

СТРУКТУРА И УСТОЙЧИВОСТЬ ВОДОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 13/15 ГРУПП, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КИСЛОТАМИ И ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА

© 2023 г. А. В. Помогаева¹, А. С. Лисовенко¹, А. Ю. Тимошкин^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Поступило в редакцию 21 марта 2023 г.

После доработки 27 марта 2023 г.

Принято к печати 28 марта 2023 г.

Квантово-химическим методом B3LYP-D3/def2-TZVP рассчитаны структурные и термодинамические характеристики донорно-акцепторных комплексов $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ ($E = B, Al, Ga$; $E' = P, As, Sb$; $LB = SMe_2, NMe_3$); LA – кислоты Льюиса на основе элементов 13 группы ER_3 ($E = B, Al, Ga$; $R = H, Me, F, Cl, Br, I, C_6F_5$) и карбонилы переходных металлов $Fe(CO)_4$, $M(CO)_5$, ($M = Cr, Mo, W$), $CrMn(CO)_2$. Показано, что отрыв основания Льюиса менее эндотермичен, чем кислоты Льюиса. Выявлены ряды изменения устойчивости комплексов в зависимости от природы элементов 13 и 15 групп и кислоты Льюиса. Наибольший стабилизирующий эффект оказывает $W(CO)_5$.

Ключевые слова: водородные соединения элементов 13/15 групп, кислоты Льюиса, основания Льюиса, донорно-акцепторная связь, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X23040170, **EDN:** AWMBFJ

Валентно-изоэлектронные аналоги этилена на основе элементов 13–15 групп являются перспективными прекурсорами для синтеза материалов для микроэлектроники и функциональных полимеров [1]. Ввиду того, что мономерные водородные соединения $E'H_2EH_2$, где E и E' элементы 13 и 15 групп, отличаются низкой устойчивостью по отношению к процессам олигомеризации, активно разрабатываются экспериментальные подходы, позволяющие стабилизировать такие соединения за счет донорно-акцепторного взаимодействия с кислотами и основаниями Льюиса [2].

Результаты квантово-химических расчетов показывают принципиальную возможность стабилизации неорганических аналогов этилена $E'H_2EH_2$ за счет взаимодействия только с основанием Лью-

иса (LB) [3]. Действительно, разработаны методики, позволяющие синтезировать донорно-стабилизированный фосфанилборан $RH_2BH_2 \cdot NMe_3$ в заметных количествах (порядка 1 г) [4], что позволило изучить процесс его термического разложения [5]. Известны также тяжелые аналоги фосфанилборана $E'H_2EH_2 \cdot LB$, для стабилизации которых используются более сильные основания Льюиса, такие как N-гетероциклические карбены [6]. Напротив, стабилизация $E'H_2EH_2$ исключительно за счет комплексообразования с кислотой Льюиса (LA) на настоящий момент еще не реализована на практике. Как показали квантово-химические расчеты комплексов $LA \cdot E'H_2EH_2$ [7], в таких соединениях проявляются дополнительные взаимодействия атомов водорода или атомов эле-

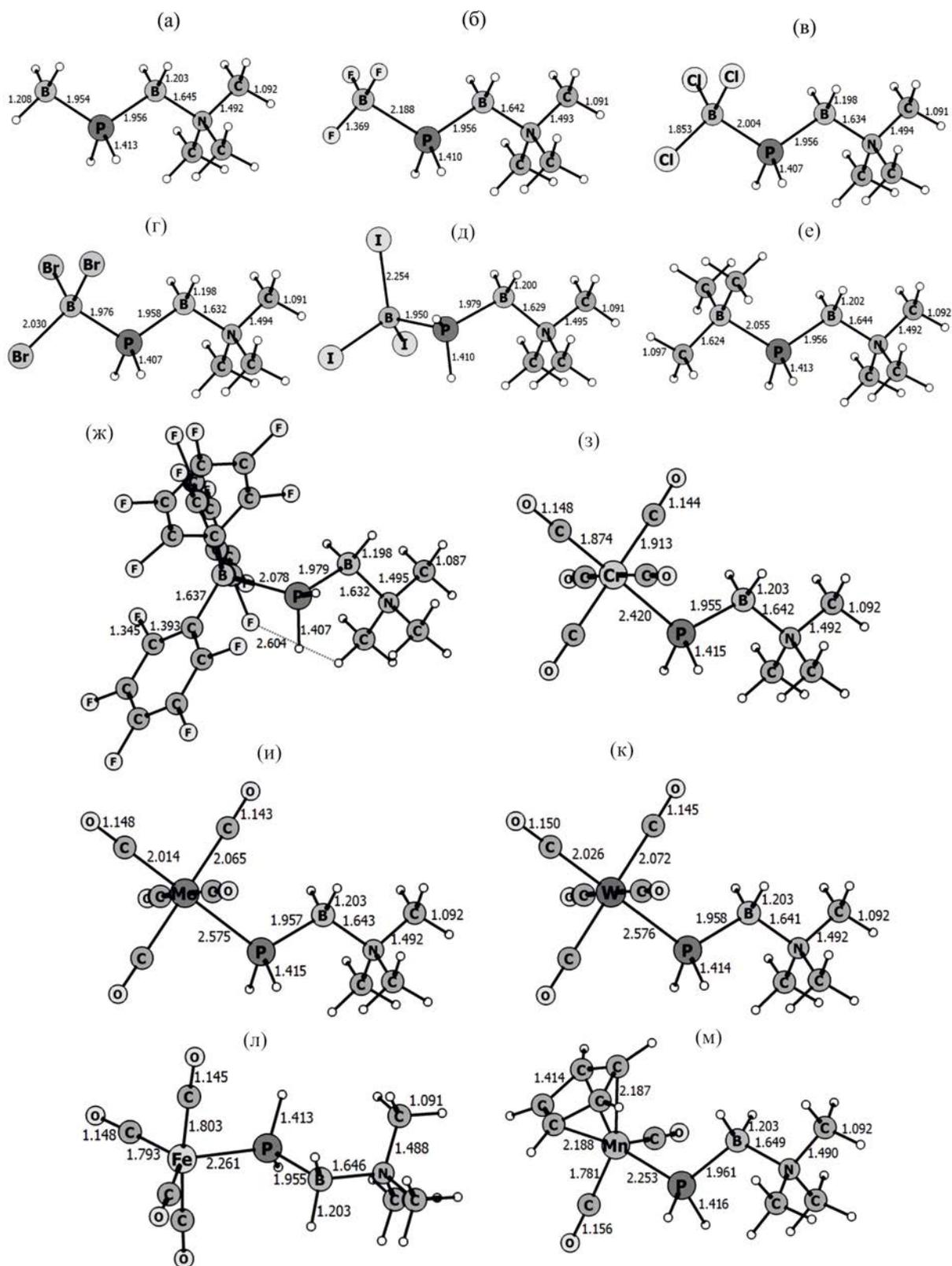


Рис. 1. Оптимизированные геометрии комплексов $LA \cdot PH_2BH_2 \cdot NMe_3$. Межъядерные расстояния даны в Å. Уровень теории V3LYP-D3/def2-TZVP.

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса $\Delta_{(1)}G_{298}^{\circ}$ (кДж/моль) для процесса газовой диссоциации комплекса $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot NMe_3$ с отрывом кислоты Льюиса

LA	E'E								
	PB	AsB	SbB	PAI	AsAI	SbAI	PGa	AsGa	SbGa
BMe ₃	-33.9	-47.7	- ^a	-44.9	-29.8	-30.7	-44.3	-28.6	-30.1
BH ₃	73.7	46.4	25.7	58.8	35.4	18.1	59.2	34.2	16.3
BF ₃	-6.5	-9.4	-13.5	-16.3	-10.5	-13.3	-16.9	-14.1	-15.0
BCl ₃	22.4	-9.4	-34.0	27.4	1.9	-27.5	23.5	-3.1	-33.5
BBr ₃	41.9	34.3	1.7	50.8	23.3	-6.8	46.9	18.2	-12.7
BI ₃	64.9	48.5	17.6	65.9	37.5	8.3	62.0	32.5	2.2
B(C ₆ F ₅) ₃	41.6	21.1	-19.9	35.0	15.5	-13.6	34.3	12.3	-14.9
AlMe ₃	15.1	-5.3	-9.7	-3.2	-11.0	-15.9	6.2	-2.5	-17.0
AlH ₃	49.3	36.8	21.1	39.8	29.0	15.3	38.8	27.1	12.8
AlF ₃	90.7	75.7	54.4	79.5	65.5	45.8	78.4	64.8	43.6
AlCl ₃	85.5	70.4	48.3	93.0	78.6	53.3	88.6	72.7	48.0
AlBr ₃	88.4	74.6	50.9	94.6	80.5	56.2	90.6	75.5	51.5
AlI ₃	86.5	74.6	48.8	90.0	76.6	54.3	85.9	71.7	48.8
Al(C ₆ F ₅) ₃	101.1	86.4	58.4	90.7	78.0	51.0	89.7	75.4	52.5
GaMe ₃	1.9	-16.0	-18.3	-14.9	-20.2	-24.0	-10.4	-12.0	-24.8
GaH ₃	38.7	28.2	16.3	29.6	21.0	10.8	28.8	19.6	8.8
GaF ₃	104.0	89.8	70.7	95.3	81.6	63.7	90.4	77.7	59.9
GaCl ₃	83.0	69.5	50.6	92.7	80.4	59.4	88.0	74.9	54.5
GaBr ₃	81.1	69.1	49.4	89.0	77.1	58.3	84.8	71.9	51.3
GaI ₃	74.6	58.9	40.5	78.4	67.4	49.8	74.3	62.4	43.9
Ga(C ₆ F ₅) ₃	90.1	77.1	53.3	79.3	68.5	45.7	77.9	65.7	43.1
Cr(CO) ₅	106.7	91.6	81.6	96.4	82.6	69.5	98.4	82.7	68.7
Mo(CO) ₅	116.6	98.9	85.9	101.6	88.3	74.0	102.4	87.6	72.6
W(CO) ₅	131.2	117.3	102.1	119.0	104.4	89.5	120.6	104.3	87.9
Fe(CO) ₄	109.9	91.3	80.0	100.5	83.3	70.6	101.1	82.4	71.3
CpMn(CO) ₂	120.3	99.9	86.0	108.3	89.3	73.5	110.9	89.0	76.3

^a При оптимизации геометрии комплекс диссоциирует на свободные фрагменты.

мента 13 группы с терминальными атомами LA, что в конечном итоге приводит к образованию циклических соединений или обмену атомов водорода на атомы галогена.

Наиболее энергетически выгодной является стабилизация $E'H_2EH_2$ посредством комплексообразования как с кислотой, так и с основанием Льюиса. Донорно-акцепторно стабилизированные соединения $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ синтезированы и структурно охарактеризованы в системах $EE' = BP, AlP, GaP, BAs, AlAs$ [8–11]. В качестве кислот Льюиса использовались $M(CO)_5$ ($M = Cr, W$), $E(C_6F_5)_3$, EX_3 ($E = B, Ga$). Следует отметить, что соединения $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ могут служить в качестве строи-

тельных блоков для синтеза полиэлементных олигомеров [12].

В настоящей работе нами предпринято систематическое квантово-химическое исследование влияния природы атомов элементов 13 и 15 групп, кислоты Льюиса и основания Льюиса на изменение структурных и термодинамических характеристик комплексов $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ ($E = B, Al, Ga$; $E' = P, As, Sb$; $LB = SMe_2, NMe_3$; $LA = ER_3$ ($R = H, Me, F, Cl, Br, I, C_6F_5$), $Fe(CO)_4$, $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$), $CpMn(CO)_2$; $LB = NMe_3, SMe_2$).

Оптимизированные геометрии комплексов $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot NMe_3$ представлены на рис. 1 на примере соединений с $E = B, E' = P$. Большинство

Таблица 2. Свободные энергии Гиббса, $\Delta_{(1)}G_{298}^{\circ}$ (кДж/моль) для процесса газовой диссоциации комплекса $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot SME_2$ с отрывом кислоты Льюиса

LA	E'E								
	PB	AsB	SbB	PAI	AsAl	SbAl	PGa	AsGa	SbGa
BMe ₃	-30.4	-19.9	- ^a	-47.2	-28.9	-27.1	-46.2	-28.2	-28.5
BH ₃	76.7	50.0	31.0	56.1	33.7	19.1	57.2	33.8	17.5
BF ₃	-3.9	-2.3	-3.7	-18.9	-11.5	-10.8	-18.8	-12.0	-11.9
BCl ₃	41.1	10.8	-30.1	22.1	-3.0	-30.0	20.5	-5.6	-34.1
BBr ₃	65.1	32.8	0.4	46.5	19.2	-8.9	29.2	16.7	-13.4
BI ₃	80.9	47.4	15.9	62.3	34.2	7.0	60.9	31.4	2.3
B(C ₆ F ₅) ₃	41.9	16.6	-4.9	29.1	8.7	-11.9	29.5	9.7	-13.5
AlMe ₃	17.1	8.3	-6.3	3.6	-3.8	-14.0	5.2	-4.0	-15.0
AlH ₃	51.4	39.6	25.3	36.6	27.2	16.0	36.5	26.5	13.6
AlF ₃	90.7	75.1	56.6	76.2	65.1	45.5	75.6	62.2	42.6
AlCl ₃	83.9	69.7	52.2	85.7	72.2	37.8	83.4	72.1	39.9
AlBr ₃	88.1	71.2	50.8	87.9	74.7	54.0	85.8	71.9	49.7
AlI ₃	96.1	81.3	59.3	83.8	71.7	52.0	81.8	68.2	47.6
Al(C ₆ F ₅) ₃	99.7	85.8	60.0	87.4	76.7	55.2	85.8	77.4	51.4
GaMe ₃	4.6	-1.6	-12.1	-8.6	-13.2	-19.9	-6.2	-13.5	-21.4
GaH ₃	41.3	31.4	20.9	26.6	19.4	11.8	26.3	18.6	9.4
GaF ₃	103.7	88.7	71.5	125.5	76.9	81.0	86.7	95.4	59.5
GaCl ₃	81.1	68.1	63.7	84.9	73.3	55.8	82.3	69.9	51.0
GaBr ₃	79.1	81.2	62.1	81.7	70.9	54.5	79.4	67.9	49.9
GaI ₃	84.6	71.7	53.9	71.9	61.6	46.6	69.6	58.7	42.0
Ga(C ₆ F ₅) ₃	88.7	76.4	53.7	76.5	66.7	50.2	74.2	68.6	46.1
Cr(CO) ₅	110.4	97.4	82.9	93.6	81.2	70.4	94.6	81.1	70.3
Mo(CO) ₅	114.6	102.3	87.2	98.9	86.6	78.0	101.9	86.7	73.9
W(CO) ₅	134.6	120.2	103.3	115.8	102.8	91.8	118.8	102.6	89.7
Fe(CO) ₄	114.4	92.0	83.7	96.3	80.3	71.6	99.5	81.6	70.4
CpMn(CO) ₂	125.0	103.8	89.6	105.8	89.2	74.2	109.5	88.6	77.8

^a При оптимизации геометрии комплекс диссоциирует на свободные фрагменты.

соединений принимают «зигзагообразную» конформацию, в которой торсионный угол LAE'EN близок к 180° (рис. 1). В некоторых комплексах с кислотами Льюиса EX₃ (X = Cl, Br, I) наблюдается искажение (торсионный угол 30–50°) за счет слабых водородных связей H···X (межъядерные расстояния 2.7–3.2 Å).

В оптимизированных структурах всех комплексов с E(C₆F₅)₃ присутствуют короткие контакты между атомами водорода NMe₃ или SME₂ групп и атомами фтора LA (рис. 1ж) с межъядерным расстоянием H···F больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора (1.20 Å) и водорода (1.47 Å) [13]. Минимальное рас-

стояние H···F 2.37 Å реализуется в комплексе B(C₆F₅)₃·PH₂AlH₂·NMe₃, максимальное 3.02 Å в комплексе Ga(C₆F₅)₃·PH₂BH₂·NMe₃. Оптимизированные геометрии (декартовы координаты атомов) для всех исследованных соединений и их термодинамические характеристики приведены в Дополнительных материалах.

Изменения стандартной энергии Гиббса процесса газовой диссоциации комплексов по уравнению (1) $\Delta_{(1)}G_{298}^{\circ}$ представлены в табл. 1 для комплексов с LB = NMe₃ и табл. 2 для комплексов с SME₂.



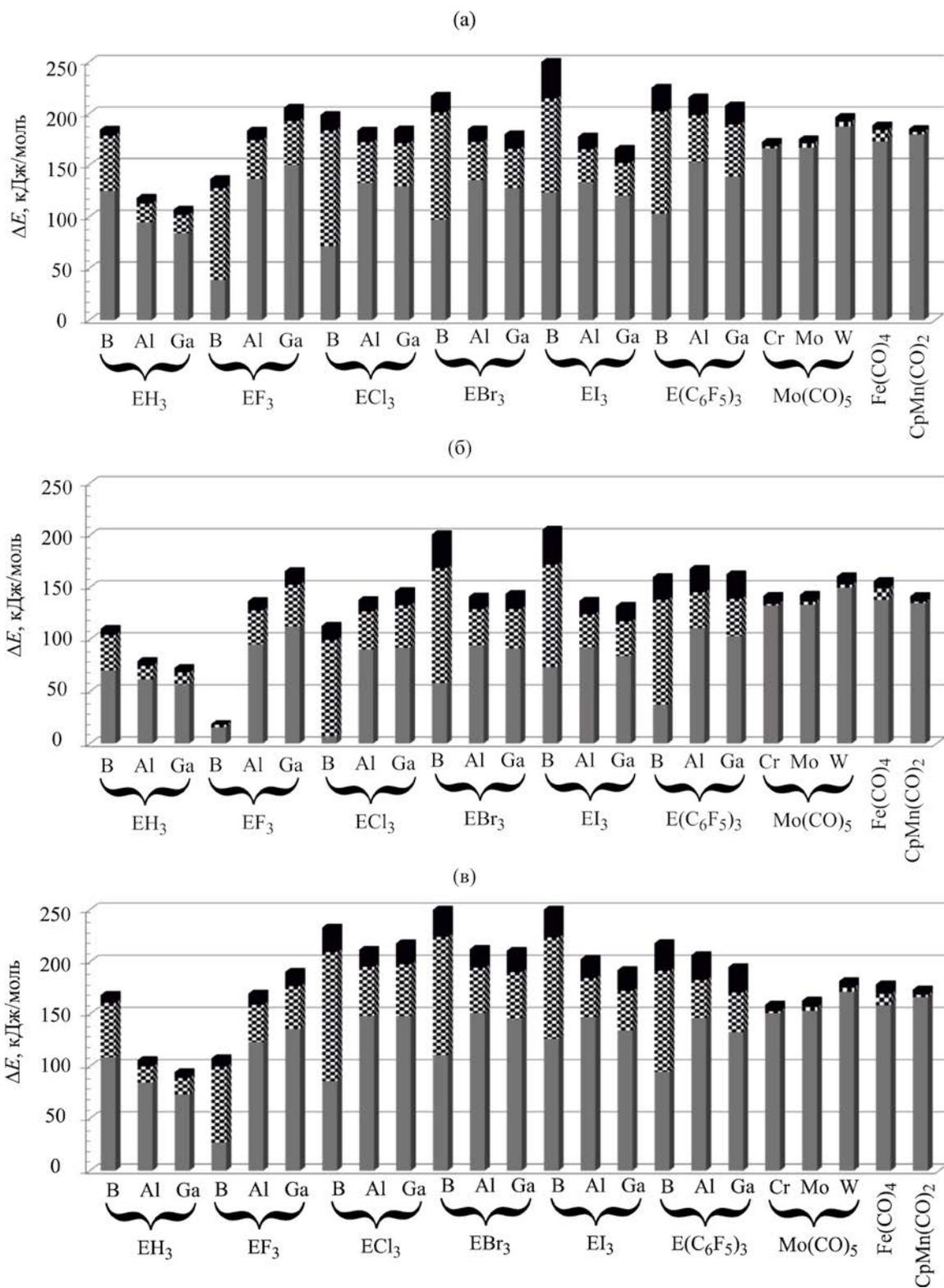


Рис. 2. Энергии донорно-акцепторной связи $LA-E'$ и ее составляющие (кДж/моль): энергии диссоциации $\Delta_{(1)}E$ (серый), энергии перестройки фрагментов $\Delta_{\text{reorg}}E(LA)$ (шахматный) и $\Delta_{\text{reorg}}E(E'H_2E'H_2 \cdot LB)$ (черный) для комплексов $LA \cdot E'H_2E'H_2 \cdot LB$. (а) $E'E = PB$, (б) $E'E = SbB$ (в) $E'E = PAI$. Уровень теории B3LYP-D3/def2-TZVP.

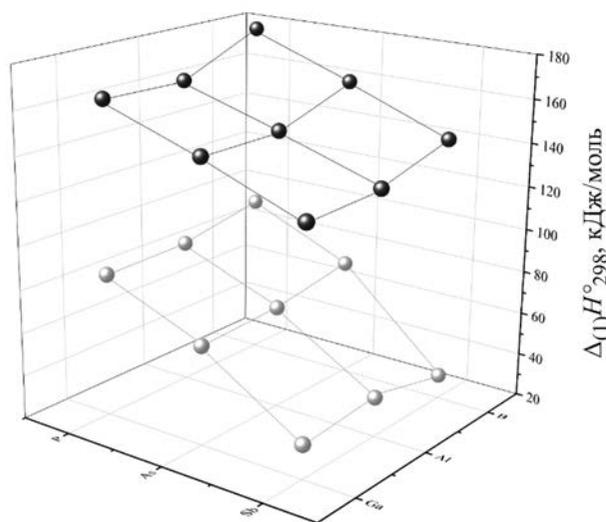


Рис. 3. Стандартные энтальпии диссоциации [процесс (1)] для $LA \cdot E'H_2EH_2 \cdot NMe_3$ с $LA = B(C_6F_5)_3$ (белые шарики) и $W(CO)_5$ (черные шарики). Уровень теории V3LYP-D3/def2-TZVP.

Величины $\Delta_{(1)}G_{298}^\circ$ для комплексов с триметиламином и диметилсульфидом схожи между собой (для большинства комплексов различие не превышает 7 кДж/моль), что свидетельствует о малом влиянии основания Льюиса. Лишь для некоторых комплексов, когда есть существенная разница в значениях торсионных углов $LAE'EN$, максимальное различие в $\Delta_{(1)}G_{298}^\circ$ достигает 20–30 кДж/моль.

Интересно проследить влияние природы кислоты Льюиса LA на энергию донорно-акцепторной связи E_{DA} , рассчитанной по уравнению (2).

$$E_{DA} = \Delta_{(1)}E + \Delta_{\text{reorg}}E(LA) + \Delta_{\text{reorg}}E(E'H_2EH_2 \cdot LB), \quad (2)$$

где $\Delta_{(1)}E$ – энергия диссоциации донорно-акцепторного комплекса на LA и $E'H_2EH_2 \cdot LB$ [процесс (1)], $\Delta_{\text{reorg}}E(LA)$ и $\Delta_{\text{reorg}}E(E'H_2EH_2 \cdot LB)$ – энергии перестройки акцепторного и донорного фрагментов при образовании комплекса.

Полученные данные для некоторых соединений представлены на рис. 2 (данные для всех соединений приведены в Дополнительных материалах). Среди комплексов с кислотами Льюиса на основе элементов 13 группы самыми прочными являются комплексы с $Al(C_6F_5)_3$, $Ga(C_6F_5)_3$, AlF_3 , GaF_3 (энтальпии диссоциации $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ от 81 до 145 кДж/моль). Поскольку энергии перестройки

борсодержащих кислот Льюиса наибольшие, то энергия донорно-акцепторной связи E_{DA} оказывается максимальной для комплексов с VI_3 и VBr_3 (рис. 2).

Энергии диссоциации [процесс (1)] для всех рассмотренных комплексов уменьшаются в ряду $P > As > Sb$ (рис. 3), причем комплексы, содержащие сурьму и борсодержащие кислоты Льюиса VH_3 , VCl_3 , VBr_3 и $V(C_6F_5)_3$, наименее стабильны. При этом $\Delta_{(1)}G_{298}^\circ$ оказывается отрицательной или близкой к нулю для всех борсодержащих кислот Льюиса, кроме VH_3 .

Природа элемента 13 группы в $E'H_2EH_2 \cdot LB$ оказывает небольшое влияние на значения $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ (рис. 3), для всех рассмотренных комплексов различие между алюминий и галлий-содержащими $E'H_2EH_2 \cdot LB$ не превышает 7 кДж/моль. Разница в значениях $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ между бор и алюминийсодержащими $E'H_2EH_2 \cdot LB$ достигает 20 кДж/моль в случае, если $LA = ER_3$, $X = H, F, Cl, Br, I$.

Самыми слабыми, с точки зрения стабилизации $E'H_2EH_2 \cdot LB$, оказываются кислоты Льюиса BF_3 и EMe_3 . Следует отметить, что процессы диссоциации с отрывом BF_3 и VMe_3 экзергонны (табл. 1). BF_3 образует слабый донорно-акцепторный комплекс с $E'H_2EH_2 \cdot LB$ в случае $E' = P$, а для $E' = As, Sb$ донорно-акцепторный комплекс не образуется, взаимодействие между фрагментами является ван-дер-ваальсовым. Наибольший стабилизирующий эффект оказывают карбонилы переходных металлов, значения $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ увеличиваются от 113 для $Cr(CO)_5 \cdot SbH_2GaH_2 \cdot NMe_3$ до 181 кДж/моль для $W(CO)_5 \cdot PH_2BH_2 \cdot SMe$.

Значения $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ в целом слабо зависят от природы LB , разница между комплексами с SMe_2 и NMe_3 в среднем составляет всего 3.5 кДж/моль. Ожидается, что комплексообразование с более сильным основанием Льюиса NMe_3 будет больше стабилизировать донорно-акцепторную связь $LA-E'$, чем комплексообразование с SMe_2 . Однако внутримолекулярные взаимодействия существенно меняют ситуацию: так, в соединении $GaF_3 \cdot PH_2AlH_2 \cdot SMe_2$ (рис. 4а) один из атомов фтора GaF_3 занимает мостиковое положение между атомами Al и Ga , что приводит к тому, что $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ такого соединения на 43 кДж/моль больше, чем аналогичного комплекса с NMe_3

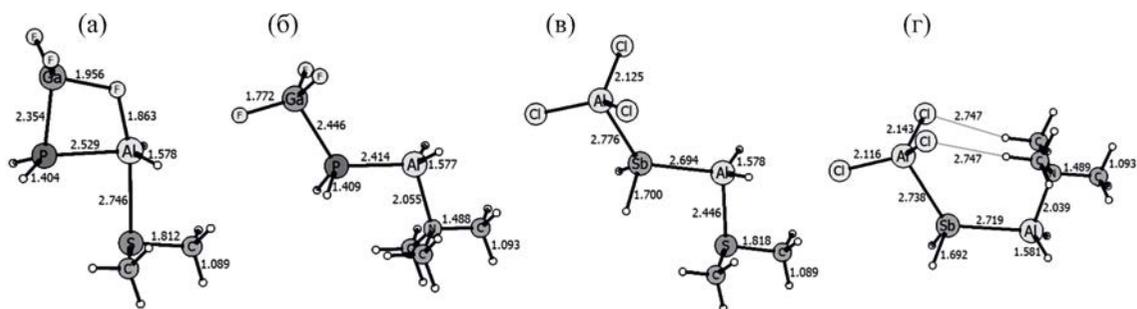


Рис. 4. Оптимизированные геометрии $\text{GaF}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (а), $\text{GaF}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (б), $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$ (в), $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ (г). Уровень теории B3LYP-D3/def2-TZVP.

(рис. 4б), в котором сдвига атома фтора не происходит. Наоборот, для системы $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{LB}$ в случае $\text{LB} = \text{SMe}_2$ (рис. 4в) значение $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ$ на 23 кДж/моль меньше, чем для $\text{LB} = \text{NMe}_3$ (рис. 4г), что обусловлено дополнительными взаимодействиями между атомами водорода триметиламина и атомами хлора AlCl_3 . Подобные взаимодействия отмечены Кетковым с соавторами [14] для комплексов сурьмы с основаниями Льюиса.

Представляет интерес влияние комплексообразования с основанием Льюиса на энергетику процесса отрыва LA от $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB}$ [процесс (1)] по сравнению с диссоциацией комплексов, стабилизированных только кислотой Льюиса $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2$ [процесс (3)], исследованных в работе [7].

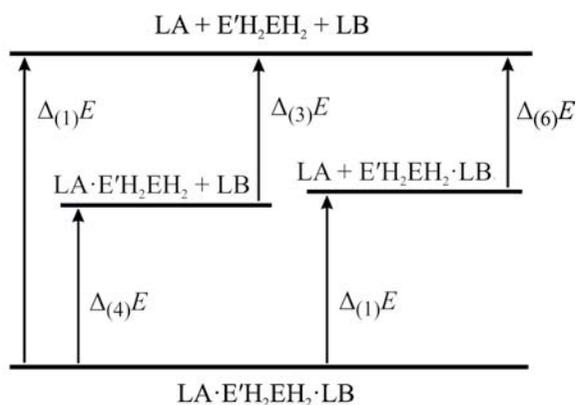
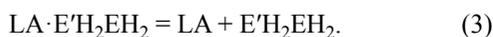
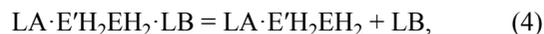


Рис. 5. Энергетическая диаграмма процессов диссоциации комплексов $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB}$.

Процесс (1) существенно (на 52–70 кДж/моль) более экзотермичен, чем процесс (3) для $\text{E} = \text{B}$; для $\text{E} = \text{Al}$ разница между процессами (1) и (3) невелика: в диапазоне от –2 до 26 кДж/моль для всех $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и $\text{M}(\text{CO})_5$. Энергетическая диаграмма процессов представлена на рис. 5.

В табл. 3 для наиболее сильной из рассмотренных кислот Льюиса $\text{W}(\text{CO})_5$ представлены энергии диссоциации для процессов (4) и (5).



Оптимизированные геометрии комплексов $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2$ представлены на рис. 6. На рис. 6а представлена структура комплекса без дополнительных взаимодействий, на рис. 6б–г – структуры, в которых происходит дополнительное взаимодействие элемента 13 группы с одной из CO групп пентакарбонила вольфрама.

Сила основания Льюиса мало влияет на энергию отрыва кислоты Льюиса [процесс (1)], но существенна для диссоциации $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB}$ на свободные компоненты [процесс (5)]. Отрыв кислоты Льюиса [процесс (1)] более эндотермичен, чем отрыв основания Льюиса [процесс (4)].

Представляет интерес сравнить сумму процессов диссоциации с отрывом кислоты Льюиса [процесс (1)] и основания Льюиса [процесс (4)] с диссоциацией $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB}$ сразу на свободные компоненты [процесс (5)]. Разность $\Delta\Delta E$, рассчитанная по формуле (6), определяет величину синергического эффекта при стабилизации

Таблица 3. Энергии диссоциации комплексов $W(CO)_5 \cdot E'H_2EH_2 \cdot LB$ [процессы (1), (4), (5)], энергии донорно-акцепторного связи с кислотой $E_{DA}(LA)$ и основанием $E_{DA}(LB)$ Льюиса и разности $\Delta\Delta E$ и $\Delta\Delta E_{DA}$ (кДж/моль)

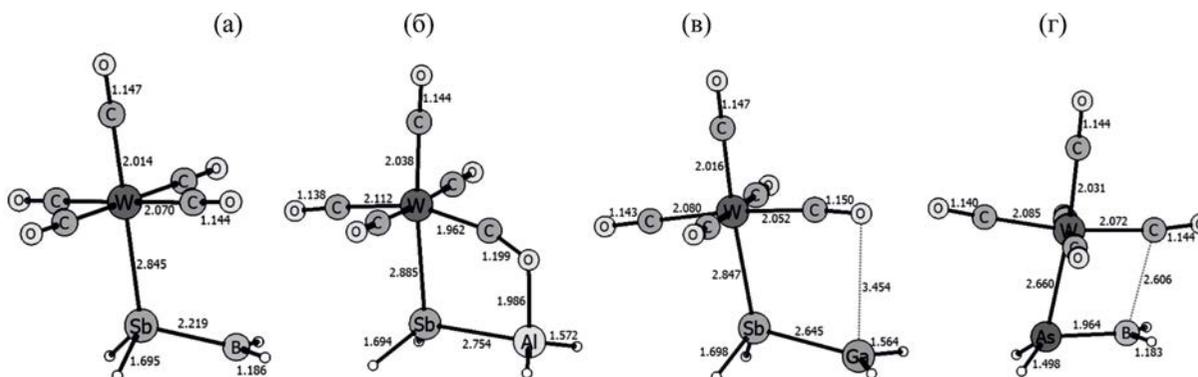
LB	EE'	$\Delta_{(1)}E$	$E_{DA}(LA)$	$\Delta_{(4)}E$	$E_{DA}(LB)$	$\Delta_{(5)}E$	$E_{DA}(LA+LB)$	$\Delta\Delta E$	$\Delta\Delta E_{DA}$
NMe ₃	BP	187.6	196.7	152.9	256.4	314.2	398.7	26.3	54.4
NMe ₃	BAs	169.0	179.2	171.2	266.9	311.4	393.1	28.8	53.0
NMe ₃	BSb	149.8	160.5	190.5	274.5	305.9	386.0	34.4	49.0
NMe ₃	AlP	171.3	181.5	143.6	181.6	301.2	334.4	13.7	28.7
NMe ₃	AlAs	155.9	167.5	156.4	185.6	289.5	322.9	22.8	30.2
NMe ₃	AlSb	139.0	150.2	132.9	187.3	275.4	308.2	-3.5	29.3
NMe ₃	GaP	172.3	182.8	124.0	146.5	275.1	302.2	21.2	27.1
NMe ₃	GaAs	155.8	167.8	127.4	150.3	262.1	290.0	21.1	28.1
NMe ₃	GaSb	137.6	149.5	127.3	151.5	246.7	274.6	18.2	26.4
SMe ₂	BP	189.6	190.4	102.3	179.4	263.6	321.1	28.3	48.7
SMe ₂	BAs	171.3	171.7	120.2	189.1	260.5	315.2	31.0	45.6
SMe ₂	BSb	154.1	152.8	143.4	200.4	258.7	312.7	38.8	40.5
SMe ₂	AlP	167.9	177.8	96.8	122.7	254.4	275.1	10.3	25.4
SMe ₂	AlAs	153.9	163.4	109.4	126.1	242.4	263.4	20.9	26.1
SMe ₂	AlSb	140.5	146.7	87.6	128.4	230.1	250.4	-2.0	24.7
SMe ₂	GaP	170.1	180.0	90.8	105.0	241.9	260.3	19.0	24.7
SMe ₂	GaAs	154.8	164.6	94.0	108.3	228.7	247.8	20.1	25.1
SMe ₂	GaSb	139.8	147.0	95.6	110.4	215.0	234.1	20.4	23.3

$E'H_2EH_2$ одновременно и кислотой, и основанием Льюиса.

$$\Delta\Delta E = \Delta_{(1)}E + \Delta_{(4)}E - \Delta_{(5)}E. \quad (6)$$

Разность $\Delta\Delta E$, как правило, положительна (табл. 3), за исключением систем с SbH_2AlH_2 , где наблюдается сильное взаимодействие между терминальным атомом кислорода CO группы с

атомом алюминия в $W(CO)_5 \cdot SbH_2AlH_2$ (рис. 6б). Аналогичная разность энергий донорно-акцепторного связей (7) всегда положительна и принимает значения от 23 до 54 кДж/моль, что свидетельствует о заметном синергетическом эффекте при одновременной стабилизации водородных соединений элементов 13/15 групп и кислотой, и основанием Льюиса для всех изученных систем.

**Рис. 6.** Оптимизированные геометрии $W(CO)_5 \cdot SbH_2BH_2$ (а), $W(CO)_5 \cdot SbH_2AlH_2$ (б), $W(CO)_5 \cdot SbH_2GaH_2$ (в), $W(CO)_5 \cdot AsH_2BH_2$ (г). Уровень теории B3LYP-D3/def2-TZVP.

$$\Delta E(\text{DA}) = E_{\text{DA}}(\text{LA}) + E_{\text{DA}}(\text{LB}) - E_{\text{DA}}(\text{LA}+\text{LB}). \quad (7)$$

Для стабилизации комплексов водородных соединений с тяжелыми пниктогенами, особенно сурьмой, требуются достаточно сильные кислоты Льюиса, как например пентакарбонилвольфрама.

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов показано наличие синергетического эффекта при совместной донорно-акцепторной стабилизации мономерных водородных соединений элементов 13/15 групп и кислотой, и основанием Льюиса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты в газовой фазе выполнены с использованием стандартного пакета программ Gaussian 16 [15] в рамках теории функционала плотности методом B3LYP-D3 [16–18] с def2-TZVP [19] базисным набором. Структуры всех соединений в газовой фазе полностью оптимизированы с последующим колебательным анализом и отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии. В единичных случаях для оптимизированных структур наблюдались малые (менее 20 i cm^{-1}) мнимые колебательные частоты, обусловленные недостатками модели гармонического осциллятора для свободной энергии [20]. Для таких комплексов термическую поправку корректировали путем удвоения вклада от нижней действительной колебательной моды. Энергию донорно-акцепторной связи рассчитывали, как сумму энергии диссоциации комплекса и энергий перестройки акцепторного (LA) и донорного ($\text{E}(\text{H}_2\text{EH}_2 \cdot \text{LB})$) и фрагментов. Энергия перестройки фрагмента – та энергия, которую необходимо затратить на переход от оптимизированной геометрии молекулы в газовой фазе в геометрию, которую она принимает в составе комплекса.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Помогаева Анна Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5131-4240>

Лисовенко Анна Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7443-0124>

Тимошкин Алексей Юрьевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1932-6647>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант DFG 21-43-04404) с использованием оборудования Вычислительного центра Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S00444460X23040170 для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Staubitz A., Robertson A.P.M., Sloan M.E., Manners I.* // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 4023. doi 10.1021/cr100105a
2. *Vogel U., Timoshkin A.Y., Scheer M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. Vol. 40. P. 4409. doi 10.1002/1521-3773(20011203)40:23<4409::AID-ANIE4409>3.0.CO;2-F
3. *Schwan K.-C., Timoshkin A.Y., Zabel M., Scheer M.* // Chem.-Eur. J. 2006, Vol. 12. P. 4900. doi 10.1002/chem.200600185
4. *Marquardt C., Adolf A., Stauber A., Bodensteiner M., Virovets A.V., Timoshkin A.Y., Scheer M.* // Chem.-Eur. J. 2013. Vol. 19. P. 11887. doi 10.1002/chem.201302110
5. *Butlak A.V., Kazakov I.V., Stauber A., Hegen O., Scheer M., Pomogaeva A.V., Timoshkin A.Y.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 35. P. 3885. doi 10.1002/ejic.201900817
6. *Marquardt C., Hegen O., Hautmann M., Balazs G., Bodensteiner M., Virovets A.V., Timoshkin A.Y., Scheer M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54. P. 13122. doi 10.1002/anie.201505773
7. *Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Zavgorodnii A.S., Timoshkin A.Y.* // J. Comput. Chem. 2023. Vol. 44. N 3. P. 218. doi 10.1002/jcc.26867
8. *Vogel U., Hoemensch P., Schwan K.-C., Timoshkin A.Y., Scheer M.* // Chem.-Eur. J. 2003. Vol. 9. P. 515. doi 10.1002/chem.200390054
9. *Vogel U., Timoshkin A.Y., Schwan K.-C., Bodensteiner M., Scheer M.* // J. Organomet. Chem. 2006. Vol. 691. P. 4556. doi 10.1016/j.jorganchem.2006.04.014
10. *Schwan K.-C., Adolf A., Thoms C., Zabel M., Timoshkin A.Y., Scheer M.* // Dalton Trans. 2008. P. 5054. doi 10.1039/B809773A

11. Marquardt C., Kahoun T., Baumann J., Timoshkin A.Y., Scheer M. // *Z. anorg. allg. Chem.* 2017. Vol. 643. P. 1326. doi 10.1002/zaac.201700219
12. Hegen O., Marquardt C., Timoshkin A.Y., Scheer M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. P. 12783. doi 10.1002/anie.201707436
13. Rowland R.S., Taylor R. // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100. P. 7384. doi 10.1021/jp953141+
14. Ketkov S., Rychagova E., Kather R., Beckmann J. // *J. Organomet. Chem.* 2021. Vol. 949. P. 121944. doi 10.1016/j.jorganchem.2021.121944
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. // *Gaussian 16, Revision A.03*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
16. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98. P. 1372. doi 10.1063/1.464304
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. (B)*. 1988. Vol. 37. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
18. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 132. P. 154104. doi 10.1063/1.3382344
19. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys Chem. Chem. Phys.* 2005. Vol. 7. P. 3297. doi 10.1039/B508541A.
20. Cramer C.J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Chichester: John Wiley and Sons, 2004, P. 357.

Structure and Stability of Group 13/15 Hydrides Stabilized by Lewis Acids and Lewis Bases

A. V. Pomogaeva^a, A. S. Lisovenko^a, and A. Y. Timoshkin^{a,*}

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Received March 21, 2023; revised March 27, 2023; accepted March 28, 2023

Structural and thermodynamic characteristics of donor-acceptor complexes LA·E'H₂EH₂·LB (E = B, Al, Ga; E' = P, As, Sb; LB = SME₂, NMe₃); LA – Lewis acids of group 13 elements ER₃ (E = B, Al, Ga; R = H, Me, F, Cl, Br, I, C₆F₅) and transition metal carbonyls Fe(CO)₄, M(CO)₅, (M = Cr, Mo, W), CpMn(CO)₂ were computed by quantum chemical B3LYP-D3/def2-TZVP method. It is shown that removal of the Lewis base is less endothermic than removal of Lewis acid. Stability trends of the complexes depending on group 13/15 elements and Lewis acids were established. Tungsten pentacarbonyl has the highest stabilization effect.

Keywords: group 13/15 element hydrides, Lewis acids, Lewis bases, donor-acceptor bond, quantum chemical calculations