

УДК 541.49:544.18:544.435.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ САМОАССОЦИИИ HAlBu_2^i И ClAlBu_2^i
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**© 2011 **Е.Ю. Панкратьев^{1*}, С.Л. Хурсан², Т.В. Тюмкина¹, Л.М. Халилов¹**¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа²Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

Статья поступила 8 февраля 2010 г.

Методами теории функционала плотности и теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка изучен процесс самоассоциации ди-*изо*-бутилалюминийгидрида и ди-*изо*-бутилалюминийхлорида. Рассчитаны термодинамические параметры мономерной, димерной, тримерной и тетрамерной форм HAlBu_2^i и ClAlBu_2^i в диапазоне 203—373 К. Методом поляризованного континуума COSMO произведен учет энергии сольватации. На основе полученных данных рассчитаны равновесные концентрации ассоциированных форм алюминийорганических соединений (АОС), согласующиеся с экспериментальными данными. Так, при комнатной температуре в газовой фазе и неполярных растворителях преобладает димерная или тримерная форма АОС, присутствует тетрамерная форма, концентрация же мономерной формы пренебрежительно мала и с понижением температуры или разбавлением падает.

Ключевые слова: ди-*изо*-бутилалюминийгидрид, ди-*изо*-бутилалюминийхлорид, самоассоциация, равновесие, квантовая химия, *ab initio* и DFT моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Ди-*изо*-бутилалюминийгидрид (ДИБАГ) и ди-*изо*-бутилалюминийхлорид (ДИБАХ) нашли широкое применение в органическом синтезе в качестве гидроталлирующих реагентов и в настоящее время являются широко используемыми в промышленности алюминийорганическими соединениями [1]. Известно, что АОС склонны к самоассоциации, приводящей к снижению эффективной концентрации мономерной формы [2, 3]. Так, из криоскопических исследований выявлено, что в бензоле степень ассоциации HAlBu_2^i составляет 3, ClAlBu_2^i — 2 [4], а в фенантрене средняя степень ассоциации ДИБАГ падает до 2,4 [5]. В результате исследования методом ЯМР ¹H олигомерного равновесия ДИБАГ в циклогексане показано, что наряду с тримерной формой в растворе содержится также некоторое количество тетра- и пентамерной форм [6]. Однако при изучении механизмов реакций с участием ДИБАГ и ДИБАХ обычно предполагают, что прежде чем вступить во взаимодействия АОС диссоциируют до мономерной формы [7, 8]. К сожалению, в литературе отсутствуют данные о содержании мономерной формы в растворе, что осложняет моделирование процессов с данными АОС. Поэтому целью настоящего исследования является установление относительного содержания различных ассоциатов ДИБАГ и ДИБАХ как в газовой фазе, так и в неполярных растворителях на основе квантово-химического моделирования методами *ab initio* и DFT.

* E-mail: evgeniy@pankratjev.com

Т а б л и ц а 1

Термодинамические параметры диссоциации димеров АОС без учета сольватации

Метод расчета	ΔS^0 , кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔH^0 , ккал·моль ⁻¹	ΔG^0 , ккал·моль ⁻¹
HAlMe ₂			
MP2/6-311+G(d,p) [20]	—	33,6	—
G2MP2 [20]	—	34,9	—
HAlBu ₂ ⁱ			
PBE/3ζ	34,2	31,2	21,0
RI-MP2/Λ1//PBE/3ζ	34,2*	32,9	22,7*
RI-MP2/Λ2//PBE/3ζ	34,2*	34,5	24,3*
ClAlBu ₂ ⁱ			
PBE/3ζ	37,8	23,9	12,7
RI-MP2/Λ1//PBE/3ζ	37,8*	28,2	16,9*
RI-MP2/Λ2//PBE/3ζ	37,8*	30,8	19,5*

* Энтропия и термические поправки к термодинамическим и активационным параметрам рассчитаны методом PBE/3ζ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизацию геометрических параметров исследуемых соединений, решение колебательной задачи, поиск переходных состояний (ПС) исследуемых процессов, сканирование по внутренней координате реакции, расчет энтропии и термодинамических поправок к полной энергии соединений выполняли в программе ПРИРОДА 06 [9] в приближении PBE/3ζ [10—12]. При расчете энтропии учитывали число симметрии молекулы. Используя равновесные геометрические параметры, энтропию и термические поправки к термодинамическим параметрам, полученные методом PBE/3ζ, проводили расчет полной энергии и термодинамических функций соединений методами RI-MP2/Λ1, RI-MP2/Λ2 [13—15] (табл. 1). Термодинамические параметры рассчитывали для температур T 203, 298 и 373 К. Оценку влияния растворителя на энергию Гиббса в мономер-тетрамерном равновесии HAlBu₂ⁱ и ClAlBu₂ⁱ выполняли с помощью программы Gaussian-03 методом COSMO в приближении PBE/6-311+G(2d,p) с учетом влияния температуры на энергию кавитации. Расчет равновесных концентраций мономерной, димерной, тримерной и тетрамерной форм HAlBu₂ⁱ и ClAlBu₂ⁱ выполняли на основании решения уравнения материального баланса с учетом выражения для констант термодинамического равновесия. Константы равновесия рассчитывали из стандартных энергий Гиббса ΔG^0 .

Визуализацию результатов квантово-химических расчетов выполняли в программах QCC Front-End 2.09 [16] и ChemCraft 1.6 [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приближение PBE/3ζ, используемое нами для оптимизации строения исследуемых соединений, обеспечивает корректное воспроизведение геометрических параметров АОС. Так, ранее было показано хорошее соответствие рассчитанных геометрических параметров AlMe₃ данным рентгеноструктурного анализа [18]. Также выявлено, что методы теории функционала плотности занижают энергию образования мостиковых связей Al—C—Al линейных [18] и разветвленных [19] триалкилаланов. Как видно из табл. 1, занижение энергии при использовании приближения PBE/3ζ происходит и для мостиковых связей Al—H—Al и Al—Cl—Al в соединениях HAlBu₂ⁱ и ClAlBu₂ⁱ. Квантово-химическое приближение RI-MP2/Λ2 корректно воспроиз-

водит энергетические параметры ассоциации триалкилаланов [18], поэтому для расчета полной энергии соединений был выбран метод RI-MP2/Λ2.

Самоассоциацию АОС рассматривали как последовательное присоединение молекул мономера к олигомерному остову. Найдено, что рельефы поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) процессов самоассоциации НАИВУ₂ⁱ и СИВУ₂ⁱ похожи, поэтому обсуждение ППЭ будет приведено на примере ди-*изо*-бутилалюминийгидрида. Так, для обоих АОС локализованы мономерная (1ГА, 1ГБ, 1ХА, 1ХБ), димерная (2Г, 2Х), тримерная (3Г, 3Х) и тетрамерная (4Г, 4Х) формы (см. рисунок). В растворе возможно образование и более ассоциированных форм АОС, однако *a priori* очевидно, что с ростом степени ассоциации понижается термодинамическая стабильность комплексов преимущественно из-за убыли энтропии системы и, как следствие, уменьшается содержание соответствующих форм в системе. Поэтому, а также с учетом литературных данных о средних степенях ассоциации АОС (см. выше), для моделирования процессов самоассоциации мы ограничились мономерной, димерной, тримерной и тетрамерной формами АОС.

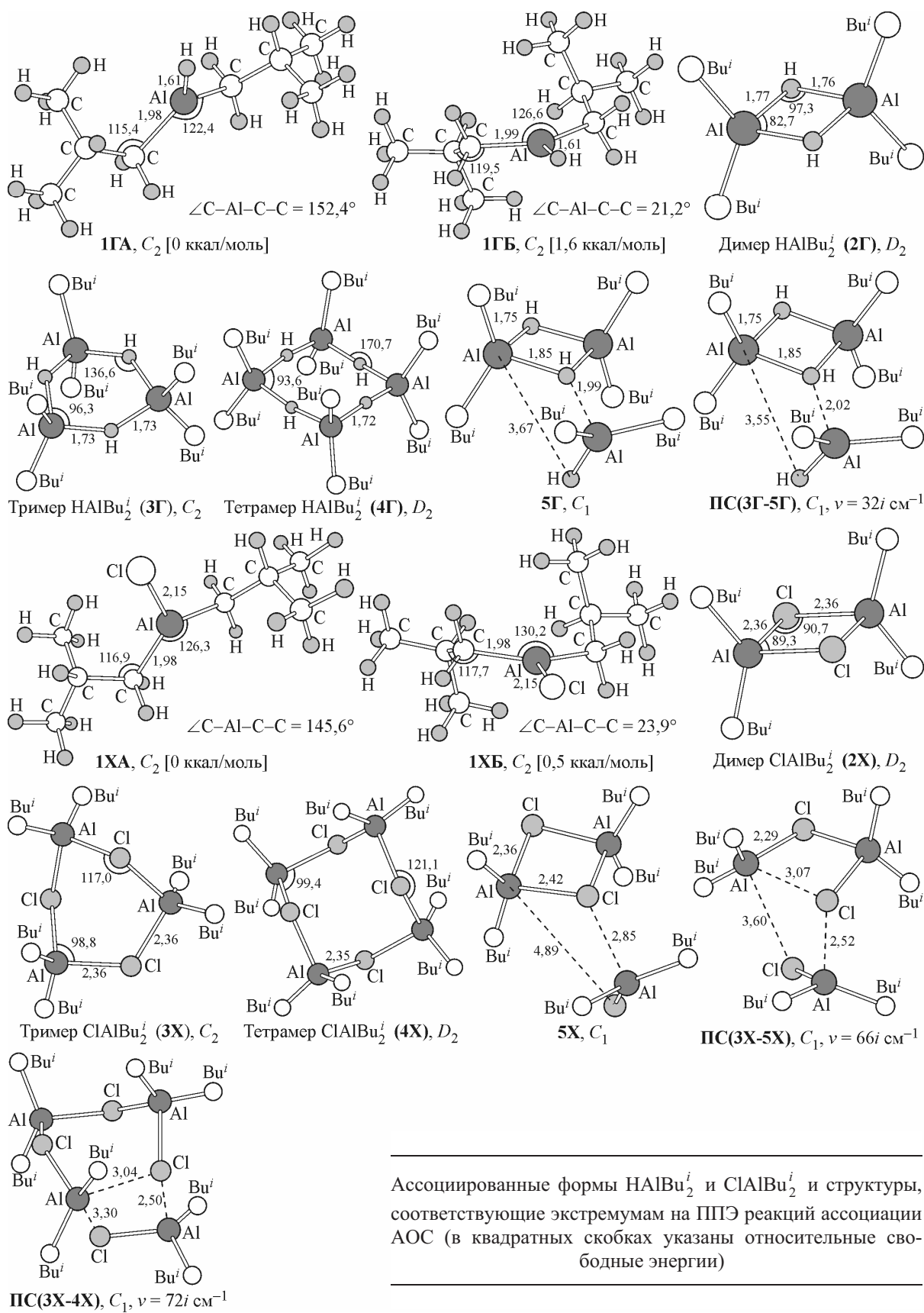
Для мономера ДИБАГ наиболее выгодной является линейная конформация 1ГА, однако в составе ассоциированных форм мономерное звено находится в конформации 1ГБ, отличающейся от 1ГА поворотом *изо*-бутильных групп относительно связи Al—C. Очевидно, такой поворот обусловлен необходимостью снижения стерического отталкивания алкильных групп при самоассоциации. В составе Zr,Al-комплексов НАИВУ₂ⁱ также находится в виде конформации 1ГБ [8], поэтому расчет энергетических параметров с участием мономера ДИБАГ мы выполняли относительно 1ГБ. Сканирование ППЭ реакции показало, что димеризация НАИВУ₂ⁱ безбарьерно приводит к структуре 2Г. Рассчитанная величина энтальпии димеризации при T = 298 К (далее термодинамические и активационные параметры указаны для этой температуры) без учета сольватации составляет –34,5 ккал/моль, что близко к энтальпии димеризации диметилалюминийгидрида [20] (см. табл. 1). Последующее присоединение молекулы мономера АОС к 2Г протекает через координацию атома алюминия мономера на мостиковом атоме водорода с образованием структуры 5Г, которая далее через переходное состояние ПС (3—5) превращается в тример ДИБАГ 3Г (см. рисунок). Присоединение молекулы мономера к 3Г приводит к димеру 4Г. Переходное состояние этого процесса локализовать не удалось. Рассчитанные термодинамические и активационные параметры исследованных превращений приведены в табл. 2.

Таким образом, изменение энергии Гиббса при образовании ассоциата из мономерной формы в расчете на одну молекулу мономера равно –12,4 и –9,8 ккал/моль для ДИБАГ и ДИБАХ соответственно при образовании димера, –13,4 и –9,1 ккал/моль при образовании тримера, –12,6 и –8,2 ккал/моль при образовании тетрамера. Анализ изменения термодинамических параметров в ходе ассоциативных превращений свидетельствует, что наиболее термодинамически выгодной формой НАИВУ₂ⁱ является тримерная, а СИВУ₂ⁱ — димерная.

Учет влияния неполярного растворителя (толуол) на энергетические характеристики самоассоциации свидетельствует о незначительном влиянии сольватации на энтальпию процесса, однако сольватация повышает энергию Гиббса реакций ассоциации (см. табл. 2), тем самым смещая термодинамическое равновесие в сторону менее ассоциированных форм АОС.

Для проведения количественной оценки содержания ассоциированных форм НАИВУ₂ⁱ и СИВУ₂ⁱ в газовой фазе и в неполярном растворителе рассчитаны константы равновесия элементарных стадий ассоциации АОС (см. табл. 2). В результате подстановки полученных констант в уравнение материального баланса и его решения получены искомые равновесные концентрации (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что как в газовой фазе, так и в неполярных растворителях в зависимости от условий преобладает либо тримерная, либо димерная форма НАИВУ₂ⁱ. Также следует отметить относительно высокую концентрацию тетрамерной формы ДИБАГ. Концентрация же мономерной формы НАИВУ₂ⁱ при комнатной температуре крайне низка и, следовательно, в ката-



Ассоциированные формы $NAlBu_2$ и $ClAlBu_2$ и структуры, соответствующие экстремумам на ППЭ реакции ассоциации АОС (в квадратных скобках указаны относительные свободные энергии)

Т а б л и ц а 2

Термодинамические и активационные (в скобках) параметры и константы равновесия*
отдельных стадий процесса самоассоциации НАИВu₂ⁱ и СИАИВu₂ⁱ
(расчет методом RI-MP2/Λ2//PBE/3ζ без учета и с учетом сольватации)

№	Реакция	T	ΔS ⁰	ΔH ⁰	ΔG ⁰	ΔG ⁰ _{толуол}	lgK	lgK _{толуол}
1	1Г + 1Г → 2Г	203	-33,3	-34,6	-27,8	-23,4	31,2	26,5
		298	-33,2	-34,6	-24,7	-20,8	19,5	16,7
		373	-33,0	-34,5	-22,2	-18,7	14,5	12,5
2	2Г + 1Г → 5Г	203	-41,6	-9,0	-0,5	4,5	1,8	-3,6
		298	-40,3	-8,6	3,4	6,9	-1,1	-3,7
		373	-39,5	-8,4	6,4	8,8	-2,2	-3,7
3	5Г → ПС(3Г-5Г) → 3Г	203	(-1,7)	(0,0)	(0,4)	-17,1***	19,9	18,4
			5,4	-17,4	-18,5			
		298	(-2,4)	(-0,2)	(0,6)	-16,9***	13,9	12,4
			5,3	-17,4	-19,0			
4	3Г + 1Г → 4Г	203	-40,8	-22,2	-13,9	-8,2	16,2	10,1
		298	-39,2	-21,8	-10,1	-5,8	8,8	5,6
		373	-38,2	-21,4	-7,2	-3,9	5,7	3,8
5	1X + 1X → 2X	203	-39,1	-31,1	-23,2	-17,5	26,2	20,1
		298	-37,8	-30,8	-19,5	-14,7	15,7	12,2
		373	-36,9	-30,5	-16,7	-12,6	11,3	8,9
6	2X + 1X → 5X	203	-37,5	-7,9	-0,3	6,9	1,5	-6,2
		298	-35,9	-7,5	3,2	9,5	-1,0	-5,6
		373	-35,0	-7,2	5,8	11,4	-1,9	-5,2
7	3X → ПС(3X-5X) → 5X	203	(-3,2)	(5,4)	(6,1)	(5,1)	12,2	12,9
			-4,2	-12,2	-11,3	-12,0		
		298	(-4,0)	(5,3)	(6,4)	(5,1)	8,0	8,9
			-4,2	-12,2	-10,9	-12,1		
8	3X + 1X → ПС(3X-4X) → 4X**	203	(-42,5)	(0,7)	(9,3)	(17,0)	11,8	3,0
			-42,8	-18,5	-9,8	-1,6		
		298	(-41,7)	(0,9)	(13,3)	(19,6)	5,6	0,4
			-41,4	-18,1	-5,8	1,3		
		373	(-41,2)	(1,1)	(16,4)	(21,7)	3,1	-0,6
			-40,5	-17,8	-2,7	3,6		

* Единицы измерения: T, К, ΔS⁰, кал·моль⁻¹·К⁻¹, ΔH⁰, ΔG⁰, ккал/моль, K₁, K₂, K₄—K₆, K₈, (моль/л)⁻¹, K₃, K₇, безразмерная.

** Расчет выполнен в приближении RI-MP2/Λ1//PBE/3ζ.

*** При учете сольватации активационный барьер реакции исчезает.

литических реакциях с участием ДИБАГ роль мономера должна быть минимальной. При температуре 203 К в растворе толуола при концентрации АОС по мономеру 10⁻¹ моль/л (условия наблюдения каталитической реакции гидроалюминирования алкенов НАИВu₂ⁱ в присутствии

Т а б л и ц а 3

Равновесные концентрации мономерной и ассоциированных форм HAIBu_2^i и ClAIBu_2^i (моль/л)
и мольные доли (приведены в скобках, если больше 0,01)

T	c_0^*	1Г	2Г	3Г	4Г	1X	2X	3X	4X
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
203 газ.	1	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$ (0,98)	$7,8 \cdot 10^{-3}$ (0,02)	$3,1 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$ (0,37)	$2,3 \cdot 10^{-1}$ (0,61)	$4,2 \cdot 10^{-3}$ (0,01)
	10^{-1}	$7,5 \cdot 10^{-19}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$ (0,99)	$3,7 \cdot 10^{-4}$ (0,01)	$1,3 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$ (0,59)	$1,7 \cdot 10^{-2}$ (0,40)	$1,3 \cdot 10^{-4}$
	10^{-2}	$3,5 \cdot 10^{-19}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$ (0,99)	$1,7 \cdot 10^{-5}$ (0,01)	$4,9 \cdot 10^{-15}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$ (0,79)	$9,3 \cdot 10^{-4}$ (0,21)	$2,7 \cdot 10^{-6}$
	10^{-3}	$1,6 \cdot 10^{-19}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$ (0,01)	$3,3 \cdot 10^{-4}$ (0,99)	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$ (0,92)	$4,0 \cdot 10^{-5}$ (0,08)	$4,0 \cdot 10^{-8}$
	10^{-5}	$3,5 \cdot 10^{-20}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$ (0,01)	$3,3 \cdot 10^{-6}$ (0,99)	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-16}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$ (0,99)	$4,7 \cdot 10^{-8}$ (0,01)	$5,0 \cdot 10^{-12}$
298 газ.	1	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$ (0,01)	$3,3 \cdot 10^{-1}$ (0,98)	$2,3 \cdot 10^{-3}$ (0,01)	$9,2 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$ (0,91)	$4,4 \cdot 10^{-2}$ (0,09)	$1,8 \cdot 10^{-4}$
	10^{-1}	$5,3 \cdot 10^{-12}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$ (0,03)	$3,3 \cdot 10^{-2}$ (0,97)	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$ (0,97)	$1,6 \cdot 10^{-3}$ (0,03)	$2,1 \cdot 10^{-6}$
	10^{-2}	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$ (0,05)	$3,2 \cdot 10^{-3}$ (0,95)	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-10}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$ (0,99)	$5,3 \cdot 10^{-5}$ (0,01)	$2,3 \cdot 10^{-8}$
	10^{-3}	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$ (0,11)	$3,1 \cdot 10^{-4}$ (0,89)	$2,1 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$ (1,00)	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$
	10^{-5}	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$ (0,39)	$2,3 \cdot 10^{-6}$ (0,61)	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$ (1,00)	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-14}$
373 газ.	1	$9,0 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$ (0,08)	$3,1 \cdot 10^{-1}$ (0,92)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$ (0,97)	$1,5 \cdot 10^{-2}$ (0,03)	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	10^{-1}	$4,1 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$ (0,15)	$3,0 \cdot 10^{-2}$ (0,85)	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$ (0,99)	$4,8 \cdot 10^{-4}$ (0,01)	$2,9 \cdot 10^{-7}$
	10^{-2}	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$ (0,30)	$2,6 \cdot 10^{-3}$ (0,70)	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$ (1,00)	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$
	10^{-3}	$7,8 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$ (0,49)	$2,0 \cdot 10^{-4}$ (0,51)	$7,9 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$ (1,00)	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
	10^{-5}	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$ (0,87)	$6,3 \cdot 10^{-7}$ (0,13)	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$ (1,00)	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-15}$
203 p-p	1	$1,2 \cdot 10^{-14}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$ (0,13)	$3,0 \cdot 10^{-1}$ (0,87)	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$ (1,00)	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
	10^{-1}	$5,6 \cdot 10^{-15}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$ (0,25)	$2,7 \cdot 10^{-2}$ (0,75)	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$ (1,00)	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
	10^{-2}	$2,4 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$ (0,44)	$2,2 \cdot 10^{-3}$ (0,56)	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$ (1,00)	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$
	10^{-3}	$9,8 \cdot 10^{-16}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$ (0,65)	$1,5 \cdot 10^{-4}$ (0,35)	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$ (1,00)	$6,0 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$
	10^{-5}	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$ (0,94)	$3,1 \cdot 10^{-7}$ (0,06)	$4,7 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$ (1,00)	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-21}$

О к о н ч а н и е т а б л . 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
298 p-p	1	2,1 · 10 ⁻⁹	2,0 · 10 ⁻¹ (0,50)	2,0 · 10 ⁻¹ (0,50)	1,8 · 10 ⁻⁴	5,8 · 10 ⁻⁷	5,0 · 10 ⁻¹ (1,00)	5,8 · 10 ⁻⁴	8,4 · 10 ⁻¹⁰
	10 ⁻¹	8,4 · 10 ⁻¹⁰	3,2 · 10 ⁻² (0,73)	1,2 · 10 ⁻² (0,27)	4,3 · 10 ⁻⁶	1,8 · 10 ⁻⁷	5,0 · 10 ⁻² (1,00)	1,8 · 10 ⁻⁵	8,4 · 10 ⁻¹²
	10 ⁻²	3,0 · 10 ⁻¹⁰	4,1 · 10 ⁻³ (0,88)	5,8 · 10 ⁻⁴ (0,12)	7,3 · 10 ⁻⁸	5,8 · 10 ⁻⁸	5,0 · 10 ⁻³ (1,00)	5,8 · 10 ⁻⁷	8,4 · 10 ⁻¹⁴
	10 ⁻³	1,0 · 10 ⁻¹⁰	4,7 · 10 ⁻⁴ (0,96)	2,2 · 10 ⁻⁵ (0,04)	9,4 · 10 ⁻¹⁰	1,8 · 10 ⁻⁸	5,0 · 10 ⁻⁴ (1,00)	1,8 · 10 ⁻⁸	8,4 · 10 ⁻¹⁶
	10 ⁻⁵	1,0 · 10 ⁻¹¹	5,0 · 10 ⁻⁶ (1,00)	2,4 · 10 ⁻⁸	1,1 · 10 ⁻¹³	1,8 · 10 ⁻⁹	5,0 · 10 ⁻⁶ (1,00)	1,8 · 10 ⁻¹¹	8,4 · 10 ⁻²⁰
373 p-p	1	3,2 · 10 ⁻⁷	3,1 · 10 ⁻¹ (0,70)	1,3 · 10 ⁻¹ (0,30)	2,5 · 10 ⁻⁴ (0,00)	2,6 · 10 ⁻⁵	5,0 · 10 ⁻¹ (1,00)	9,6 · 10 ⁻⁴	6,1 · 10 ⁻⁹
	10 ⁻¹	1,2 · 10 ⁻⁷	4,1 · 10 ⁻² (0,87)	6,1 · 10 ⁻³ (0,13)	4,3 · 10 ⁻⁶ (0,00)	8,3 · 10 ⁻⁶	5,0 · 10 ⁻² (1,00)	3,0 · 10 ⁻⁵	6,1 · 10 ⁻¹¹
	10 ⁻²	3,9 · 10 ⁻⁸	4,6 · 10 ⁻³ (0,95)	2,4 · 10 ⁻⁴ (0,05)	5,6 · 10 ⁻⁸ (0,00)	2,6 · 10 ⁻⁶	5,0 · 10 ⁻³ (1,00)	9,6 · 10 ⁻⁷	6,1 · 10 ⁻¹³
	10 ⁻³	1,3 · 10 ⁻⁸	4,9 · 10 ⁻⁴ (0,98)	8,1 · 10 ⁻⁶ (0,02)	6,2 · 10 ⁻¹⁰ (0,00)	8,3 · 10 ⁻⁷	5,0 · 10 ⁻⁴ (1,00)	3,0 · 10 ⁻⁸	6,1 · 10 ⁻¹⁵
	10 ⁻⁵	1,3 · 10 ⁻¹⁰	5,0 · 10 ⁻⁶ (1,00)	8,3 · 10 ⁻⁹	6,5 · 10 ⁻¹⁴	8,3 · 10 ⁻⁸ (0,02)	5,0 · 10 ⁻⁶ (0,98)	3,0 · 10 ⁻¹¹	6,0 · 10 ⁻¹⁹

* Начальная концентрация АОС в расчете на мономер.

Cr₂ZrCl₂ [21]) концентрация мономерной формы NAIBu₂ⁱ составляет 5,6 · 10⁻¹⁵ моль/л (см. табл. 3), что явно недостаточно для протекания реакции с мономером ДИБАГ за разумное время. Ранее было показано [22], что термодинамически менее устойчивый по сравнению с алюмогидридными АОС димер AlEt₃ с медленной скоростью распадается на мономеры (при разведении в бензоле до концентрации 0,1 мол.% равновесие устанавливается за 4 ч). Таким образом, пополнение концентрации мономера АОС за счет распада ассоциированных форм также происходит крайне медленно.

Для ДИБАХ, аналогично ДИБАГ, как в газовой фазе, так и в неполярных растворителях в зависимости от условий преобладает либо димерная, либо тримерная форма, концентрация тетрамерной формы ClAlBu₂ⁱ также высока, а мономерной низка.

Таким образом, при изучении механизма реакций с участием NAIBu₂ⁱ и ClAlBu₂ⁱ необходимо учитывать ассоциированные формы данных АОС.

ВЫВОДЫ

Рассчитаны равновесные концентрации ассоциированных форм ди-*изо*-бутилалюминий-гидрида и ди-*изо*-бутилалюминийхлорида в газовой фазе и в неполярном растворителе (толуол) в диапазоне температур 203—373 К и разных суммарных концентрациях алюминийорганических соединений. При комнатной температуре в газовой фазе и неполярных растворителях преобладает димерная или тримерная форма АОС, присутствует значимое количество тетрамерной формы, концентрация же мономерной формы пренебрежительно мала и с понижением температуры или разбавлением падает, что дает основания для ее исключения из вероятных схем реакций с участием перечисленных АОС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстиков Г.А., Джемилев У.М., Толстиков А.Г. Алюминийорганические соединения в органическом синтезе. – Новосибирск: Акад. изд-во "ГЕО", 2009.
2. Аллюминийорганические соединения / под. ред. А.Ф. Жигача – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
3. Mole T., Jeffery E.A. Organoaluminium compounds. – Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 1972.
4. Hoffmann E.G. // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1960. – **629**, N 1. – P. 104.
5. Ziegler K., Kroll W.-R., Larbig W. et al. // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1960. – **629**, N 1. – P. 53.
6. Vestin R., Vestin U., Kowalewski J. // Acta Chem. Scand. – 1985. – **39A**. – P. 767.
7. Hay J.N., Jones G.R., Robb J.C. // J. Organomet. Chem. – 1968. – **15**, N 2. – P. 295.
8. Pankratyev E.Yu., Tyumkina T.V., Parfenova L.V. et al. // Organometallics. – 2009. – **28**, N 4. – P. 968.
9. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2004. – **3**. – С. 804.
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**, N 18. – P. 3865.
11. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. – 1997. – **281**. – P. 151.
12. Лайков Д.Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М.: МГУ, 2000.
13. Møller C., Plesset M.S. // Phys. Rev. – 1934. – **46**, N 7. – P. 618.
14. Frisch M.J., Head-Gordon M., Pople J.A. // Chem. Phys. Lett. – 1990. – **166**, N 3. – P. 275.
15. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **416**. – P. 116.
16. Беседин Д.В. QCC Front-End 2.09. – Россия, 2005.
17. Журко Г.А., Журко Д.А. ChemCraft 1.6, build 315. – Россия, 2009.
18. Панкратьев Е.Ю., Тюмкина Т.В., Хурсан С.Л. и др. // Вест. Башкир. ун-та. – 2008. – **13**, N 3(1). – С. 802.
19. Панкратьев Е.Ю., Тюмкина Т.В., Хурсан С.Л. и др. // Башкир. хим. журн. – 2010. – **17**, N 1. – С. 28.
20. Willis B.G., Jensen K.F. // J. Phys. Chem. A. – 1998. – **102**, N 15. – P. 2613.
21. Парфёнова Л.В., Печаткина С.В., Халилов Л.М. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2005. – **2**. – С. 311.
22. Несмеянов А.Н., Ногина О.В., Дубовицкий В.А. // Докл. АН СССР. – 1960. – **134**, N 6. – С. 1303.