

УДК 544-971+546.18.6

ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 13–15 ГРУПП В РАМКАХ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ЕС-МОДЕЛИ

© 2024 г. Д. А. Дойников^а, А. С. Завгородний^а, А. Ю. Тимошкин^{а, *}

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 21.06.2023

После доработки 14.09.2023

Принята к публикации 05.10.2023

С использованием статистического подхода в рамках электростатической-ковалентной (ЕС) модели оптимизированы параметры 18 оснований Льюиса на основе элементов 13–15 групп $E'H_2EH_2 \cdot LB$ ($E' = P, As, Sb$; $E = B, Al, Ga$; $LB = SMe_2, NMe_3$) и 18 кислот Льюиса элементов 13 группы ER_3 ($R = H, F, Cl, Br, Me, C_6F_5$). Оптимизированные параметры позволяют предсказывать энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов с медианной ошибкой ± 4 кДж/моль.

Ключевые слова: элементы 13–15 групп, ЕСW-модель, кислоты Льюиса, основания Льюиса, донорно-акцепторные комплексы.

DOI: 10.31857/S0044453724040076, **EDN:** QFEDKC

ВВЕДЕНИЕ

Водородные соединения элементов 13–15 групп, валентно-изоэлектронные углеводородам, являются перспективными прекурсорами для синтеза ценных полупроводниковых материалов и неорганических полимеров [1], однако обладают невысокой устойчивостью. Одним из способов стабилизации таких соединений является донорно-акцепторная (ДА) стабилизация за счет комплексообразования с кислотами или основаниями Льюиса [2]. Для поиска подходящих кислот и оснований Льюиса необходимо иметь представление об энергетике процесса комплексообразования. Такая информация в принципе может быть получена квантово-химическими расчетными методами, однако квантово-химические расчеты большого количества комплексов соединений элементов 13–15 групп оказываются достаточно затратными. В этой связи поиск более простых моделей, позволяющих быстро оценить энергию диссоциации ДА комплекса на компоненты, а также найти объекты, перспективные

для дальнейшего экспериментального изучения, представляется актуальной задачей.

Одной из простых моделей, которая позволяет количественно описывать и предсказывать энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов на компоненты, является предложенная Р.С. Драго ЕСW-модель [3–5]. В рамках ЕСW-модели энтальпию образования комплекса при взаимодействии между кислотой Льюиса (А) и основанием Льюиса (В) в растворе можно представить в виде суммы ковалентного и электростатического вкладов [4]. Электростатический вклад определяется значением частичного положительного заряда на акцепторном центре кислоты Льюиса и степенью стабилизации не поделенной электронной пары основания Льюиса. Ковалентный вклад определяется интегралом перекрывания и разностью между энергиями НСМО кислоты Льюиса и ВЗМО основания Льюиса [5]. ЕСW-модель является четырехпараметрической: параметры E_A и E_B характеризуют электростатический вклад кислоты и основания Льюиса соответственно, а параметры C_A и C_B характеризуют их ковалентный вклад.

Поскольку электростатический и ковалентный вклады считаются независимыми, выражение для энтальпии диссоциации комплекса на кислоту и основание Льюиса дается уравнением [5]:

$$\Delta_{\text{diss}} H^\circ_{298} = E_A E_B + C_A C_B + W. \quad (1)$$

Параметр W включает в себя все постоянные (не зависящие от партнера) вклады в изменение энтальпии диссоциации, специфические для конкретной кислоты Льюиса или конкретного основания Льюиса. Параметр W не может быть подобран исключительно в рамках модели и определяется вне ее. Примером такого вклада может быть энтальпия диссоциации димерной формы кислоты Льюиса Al_2Cl_6 на мономер при образовании комплексов AlCl_3 с основаниями Льюиса [6]. Поскольку основным допущением подхода Драго является то, что энтальпия диссоциации донорно-акцепторного комплекса определяется только электростатическим и ковалентным вкладами, ее можно назвать электростатической-ковалентной моделью, или просто ЕС-моделью.

ЕС-модель ожидаемо имеет ограниченную применимость. Так, еще Драго указал, что ЕС-модель не учитывает стерического фактора [7] и обратного π -донирования [8]. Наличие указанных факторов приводит к значительным отклонениям предсказанных в рамках ЕС-модели энтальпий диссоциации ДА-комплексов от экспериментально измеренных величин в неводных растворах. Более глобальной проблемой ЕС-модели является выбор реперных соединений. Если в ДА-комплексах реперных кислот и оснований Льюиса проявляются дополнительные взаимодействия, не учитываемые в рамках ЕС-модели, это может привести к систематической ошибке при оценке энтальпий диссоциации комплексов.

Применение ЕС-модели основано на том, что электростатическое и ковалентное взаимодействия между кислотой и основанием Льюиса являются фундаментальными и вносят основной вклад в энтальпию диссоциации любого донорно-акцепторного комплекса. В связи с этим можно, во-первых, подобрать такие реперные донорно-акцепторные комплексы, для которых вклад других взаимодействий в энтальпию диссоциации минимален. Во-вторых, можно выявлять такие донорно-акцепторные комплексы, для которых наблюдаются

значительные отклонения энтальпии диссоциации от предсказанной с помощью простейшей ЕС-модели. Для этих комплексов использование ЕС-модели позволяет оценить вклад других взаимодействий между кислотой и основанием Льюиса (например, дисперсионных) в энтальпию диссоциации донорно-акцепторного комплекса.

Главным преимуществом ЕС-модели является ее простота: с помощью всего лишь четырех параметров модель позволяет предсказывать энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов с точностью порядка 1 ккал/моль [5]. Следует также отметить, что подход, предложенный Драго, позволяет распространить ЕС-модель на схожие энергетические характеристики процессов диссоциации ДА-комплексов. Так, параметры E_A , C_A , E_B и C_B могут быть использованы не только для оценки экспериментально измеренных величин энтальпий диссоциации ДА-комплексов в неводных растворах, но и величин, полученных квантово-химическими методами: энтальпий процессов газовой диссоциации и энергий диссоциации ДА-комплексов, энергий ДА-связи в комплексах.

В настоящей работе нами рассмотрена возможность применимости ЕС-модели для оценки энергий диссоциации ДА-комплексов и энергии ДА-связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизацию параметров проводили методом Пауэлла [9] с помощью пакета программного обеспечения SciPy [10] с использованием целевых функций

$$f_1(E_{A1} \dots E_{An}, C_{A1} \dots C_{An}, E_{B1} \dots E_{Bn}, C_{B1} \dots C_{Bn}) =$$

$$= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sqrt{(\Delta_{\text{dis}} E_{0ij} - [E_{Ai} E_{Bj} + C_{Ai} C_{Bj}])^2} \quad (2)$$

$$\text{и } f_2(E_{A1} \dots E_{An}, C_{A1} \dots C_{An}, E_{B1} \dots E_{Bn}, C_{B1} \dots C_{Bn}) =$$

$$= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{L}{1 + e^{-k(\text{err}_{ij} - x_0)}} - 1 \right) \text{err}_{ij},$$

$$\text{где } \text{err}_{ij} = \frac{\Delta_{\text{dis}} E_{0ij} - (E_{Ai} E_{Bj} + C_{Ai} C_{Bj})}{E_0}, \quad (3)$$

а также биномиальной функции. Однако при использовании биномиальной функции достигалась меньшая точность, чем при использовании логистической функции f_2 . Численное решение находили с заданной достаточной точностью не хуже 0.1 кДж/моль. В отличие от оригинальных работ Р. Драго, в настоящей работе параметры ЕС-модели рассчитывались таким образом, чтобы размерность энергии диссоциации, полученная при их подстановке в уравнение:

$$\Delta_{\text{diss}} E_0 = E_A E_B + C_A C_B, \quad (4)$$

представляла кДж/моль. Процедура оптимизации достаточна проста, и расчет параметров занимает несколько часов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объектов исследования нами выбраны 18 оснований Льюиса на основе элементов 13–15 группы $E'H_2E'H_2 \cdot LB$ ($E' = P, As, Sb$; $E = B, Al, Ga$; $LB = SME_2, NMe_3$) и 18 кислот Льюиса элементов 13 группы ER_3 ($R = H, F, Cl, Br, Me, C_6F_5$). В качестве реперных данных были использованы энергии газовой диссоциации ДА-комплексов на свободные кислоту и основание Льюиса, рассчитанные квантово-химическим методом B3LYP-D3/def2-TZVP в работе [11] (всего 322 комплекса).

Поскольку соединения существуют в виде мономеров, для них параметр W равен нулю, а уравнение (1) можно записать в виде уравнения (4).

В отличие от работ Драго, в которых произвольно задавались параметры E_A, E_B, C_A, C_B для реперных соединений, во избежание проблем, связанных с выбором реперных кислот и оснований, в настоящей работе был использован статистический подход.

Основное уравнение ЕС-модели (4) можно записать в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} E_A & C_A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_B \\ C_B \end{bmatrix} = \Delta_{\text{dis}} E_0 (AB). \quad (5)$$

В матричном виде уравнение можно записать сразу для набора n кислот и n оснований Льюиса:

$$\begin{bmatrix} E_{A1} & C_{A1} \\ \dots \\ E_{An} & C_{An} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_{B1} \dots E_{Bn} \\ C_{B1} \dots C_{Bn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta_{\text{dis}} E_0 (A1 \ B1) \dots \Delta_{\text{dis}} E_0 (A1 \ Bn) \\ \dots \\ \Delta_{\text{dis}} E_0 (An \ B1) \dots \Delta_{\text{dis}} E_0 (An \ Bn) \end{bmatrix} \quad (6).$$

В дальнейшем, если не указаны конкретные параметры, о которых идет речь, будет иметься в виду вся совокупность параметров $E_{An}, C_{An}, E_{Bn}, C_{Bn}$ кислот и оснований Льюиса. Для набора кислот и оснований Льюиса задача сводится к оптимизации параметров, позволяющих найти численное решение матричного уравнения (6), не находя аналитического решения. Задача многомерной оптимизации была решена методом Пауэлла [9], который позволяет находить локальные минимумы целевой функции (минимизация целевой функции). Целевые функции можно подбирать для управления распределением ошибок получаемой модели. Для оценки энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов целевая функция f_1 задается уравнением (2).

Для всего набора ДА-комплексов проводится оптимизация параметров кислот и оснований Льюиса для достижения наименьшей суммы среднеквадратичных отклонений $\Delta \Delta E$ энергий диссоциации, вычисленных по уравнению (4) от расчетных значений энергий диссоциации, полученных в работе [11]. Затем, используя полученные параметры, можно по уравнению (4) рассчитать энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов, соответствующих всем возможным комбинациям параметризованных кислот и оснований Льюиса.

Наличие факторов, не учитываемых ЕС-моделью и вносящих, таким образом, ошибки в предсказанные ею величины, накладывает ограничения на наборы исходных данных, которые можно использовать для параметризации кислот и оснований Льюиса. Для исключения систематических ошибок при определении параметров в качестве исходных данных требуется рассматривать характеристики такого

набора донорно-акцепторных комплексов, в которых влияние факторов, не учитываемых ЕС-моделью, минимизировано. При использовании статистической ЕС-модели эти ограничения в большей степени нивелируются. При этом предложенная нами методика может быть использована для поиска донорно-акцепторных комплексов, в энергетiku которых вносят значительный вклад взаимодействия, не учитываемые ЕС-моделью. Для этого в качестве целевой функции при оптимизации параметров можно использовать вместо функции f_1 логистическую функцию f_2 (3).

Эта функция не просто отвечает сумме разностей $\Delta\Delta E$, а каждому отклонению присваивается статистический вес, зависящий от величины $\Delta\Delta E$. Параметр x_0 определяет значение функции в минимуме. Поскольку мы стремимся к поиску наименьшего отклонения, то $x_0 = 0$. Параметр E_0 разделяет величины $\Delta\Delta E$, для которых статистический вес по мере увеличения величины $\Delta\Delta E$ асимптотически приближается к нулю, и величины $\Delta\Delta E$, для которых статистический вес по мере уменьшения величины $\Delta\Delta E$ быстро стремится к максимуму. Нами было выбрано значение $E_0 = 4.184$ кДж/моль, поскольку в работах Драго отмечалось, что ЕС-модель позволяет достигать точности порядка 1 килокалории на моль [5]. Параметр L определяет максимальное значение статистического веса. Параметр k определяет скорость приближения статистического веса значения $\Delta\Delta E$ к нулю или максимуму при отклонении значения $\Delta\Delta E$ от E_0 . Были опробованы функции со значениями параметров $L = 1, 2$; $k = 0.25, 0.5, 1, 2, 4$. Наименьшая погрешность при вычислении энергии диссоциации по уравнению (4) достигается при использовании логистической функции f_2 при значениях параметров $L = 2$ и $k = 2$.

При расчете энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов с подстановкой оптимизированных с использованием целевой функции f_1 параметров в уравнение (4) средняя абсолютная разность $|\Delta\Delta E|$ между энергиями диссоциации, рассчитанными квантово-химическими методами ($\Delta_{\text{dis}}E_{\text{KXP}}$) и по уравнению (4) ($\Delta_{\text{dis}}E_{\text{EC}}$), составляет 5.0 кДж/моль. Абсолютная медианная ошибка $\mu = 4.3$ кДж/моль, среднее квартильное расстояние $q = 8.7$ кДж/моль, среднее квадратическое отклонение разности $\sigma = 6.2$ кДж/моль. Таким образом, можно

определить погрешность при определении энергии диссоциации с использованием ЕС-модели по отношению к энергии диссоциации, полученной с использованием квантово-химических расчетов, как $\varepsilon = |\Delta\Delta E| + 2\sigma$ [12]. Для данного набора донорно-акцепторных комплексов $\varepsilon = \pm 17.4$ кДж/моль.

При расчете энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов с подстановкой параметров, оптимизированных с использованием целевой функции f_2 , в уравнение (2) $|\Delta\Delta E| = 4.2$ кДж/моль; $\mu = 1.2$ кДж/моль; $q = 2.5$ кДж/моль; $\sigma = 7.8$ кДж/моль. Погрешность ε при использовании логистической функции f_2 по сравнению с целевой функцией f_1 увеличивается до ± 19.8 кДж/моль, однако при этом значительно уменьшается абсолютная средняя и особенно медианная ошибка (μ уменьшается с 4.3 до 1.2 кДж/моль, т.е. более чем в три раза). Графики распределения разностей $\Delta\Delta E$, полученных с использованием целевых функций f_1 и f_2 , приведены на рис. 1.

Для определения предсказательной способности модели использовалась следующая процедура. Сначала случайным образом составлялась минимальная необходимая выборка, включающая в себя по два донорно-акцепторных комплекса каждого основания Льюиса и по два комплекса каждой кислоты Льюиса (всего 36 комплексов). На основании известных для этих донорно-акцепторных комплексов энергий диссоциации определялись параметры E и C для каждой кислоты и каждого основания Льюиса. Затем с использованием полученных параметров по уравнению (4) рассчитывались энергии диссоциации всех 322 донорно-акцепторных комплексов. На следующих итерациях к выборке добавлялось еще по 36 комплексов, случайным образом выбранных так, чтобы среди них было по два комплекса каждого основания Льюиса и каждой кислоты Льюиса. Параметры E и C заново оптимизировались, и по уравнению (4) рассчитывались энергии диссоциации всех 322 донорно-акцепторных комплексов. Графики распределения ошибок в определении энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов по уравнению (4) представлены на рис. 2. Значения абсолютных среднего значения разности, абсолютной медианной ошибки, среднеквадратического отклонения разности, среднего квартильного

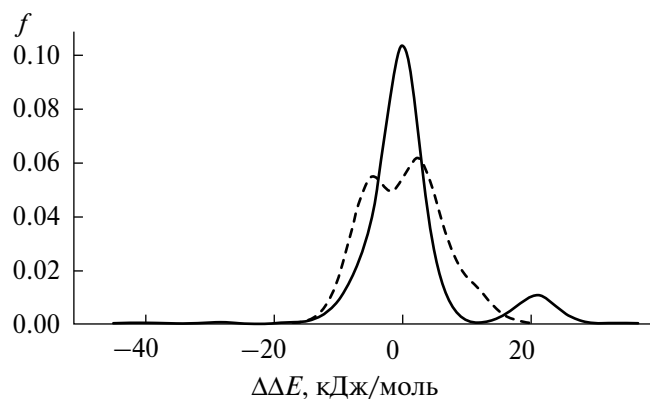


Рис. 1. График распределения $\Delta\Delta E$. Пунктирной линии соответствует распределение разностей, полученное при использовании целевой функции f_1 ; сплошной линии — при использовании целевой функции f_2 .

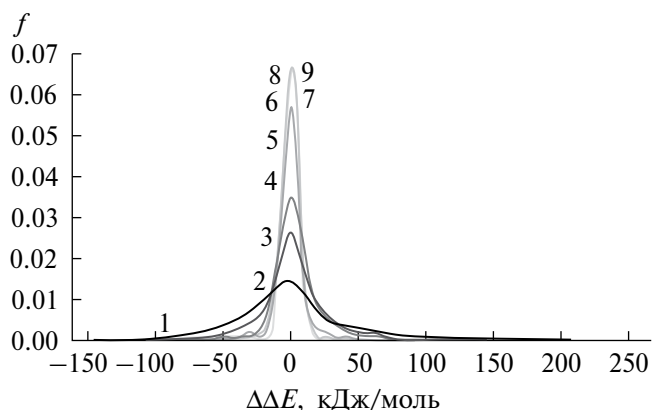


Рис. 2. График распределения $\Delta\Delta E$ для разных размеров выборки, используемой для определения параметров в ЕС-модели. Цифрами обозначен размер выборки m (табл. 1).

Таблица 1. Величины абсолютного среднего значения ошибки $|\overline{\Delta\Delta E}|$, абсолютной медианной ошибки μ , стандартного отклонения ошибки σ , среднего квартильного расстояния ошибки q и погрешности ε при определении энергии диссоциации комплекса по уравнению (4) для различных размеров выборки (X)

m	X	$ \overline{\Delta\Delta E} $	μ	σ	q	ε
		кДж/моль				
1	36	27.2	17.0	39.7	34.6	106.6
2	72	15.4	8.6	23.3	16.2	62.0
3	108	11.1	3.5	25.2	8.3	61.5
4	144	6.7	4.1	10.4	8.6	27.5
5	180	5.3	3.8	7.4	7.6	20.1
6	216	5.4	4.1	7.8	7.8	21.0
7	252	5.3	3.9	7.3	8.3	19.9
8	288	4.9	3.8	6.5	7.7	17.9
9	322	4.9	4.0	6.2	8.2	17.3

расстояния разности и погрешности при определении энергии диссоциации комплекса представлены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что при использовании для определения параметров лишь 180 из 322 величин энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов можно получить значения параметров, подстановка которых в уравнение (4) позволяет определять энтальпии диссоциации для всех 322 донорно-акцепторных комплексов с $\mu \sim 4$ кДж/моль и $\varepsilon \sim 20$ кДж/моль.

При этом увеличение размера выборки не приводит к значительному уменьшению ошибки. Таким образом, на основании расчетных данных по 180 энергиям диссоциации донорно-акцепторных комплексов с использованием модели возможно оценить энергии диссоциации остальных донорно-акцепторных комплексов с $\varepsilon = \pm 20$ кДж/моль. При этом относительно низкая точность оценки компенсируется простотой вычислений и высокой скоростью, с которой они могут быть выполнены.

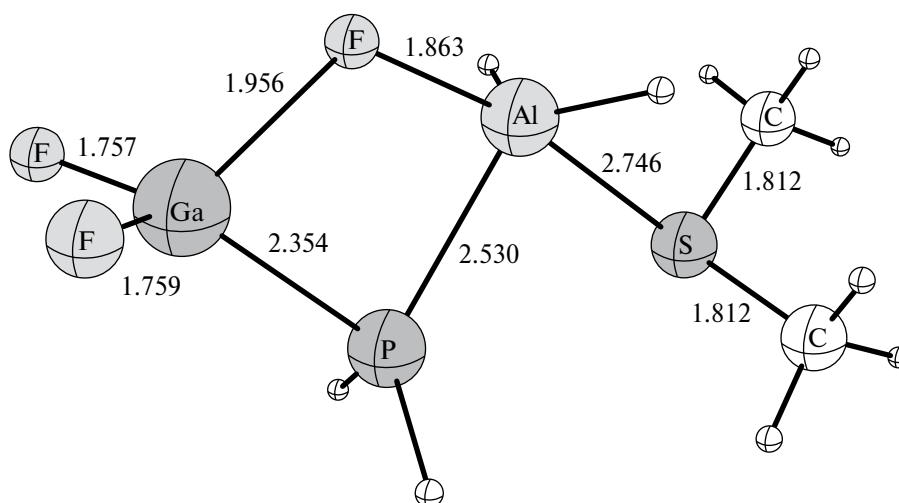


Рис. 3. Циклическая структура, полученная при оптимизации геометрии донорно-акцепторного комплекса $\text{GaF}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2\text{SMe}_2$. Длины связей в Å.

Причиной такой величины ошибки может являться высокая энергия перестройки акцепторного фрагмента комплекса при комплексообразовании, которая не учитывается ЕС-моделью. Другой причиной могут быть дополнительные взаимодействия между кислотой и основанием Льюиса при комплексообразовании.

Использование функции f_2 позволяет обнаружить среди донорно-акцепторных комплексов, для которых известны значения энтальпии диссоциации (или иной выбранной термодинамической или энергетической характеристики), те, чьи энтальпии диссоциации, рассчитанные по уравнению (4), значительно отличаются от экспериментальных или полученных с использованием квантово-химических методов. Такие отличия будут свидетельствовать о наличии в донорно-акцепторном комплексе взаимодействий, не учитываемых ЕС-моделью. Могут быть обнаружены как отдельные пары кислот и оснований Льюиса, при взаимодействии которых протекают какие-то специфические процессы, так и кислоты или основания Льюиса, для всех или большей части донорно-акцепторных комплексов которых наблюдается отклонение экспериментальных значений энтальпии диссоциации от значений, предсказанных ЕС-моделью. В последнем случае можно сделать вывод об особенностях комплексообразования конкретной кислоты или основания Льюиса. Так, самым большим абсолютным значением разности $\Delta\Delta E = -39.7$ кДж/моль обладает соединение $\text{GaF}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2\text{SMe}_2$, оптимизированная

структура которого представлена на рис. 3. Эта циклическая структура отличается наличием фторидного мостика между атомами галлия и алюминия, что увеличивает энергию диссоциации комплекса на компоненты. Таким образом, значение $\Delta_{\text{dis}}E_{\text{EC}}$ занижено по сравнению с $\Delta_{\text{dis}}E_{\text{KXP}}$, аналогично тому, как ЕС-модель занижает значение энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов, в которых наблюдается обратное π -дониrowание [8]. Дополнительная стабилизация за счет внутримолекулярных взаимодействий также приводит к отрицательным значениям $\Delta\Delta E$ [13]. Примером является комплекс $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{PH}_2\text{GaH}_2\text{SMe}_2$ ($\Delta\Delta E = -6.4$ кДж/моль, рис. 4), в котором присутствуют два коротких контакта H—F, меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов водорода и фтора (2.57 Å [14]).

Причиной значительных положительных значений $\Delta\Delta E$ может быть высокая энергия перестройки фрагментов при образовании комплекса. Поскольку значительные структурные изменения кислоты и основания Льюиса при комплексообразовании завышают $\Delta_{\text{dis}}E_{\text{EC}}$ по сравнению с $\Delta_{\text{dis}}E_{\text{KXP}}$, а дополнительные взаимодействия между кислотой и основанием Льюиса занижают $\Delta_{\text{dis}}E_{\text{EC}}$ по сравнению с $\Delta_{\text{dis}}E_{\text{KXP}}$, их взаимное влияние может приводить к низким абсолютным значениям $\Delta\Delta E$, что повышает точность модели.

Значения энергий диссоциации, полученные при помощи квантово-химических расчетов

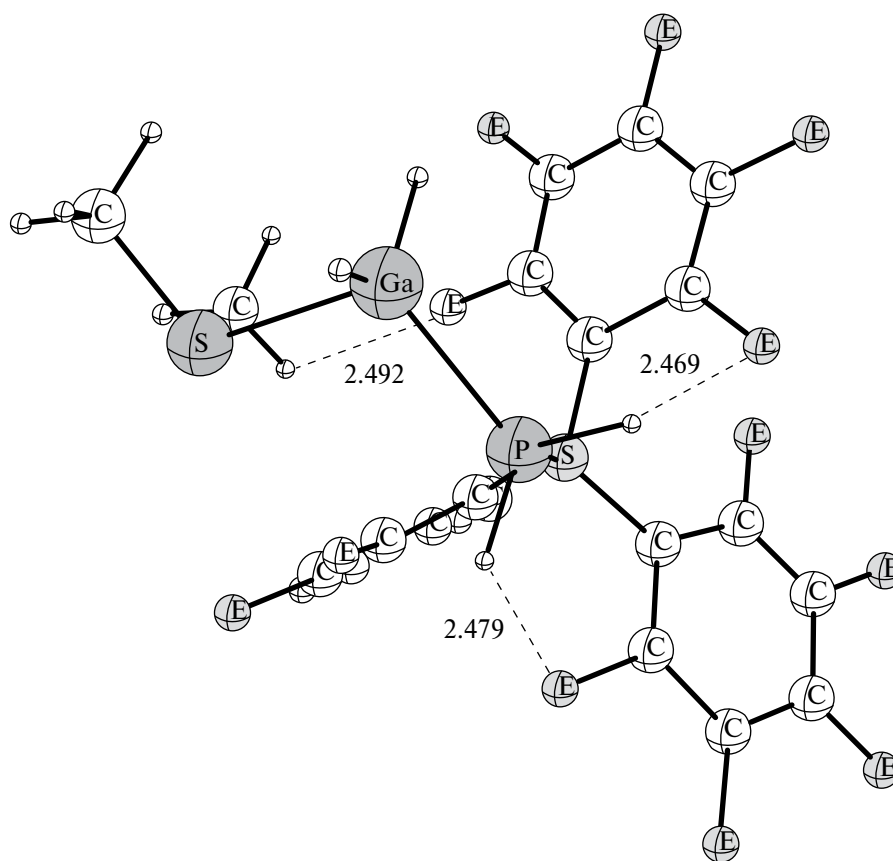


Рис. 4. Оптимизированная геометрия донорно-акцепторного комплекса $B(C_6F_5)_3 \cdot PH_2GaH_2 \cdot SMe_2$. Межъядерные расстояния H—F в Å.

и по уравнению (4), а также их разностей для ряда комплексов приведены в табл. 2. В целом проведенный анализ показывает, что ЕС-модель предсказывает энергии диссоциации комплексов оснований Льюиса вида $EH_2BH_2 \cdot LB$ ($E = P, As, Sb$; $LA = NMe_3, SMe_2$) значительно хуже, чем энергии диссоциации комплексов оснований вида $EH_2AlH_2 \cdot LB$ и $EH_2GaH_2 \cdot LB$ ($E = P, As, Sb$; $LA = NMe_3, SMe_2$). Если рассматривать кислоты Льюиса, ЕС-модель предсказывает энергии диссоциации комплексов галогенидов элементов 13-й группы хуже, чем комплексов гидридов, триметил- и перфторпроизводных. Причиной этого могут быть короткие контакты атомов галогенов кислоты Льюиса с протонами метильных групп на атомах азота и серы оснований Льюиса, наиболее заметные для бор-содержащих соединений, поскольку наименьший радиус атома бора позволяет кислоте Льюиса ближе расположиться к NMe_3 - или SMe_2 -группе.

Для соединений с большими абсолютными значениями $\Delta\Delta E$ величинам $\Delta\Delta E$ при параметризации присваиваются близкие к нулю

статистические веса, что оказывает минимальное воздействие на оптимизированные параметры E и S . Исключение таких соединений из выборки не приводит к значительному улучшению предсказательной способности модели вследствие учета целевой функцией их характера, выбивающегося из модели. Однако исключение из выборки соединений, для которых модель предсказывает энергию диссоциации с наибольшей ошибкой, позволяет предсказать энергии диссоциации комплексов для уменьшенного набора с меньшими средней и медианной ошибками. Так, при исключении 34 донорно-акцепторных комплексов с самыми большими абсолютными значениями $\Delta\Delta E$ и последующей переоптимизацией параметров с использованием целевых функций f_1 и f_2 получены распределения $\Delta\Delta E$ для оставшихся 288 комплексов со следующими параметрами: при использовании целевой функции f_1 $|\Delta\Delta E| = 3.0$ кДж/моль; $\mu = 2.0$ кДж/моль; $q = 4.0$ кДж/моль; $\sigma = 4.5$ кДж/моль; $\varepsilon = \pm 12.0$ кДж/моль; при использовании

Таблица 2. Величины энергий диссоциации, полученные при помощи квантово-химических расчетов $\Delta_{\text{dis}}E_{\text{КХР}}$ и рассчитанные по уравнению (4) $\Delta_{\text{dis}}E_{\text{ЕС}}$ с использованием параметров, оптимизированных с использованием целевой функции f_2 , а также их разностей $\Delta\Delta E$ для некоторых комплексов

Соединение	$\Delta_{\text{dis}}E_{\text{КХР}}$, кДж/моль	$\Delta_{\text{dis}}E_{\text{ЕС}}$, кДж/моль	$\Delta\Delta E$, кДж/моль
$\text{BH}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	106.6	108.0	1.4
$\text{BH}_3 \cdot \text{AsH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	82.6	88.6	6.0
$\text{BH}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{NMe}_3$	62.2	63.9	1.7
$\text{GaF}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	178.0	138.3	-39.7
$\text{GaF}_3 \cdot \text{AsH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	120.2	124.6	4.4
$\text{GaF}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{NMe}_2$	103.2	103.2	0.0
$\text{BCl}_3 \cdot \text{AsH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$	40.5	66.1	25.6
$\text{GaCl}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	142.0	141.1	-0.9
$\text{GaCl}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	110.8	111.4	0.6
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	145.9	145.1	-0.8
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{AsH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	132.0	130.5	-1.5
$\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{NMe}_3$	104.9	111.0	6.1
$\text{AlMe}_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	60.3	63.6	3.3
$\text{AlMe}_3 \cdot \text{AsH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	52.2	52.1	-0.1
$\text{AlMe}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	38.2	38.2	0.0
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	98.5	93.7	-4.8
$\text{GaBr}_3 \cdot \text{SbH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{NMe}_3$	91.0	107.7	16.7
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{AsH}_2\text{AlH}_2 \cdot \text{SMe}_2$	75.4	72.9	-2.5

целевой функции f_2 $|\overline{\Delta\Delta E}| = 2.8$ кДж/моль; $\mu = 2.7$ кДж/моль; $q = 5.4$ кДж/моль; $\sigma = 3.3$ кДж/моль; $\varepsilon = \pm 9.4$ кДж/моль. $\mu = 12.0$ кДж/моль; $q = 26.8$ кДж/моль; $\sigma = 28.8$ кДж/моль; $\varepsilon = \pm 79.5$ кДж/моль.

ЕС-модель можно также применять для расчета других энергетических характеристик донорно-акцепторных комплексов. Так, мы использовали энергии донорно-акцепторной связи в комплексах, полученных квантово-химическими методами [11], для определения энергии донорно-акцепторной связи при помощи ЕС-модели. При расчете энергий донорно-акцепторных связей с подстановкой оптимизированных с использованием целевой функции f_1 параметров в уравнение (4) средняя абсолютная разность $|\Delta E(\text{DA})|$ между энергиями диссоциации, рассчитанными квантово-химическими методами $E(\text{DA})_{\text{КХР}}$ и $E(\text{DA})_{\text{ЕС}}$ по уравнению (4), составляет 21.9 кДж/моль;

При расчете энергий донорно-акцепторных связей с подстановкой параметров, оптимизированных с использованием целевой функции f_2 , в уравнение (4) величина $|\Delta E(\text{DA})|$ составляет 10.0 кДж/моль; $\mu = 3.8$ кДж/моль; $q = 7.4$ кДж/моль; $\sigma = 21.6$ кДж/моль. Погрешность ε при использовании целевой функции f_2 по сравнению с использованием целевой функции f_1 уменьшается до ± 53.2 кДж/моль. Графики распределения разностей $\Delta E(\text{DA})$, полученных с использованием целевых функций f_1 и f_2 , приведены на рис. 5. Таким образом, погрешность при оценке энергии донорно-акцепторной связи в рамках ЕС-модели превышает погрешность при определении энергии диссоциации донорно-акцепторного комплекса в 2.85 раза и является неудовлетворительной.

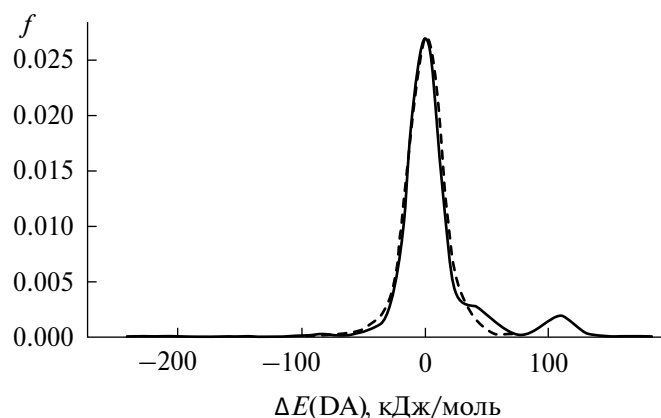


Рис. 5. График распределения $\Delta E(\text{DA})$. Пунктирной линии соответствует распределение разностей, полученное при использовании целевой функции f_1 ; сплошной линии — при использовании целевой функции f_2 .

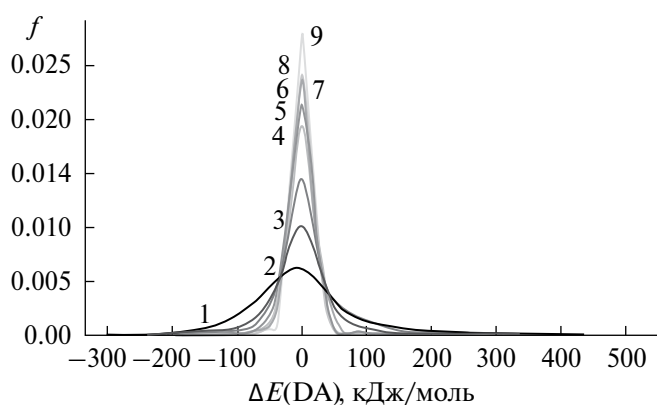


Рис. 6. График распределения $\Delta E(\text{DA})$ для разных размеров выборки, используемой для определения параметров в ЕС-модели. Цифрами обозначен размер выборки m (табл. 3).

Таблица 3. Величины абсолютных среднего значения ошибки, абсолютной медианной ошибки, стандартного отклонения ошибки, среднего квартильного расстояния ошибки и погрешности при определении энергии донорно-акцепторной связи по уравнению (4) для различных размеров выборки (X)

m	X	$ \Delta E(\text{DA}) $	μ	σ	q	ε
		кДж/моль				
1	36	68.5	48.2	94.3	101.4	271.3
2	72	48.0	16.9	85.9	34.3	116.6
3	108	21.4	11.8	35.2	23.1	67.6
4	144	17.7	11.0	28.1	21.6	60.9
5	180	13.9	8.7	23.1	17.4	48.7
6	216	12.9	8.8	20.8	18.0	48.9
7	252	14.0	9.2	21.1	19.0	52.0
8	288	13.0	9.1	18.5	17.8	48.6
9	322	12.5	9.7	18.0	19.7	51.9

Графики распределения ошибок в определении энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов по уравнению (4) представлены на рис. 6. Значения абсолютных среднего значения разности, абсолютной медианной ошибки, среднеквадратичного отклонения разности, среднего квартильного расстояния разности и погрешности при определении энергии диссоциации комплекса представлены в табл. 3.

Из полученных данных следует, что при использовании для определения параметров

лишь 180 из 322 величин энергий донорно-акцепторной связи можно получить значения параметров, подстановка которых в уравнение (4) позволяет определять энергии ДА-связи для всех 322 донорно-акцепторных комплексов с $\mu \sim 9$ кДж/моль и $\varepsilon \sim 50$ кДж/моль.

В целом в работе предложен алгоритм расчета параметров ЕС-модели, не требующий введения параметров для реперных соединений и имплементируемый с современными компьютерными мощностями. Полученные

результаты показывают возможность применения статистической ЕС-модели с использованием данных квантово-химических расчетов по энергиям диссоциации донорно-акцепторных комплексов на свободные кислоты и основание Льюиса для быстрой оценки энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов, представляющих из себя другие комбинации этих кислот и оснований Льюиса, с абсолютной медианной ошибкой 4.3 кДж/моль. Показано, что для оценки энергии донорно-акцепторной связи ЕС-модель оказалась неприменима.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках совместного проекта РФФИ-DFG, грант РФФИ № 21-43-04404. Авторы выражают благодарность ресурсному центру «Вычислительный Центр СПбГУ».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

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. *Drago R.S., Wayland B.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 3571. DOI: 10.1021/JA01094A008
4. *Marks A.P., Drago R.S.* // Ibid. 1975. V. 97. P. 3324. DOI: 10.1021/ja00845a008
5. *Vogel G.C., Drago R.S.* // J. Chem. Educ. 1996. V. 73. P. 701. DOI: 10.1021/ed073p701
6. *Drago R.S., Vogel G.C., Needham T.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6014. DOI: 10.1021/ja00752a010
7. *Drago R.S.* // Coord. Chem. Rev. 1980. V. 33. P. 251. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80456-7
8. *Drago R.S., Bilgrien C.* // Polyhedron. 1988. V. 7. P. 1453. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)81774-X
9. *Powell M.J.D.* // Comput. J. 1964. V. 7. № 2. P. 155. DOI: 10.1093/comjnl/7.2.155
10. *Virtanen P., Gommers R., Oliphant T.E. et al.* // Nat. Methods. 2020. V. 17. P. 261. DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2
11. *Помогаева А.В., Лисовенко А.С., Тимошкин А.Ю.* // ЖОХ. 2023. Т. 93. Вып. 4. С. 644. [*Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y.* // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. P. 900.] DOI: 10.1134/S1070363223040175
12. *Елисеева И.И., Юзбашев М.М.* Общая теория статистики. М.: Финансы и статистика, 2004. С. 138.
13. *Ketkov S., Rychagova E., Kather R., Beckmann J.* // J. Organomet. Chem. 2021. V. 949. P. 121944. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121944
14. *Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113 (19). P. 5806. DOI: 10.1021/jp8111556