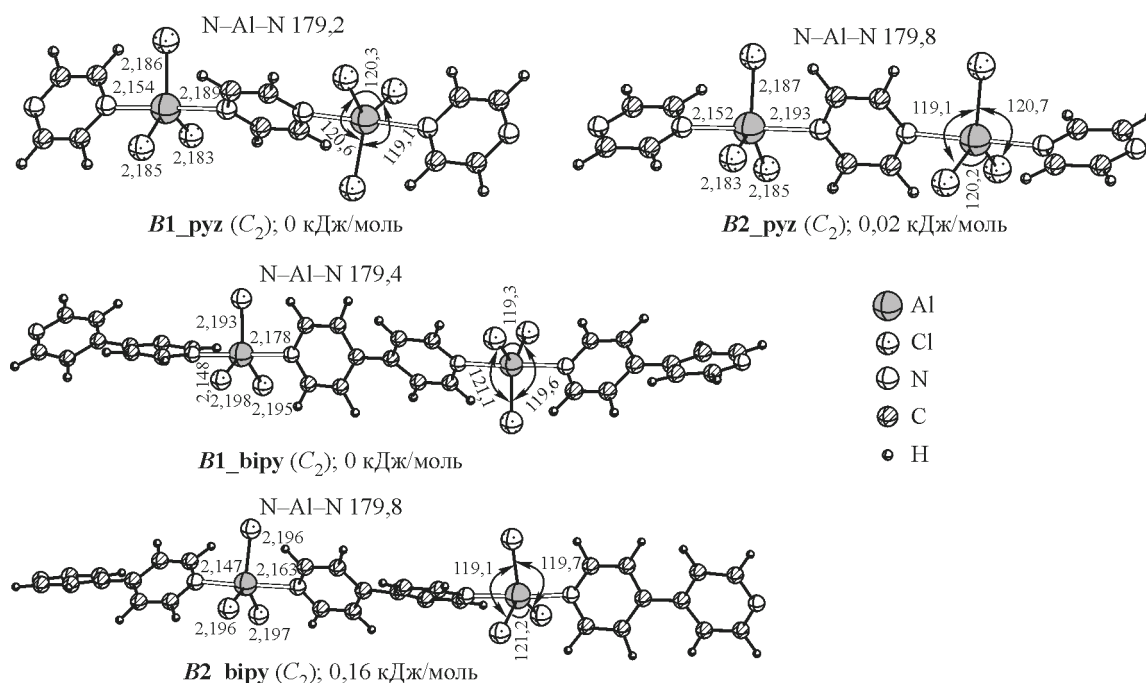


Рис. 2. Оптимизированные структуры (расстояния в Å, углы в град.) комплексов $2\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{L}$ (тип B) ($\text{L} = \text{pyz}$, 4,4'-bipy). Метод RI-BP86/def2-SVP

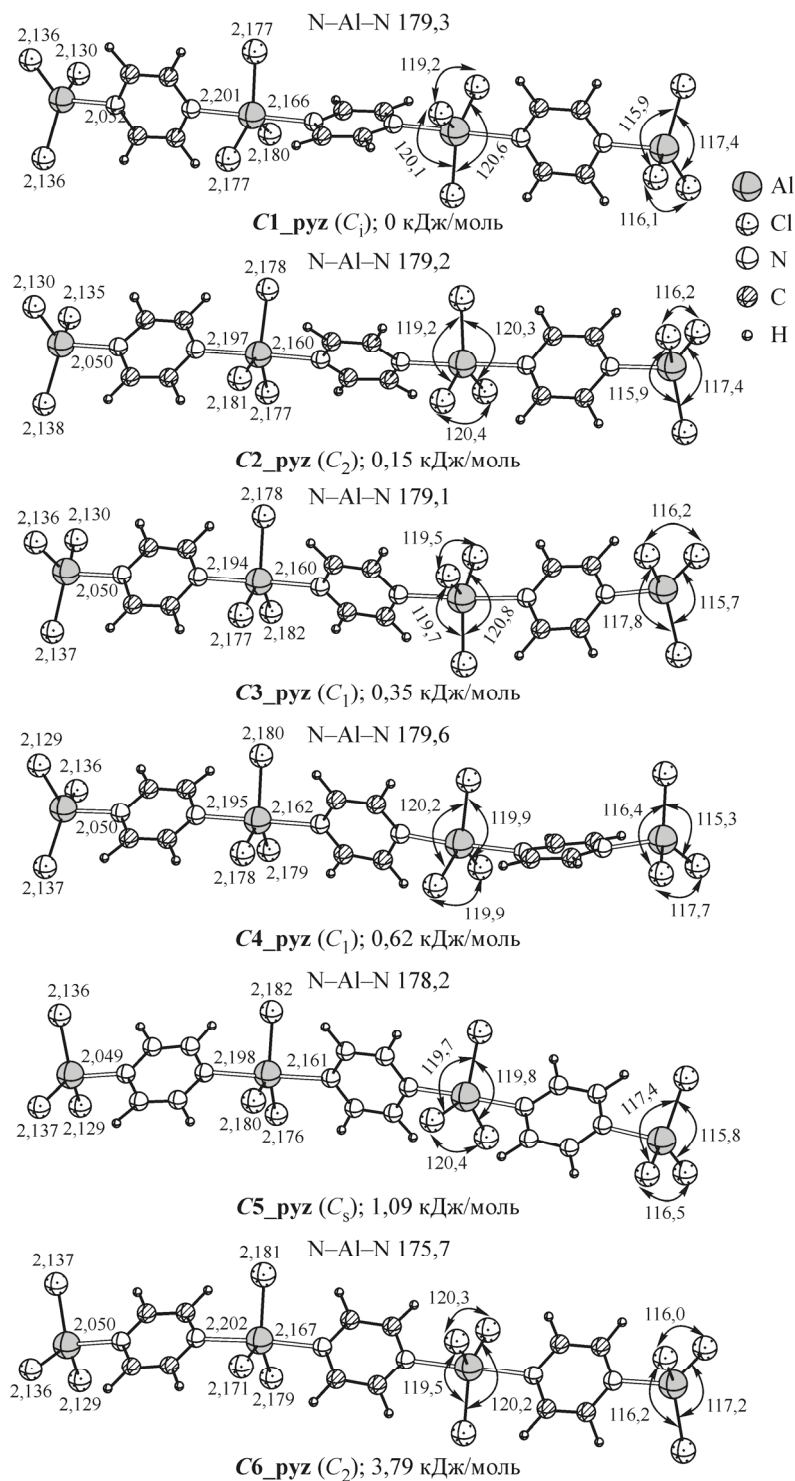


Рис. 3. Оптимизированные структуры (расстояния в Å, углы в град.) комплексов $4\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{pyz}$ (тип C). Метод RI-BP86/def2-SVP

Для молекулярных комплексов $2\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{L}$ (тип B) рассматривали два изомера с шахматной (рис. 2, B1) и заслоненной (B2) ориентацией фрагментов AlCl_3 относительно друг друга. Разница в энергии между двумя изомерами не превышает 0,16 кДж/моль. Сканирование ППЭ в зависимости от угла вращения фрагмента AlCl_3 относительно связи N—Al—N показало, что барьер

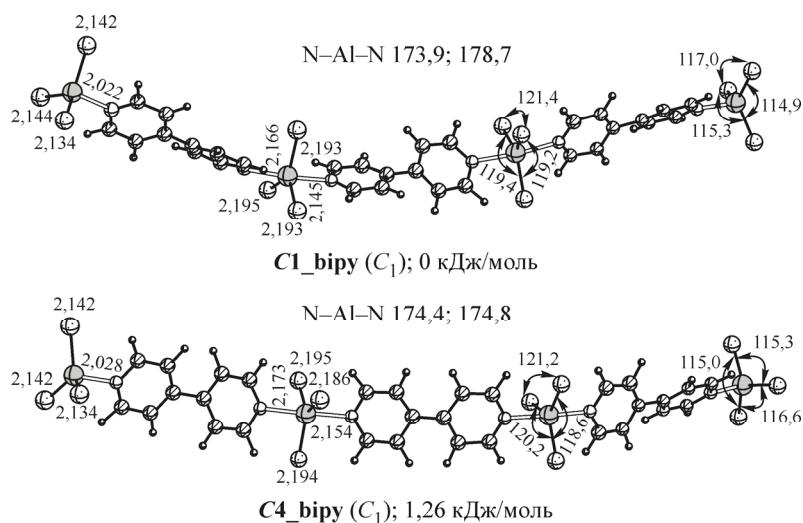


Рис. 4. Оптимизированные структуры (расстояния в Å, углы в град.) комплексов $4AlCl_3 \cdot 3bipy$ (тип C). Метод RI-BP86/def2-SVP

вращения не превышает 24 кДж/моль. Удлинение цепи приводит к изменению длины донорно-акцепторной связи: расстояние между атомом алюминия и атомом азота мостикового лиганда ($Al-N^b$) в комплексах $2AlCl_3 \cdot 3L$ увеличивается по сравнению с $AlCl_3 \cdot 2L$, а расстояние между атомом алюминия и атомом азота терминального лиганда ($Al-N^t$), наоборот, уменьшается. Длина связи $Al-Cl$ практически не меняется.

Для комплексов $4AlCl_3 \cdot 3L$ (тип C) рассматривали 6 возможных изомеров. В случае $L = pyz$ все они являются минимумами на поверхности потенциальной энергии (рис. 3), при этом основным состоянием является шахматная конформация ($C1_{pyz}$). Максимальная разница в энергии между изомерами составляет 3,8 кДж/моль. Для $L = 4,4'$ -bipy оптимизация геометрии изомеров в рамках симметрии C_s и C_2 приводит к структурам, которые являются седловыми точками 2—8 порядков на ППЭ. Понижение симметрии до C_1 приводит к структурам, являющимся минимумами на ППЭ (рис. 4).

Увеличение координационного числа (КЧ) атома алюминия с 4 ($Al^{(4)}$) до 5 ($Al^{(5)}$) приводит к удлинению связи $Al-Cl$ на 0,04—0,05 Å. Донорно-акцепторная связь $Al^{(4)}-N$ короче, чем $Al^{(5)}-N$ на 0,11—0,15 Å. Следует отметить, что аналогичная ситуация наблюдается и для комплексов трихлорида алюминия с монодентатными азотсодержащими лигандами состава 1:1 и 1:2, в которых КЧ атома алюминия составляет 4 и 5 соответственно [2].

Оптимизированные структуры изолированных катионов $[Al_4Cl_8L_{12}]^{4+}$ (тип D) представлены на рис. 5 и 6. Для данных соединений рассматривали два изомера, в одном из которых атомы алюминия расположены в одной плоскости (тип D1), тогда как в другом (тип D2) двугранный угол, образованный атомами алюминия, составляет 2,2 и 32,2° для пиразина и бипиридила соответственно. Оба изомера близки по энергии: максимальная разница составляет ~8 кДж/моль.

Расстояние $Al-N^b$ больше, чем $Al-N^t$ на 0,2 и 0,1 Å для пиразина и 4,4'-бипиридила соответственно. При этом связь $Al-N^b$ в пиразиновом комплексе на 0,1 Å длиннее, чем в комплексе бипиридила, тогда как расстояние $Al-N^t$ практически не зависит от природы лиганда. Значения углов $N-Al-N$ близки к 90°; угол $Cl-Al-Cl$ отличается от 180° на 10,1—10,7 ($D1_{pyz}$) и 2,6—3,0° ($D1_{bipy}$).

Оптимизация геометрии ионных пар $[Al_4Cl_8L_{12}][AlCl_4]_4$ (тип E), в которых двугранный угол, образованный атомами алюминия, равен или близок к нулю, приводит к структурам, которые являются седловыми точками 1—6 порядков на ППЭ. Структуры соединений, оптимизированные в рамках симметрии C_1 , представлены на рис. 7 и 8. Двугранный угол, образованный атомами алюминия, составляет 10,3 и 23,6° для $L = pyz$ и bipy соответственно. При образовании

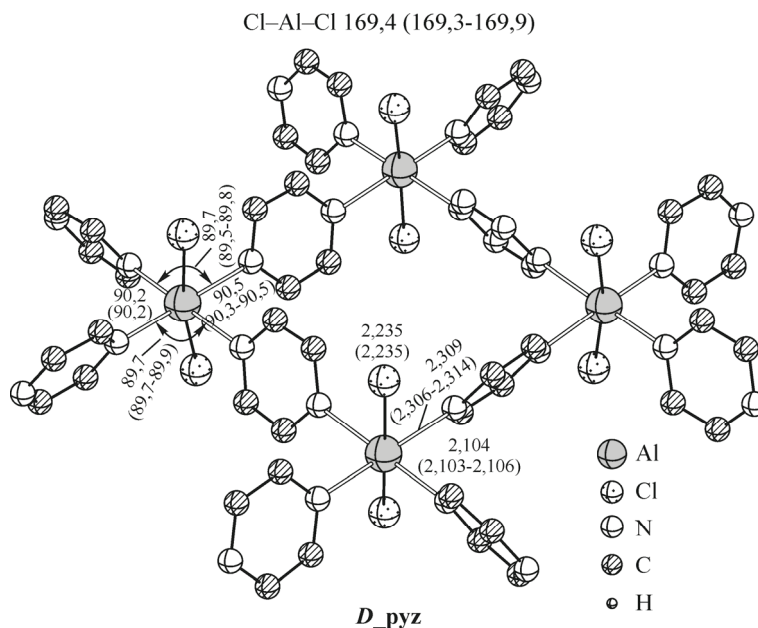


Рис. 5. Оптимизированные структуры (расстояния в Å, углы в град.) катиона $[Al_4Cl_8pyz_{12}]^{4+}$ (D_{2d}) (тип $D1$) (в скобках указаны данные для изомера $D2$). Метод RI-BP86/def2-SVP

ионных пар наблюдается изменение структурных параметров катионов $[Al_4Cl_8L_{12}]^{4+}$: длины связей $Al^{(6)}-Cl$ и $Al-N^a$ увеличиваются, а связей $Al-N^b$, наоборот, уменьшаются. В катионе среднее расстояние $Al^{(6)}-Cl$ составляет 2,250 и 2,282 Å для комплексов с пиразином и 4,4'-бипиридилем. Следует отметить, что для комплекса бипиридила это расстояние хорошо согласуется со значением длин связи $Al-Cl$, характерным для октаэдрического окружения атома Al (2,275—2,299 Å) [18—22], тогда как в пиразиновом аддукте оно немного меньше.

Координационный полиэдр атома Al в анионе $AlCl_4^-$ представляет собой искаженный тетраэдр с валентными углами $Cl-Al^{(4)}-Cl$, изменяющимися в пределах 105,4—114,5°. Среднее значение длин связей $Al^{(4)}-Cl$ составляет 2,18 Å, что немного больше значения, характерного для аниона $AlCl_4^-$ (2,10—2,12 Å [18—23]).

Сопоставление структурных характеристик исследованных в данной работе комплексов показывает, что при фиксированном КЧ атома Al длина связи $Al-Cl$ в комплексах с пиразином короче, чем в комплексах с 4,4'-бипиридилем. Кроме того, расстояние $Al-Cl$ определяется координационным числом атома Al и увеличивается с увеличением КЧ алюминия (исключение составляет ион $AlCl_4^-$, в котором длина связи $Al^{(4)}-Cl$ сопоставима с расстоянием, характерным для пятикоординированного Al).

Расстояние $Al-N$ в комплексах с 4,4'-бипиридилем меньше, чем в аналогичных комплексах с пиразином. Этот факт свидетельствует о более прочной донорно-акцепторной связи в бипиридилльных комплексах и хорошо согласуется с донорной способностью лигандов (величина газовой основности составляет 847,0 и 900 кДж/моль для пиразина и бипиридила соответственно [24]).

Термодинамические характеристики процессов образования молекулярных и ионных комплексов трихлорида алюминия с пиразином и 4,4'-бипиридилем представлены в таблице. Сопоставление энергетических характеристик процесса образования молекулярных комплексов $AlCl_3 \cdot 2L$ (процесс 1) и $2AlCl_3 \cdot 3L$ (процесс 2) из свободных компонентов показывает, что удлинение цепи за счет присоединения лиганда не приводит к существенному изменению прочности донорно-акцепторной связи. Однако присоединение $AlCl_3$ с образованием комплексов, в ко-

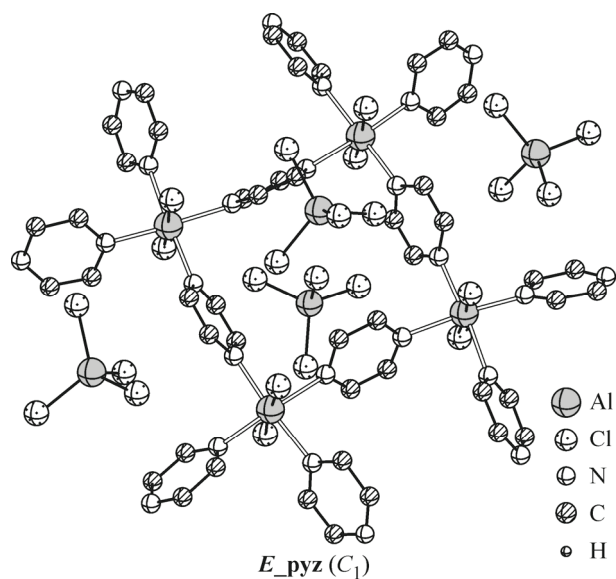


Рис. 7. Оптимизированная структура комплекса $[Al_4Cl_8pyz_{12}][AlCl_4]_4$ (тип E). Атомы водорода не показаны. Метод RI-BP86/def2-SVP. Избранные структурные параметры (расстояния в Å, углы в град.): $Al-N^b$ 2,122—2,210, $Al-N^t$ 2,100—2,217, $Al^{(6)}-Cl$ 2,236—2,267, $Al^{(4)}-Cl$ 2,135—2,219, $N-Al-N$ 86,4—95,2, $Cl-Al^{(6)}-Cl$ 175,6—177,0, $Cl-Al^{(4)}-Cl$ 105,4—114,5

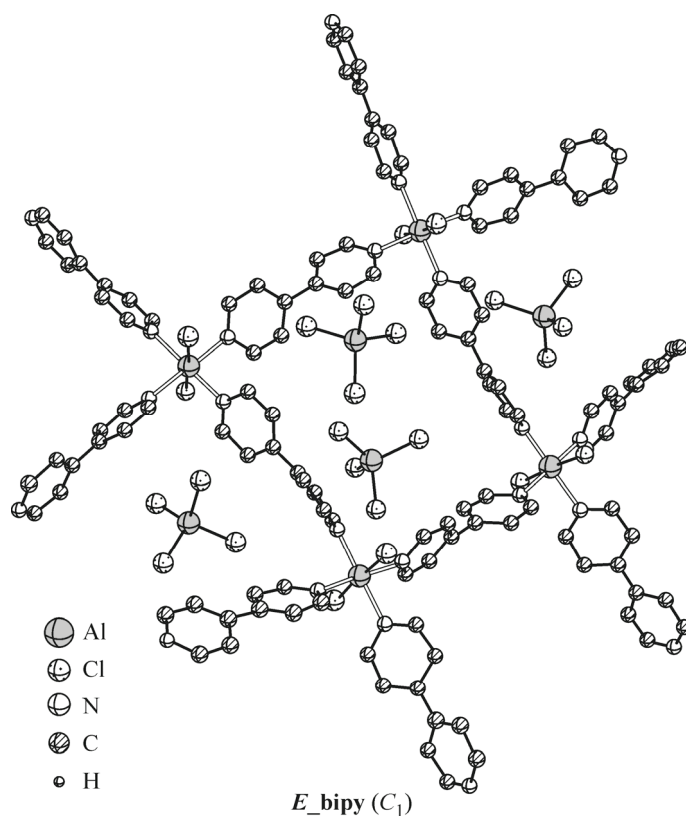


Рис. 8. Оптимизированная структура комплекса $[Al_4Cl_8bipy_{12}][AlCl_4]_4$ (тип E). Атомы водорода не показаны. Метод RI-BP86/def2-SVP. Избранные структурные параметры (расстояния в Å, углы в град.): $Al-N^b$ 2,079—2,167, $Al-N^t$ 2,104—2,167, $Al^{(6)}-Cl$ 2,276—2,297, $Al^{(4)}-Cl$ 2,150—2,210, $N-Al-N$ 87,8—91,7, $Cl-Al^{(6)}-Cl$ 174,0—176,9, $Cl-Al^{(4)}-Cl$ 106,9—111,9

Энергетические и термодинамические характеристики газофазных процессов.
Метод RI-BP86/def2-SVP

№	Процесс	ΔE^0 , кДж/моль*		ΔH_{298}^0 , кДж/моль		ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)	
		pyz	4,4'-bipy	pyz	4,4'-bipy	pyz	4,4'-bipy
1	$\text{AlCl}_3 + 2\text{L} = \text{A}$	-208 (-104)	-224 (-112)	-195	-210	-279	-287
2	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{L} = \text{B1}$	-409 (-102)	-445 (-111)	-382	-417	-601	-601
3	$4\text{AlCl}_3 + 3\text{L} = \text{C1}$	-668 (-111)	-756 (-126)	-628	-712	-894	-890
4	$8\text{AlCl}_3 + 12\text{L} = \text{D1} + \text{AlCl}_4^-$	594	-73	697	35	-2518	-2570
5	$4\text{B1} = \text{E}$	60	-35	74	-18	-749	-705

* В скобках указаны значения в расчете на 1 моль связи Al—N.

ΔE^0 реакции образования изолированных ионов $[\text{Al}_4\text{Cl}_8\text{L}_{12}]^{4+}$ и AlCl_4^- из свободных компонентов в газовой фазе (процесс 4) составляет 594 и -73 кДж/моль для пиразина и бипиридила соответственно. Последнее значение явно занижено, что может быть связано с тем, что используемый для расчета базис не содержит диффузных функций и, как следствие, некорректно описывает энергетику реакций с участием свободных анионов. Действительно, рассчитанная нами стандартная энтальпия модельной реакции образования аниона AlCl_4^- из AlCl_3 и Cl^- равна -397 кДж/моль, тогда как экспериментальное значение составляет -321 ± 12 кДж/моль [24]. Скорректированная с учетом этой разницы энергия реакции образования изолированных ионов равна 899 и 232 кДж/моль для пиразина и бипиридила соответственно.

Наиболее интересно сопоставить устойчивость молекулярных и ионных комплексов. Для этого нами рассчитаны термодинамические характеристики процесса перехода молекулярного комплекса $2\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{L}$ в ионный $[\text{Al}_4\text{Cl}_8\text{L}_{12}][\text{AlCl}_4]_4$ в газовой фазе (см. таблицу, процесс 5). Как видно из таблицы, максимальная разница между изомерами составляет ~60 кДж/моль. При этом для L = pyz более устойчив молекулярный комплекс, тогда как для L = bipy — ионный. Невысокая разница энергий между молекулярной и ионной структурой свидетельствует о возможности реализации структур разных типов при изменении природы акцептора.

ВЫВОДЫ

Проведенное квантово-химическое исследование структурных и термодинамических характеристик молекулярных и ионных комплексов AlCl_3 с пиразином и 4,4'-бипиридилом показывает, что расстояние Al—Cl в комплексах зависит главным образом от координационного числа атома алюминия и увеличивается с увеличением КЧ. Как по структурным, так и по энергетическим характеристикам донорно-акцепторная связь в комплексах с 4,4'-бипиридилом прочнее, чем в пиразиновых.

Сопоставление устойчивости молекулярных и ионных комплексов алюминия в газовой фазе показывает, что изомеры близки по энергии, при этом для пиразина более устойчив молекулярный комплекс, тогда как для 4,4'-бипиридила — ионный.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (гранты 12.37.139.2011, 12.42.510.2011, 12.41.701.2012 и 12.41.695.2012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timoshkin A.Y., Schaefer H.F. // Chem. Rec. – 2002. – 2, N 5. – P. 319.
2. Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V. et al. // Coord. Chem. Rev. – 2010. – 254, N 17-18. – P. 2031.
3. Samanamu C.R., Lococo P.M., Richards A.F. // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – 360, N 14. – P. 4037.
4. Atwood J.L., Bennett F.R., Jones C. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. – 1992. – N 7. – P. 541.
5. Palenik G.J. // Acta Crystallogr. – 1964. – 17, N 12. – P. 1573.

6. Петросянци С.П., Илюхин А.Б. // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 1. – С. 33; Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2010. – **55**, N 1. – P. 30.
7. Restivo R., Palenik G.J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972. – N 3. – P. 341.
8. Sofetis A., Raptopoulou C.P., Terzis A. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2006. – **359**, N 10. – P. 3389.
9. Ahlrichs R., Bär M., Häser M. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1989. – **162**, N 3. – P. 165.
10. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**, N 6. – P. 3098.
11. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**, N 12. – P. 8822.
12. Eichkorn K., Treutler O., Öhm H. et al. // Chem. Phys. Lett. – 1995. – **242**, N 6. – P. 652.
13. Eichkorn K., Weigend F., Treutler O., Ahlrichs R. // Theor. Chem. Acc. – 1997. – **97**, N 1-4. – P. 119.
14. Weigend F. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – **8**, N 9. – P. 1057.
15. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2005. – **7**, N 18. – P. 3297.
16. Schäfer A., Horn H., Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. – 1992. – **97**, N 4. – P. 2571.
17. Засорин Е.З., Рамбиди Н.Г. // Журн. структур. химии. – 1967. – **87**, № 3. – С. 391.
18. Pullmann P., Hensen K., Bats J.W. // Z. Naturforsch. B. – 1982. – **37**, N 10. – P. 1312.
19. Means N.C., Means C.M., Bott S.G. et al. // Inorg. Chem. – 1987. – **26**, N 9. – P. 1466.
20. Стрельникова Н.Р., Бельский В.К., Ивакина Л.В. и др. // Координац. химии. – 1987. – **12**, № 8. – С. 1101.
21. Shukla P., Gordon J.C., Cowley A.H. et al. // J. Organomet. Chem. – 2005. – **690**, N 5. – P. 1366.
22. Cortes-Llamas S.A., Garcia-Hernandez Z., Rufino-Felipe E. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2010. – **363**, N 9. – P. 3959.
23. Baenziger N.C. // Acta Crystallogr. – 1951. – **4**, N 3. – P. 216.
24. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
25. Севастьянова Т.Н., Суворов А.В. // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 10. – С. 727; Sevast'yanova T.N., Suvorov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. – 1999. – **25**, N 10. – P. 679.