РАЗДЕЛ VIII. ХИМИЯ

Бочкор С.А.¹, Кузнецов В.В.^{1,2}**Конформационная предпочтительность молекулы дифосфина, P_2H_4 , в нанотрубках**¹Уфимский государственный нефтяной технический университет²Уфимский государственный авиационный технический университет
(Россия, Уфа)

doi: 10.18411/lj-07-2020-31

idsp: ljjournal-07-2020-31

Аннотация

В настоящей работе методом компьютерного моделирования изучена конформационная предпочтительность молекулы дифосфина, P_2H_4 , в нанотрубках с индексами хиральности (4,4) и (7,0). Показано, что для гостевой молекулы наблюдается изменение характера конформаций, отвечающих стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии, а также существенное сокращение длины Р-Р связи.

Ключевые слова: дифосфин, нанотрубка, эндокластер, компьютерное моделирование, конформационный анализ, барьер внутреннего вращения.

Abstract

The present work describes the conformational preferences of diphosphine, P_2H_4 , inside nanotubes with chirality indexes (4,4) and (7,0). It was established that the guest species are characterized by the change in the nature of conformations corresponding to the stationary points of the potential energy surface and also by the shortening of the P-P bond.

Keywords: diphosphine, nanotube, endocluster, computer simulation, conformational analysis, the barrier of internal rotation.

Известно, что производные дифосфина широко используются в качестве катализаторов ряда химических процессов, в частности, сополимеризации этилена и монооксида углерода [1], а сам дифосфин является удобным модельным объектом для исследования барьера внутреннего вращения вокруг связи Р-Р [2]. С другой стороны наличие у нанотрубок широкого набора ценных электрических, магнитных, оптических и механических свойств позволяет активно влиять на физико-химические характеристики объектов, включенных в их полость. В результате возникает реальная перспектива создания новых наноматериалов на основе нанотрубок с инкапсулированными молекулами [3, 4]. Известно также, что молекула в полости наносистемы ведет себя как в среде необычного растворителя с особыми свойствами. В результате существенно меняются ее реакционная способность и структура [5]. Поэтому изучение стереохимии молекул, включенных в полость нанообъектов, весьма актуально. В этой связи целью настоящей работы является конформационный анализ молекулы дифосфина в полости нанотрубок с индексами хиральности (4,4) и (7,0) с помощью расчетного DFT приближения РВЕ/3 ζ (программный комплекс ПРИРОДА [6]). Обоснованность выбора данного расчетного приближения обусловлена тем, что оно вполне корректно описывает структурные, термодинамические и полярные характеристики молекул в эндокомплексах с фуллеренами и нанотрубками [7, 8].

Ранее [9] было показано, что на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) самого дифосфина присутствует несколько стационарных точек, отвечающих формам

главного и локального минимумов, а также главного и локального переходных состояний (рис. 1).

Рисунок 1. Конформации дифосфина, отвечающие стационарным точкам на ППЭ

Зависимость энергии их взаимных переходов от величины торсионного угла $HPPH$ представлена на рис. 2. Главному минимуму отвечает *анти*-форма.

Рисунок 2. Зависимость энергии молекулы P_2H_4 от величины торсионного угла $HPPH$ при 0 К.

Полученные энергетические различия находятся в хорошем соответствии с расчетами в рамках гибридного DFT приближения B3LYP/6-311++G(d,p) [2].

Однако поведение молекулы дифосфина внутри нанотрубок заметно меняется. Главный минимум в этом случае соответствует конформеру *гош*-формы (рис. 3).

Рисунок 3. Эндокомплекс $P_2H_4@(7,0)$

При этом *анти*-форма становится уже переходным состоянием, правда, локальным между двумя *гош*-конформерами. *Син*-форма превращается в локальный минимум, а главному переходному состоянию отвечает псевдо-*гош*-конформация (табл.).

Таблица

Структурные и энергетические параметры молекулы дифосфина (по результатам компьютерного моделирования методом PBE/3 ζ)

Конформер	ΔG_{298}^0 ($\Delta G_{298}^\ddagger$) (ккал/моль)	r_{P-P} (Å)	P_{P-P}	Заряд P_2H_4
P_2H_4				
<i>анти</i> -	0	2.264	1.07	0
<i>гош</i> -	0.5	2.250	1.07	0
псевдо- <i>гош</i> -	(1.1)	2.265	1.08	0
<i>син</i> -	(4.2)	2.296	1.02	0
$P_2H_4@(4,4)$				
<i>анти</i> -	(0.9)	2.152	0.97	-0.8327
<i>гош</i> -	0	2.143	1.01	-0.7835
псевдо- <i>гош</i> -	(4.0)	2.191	1.10	-0.8538
<i>син</i> -	3.1	2.194	1.34	-0.6461
$P_2H_4@(7,0)$				
<i>анти</i> -	(2.3)	2.099	1.11	-0.4869
<i>гош</i> -	0	2.104	1.15	-0.4430
псевдо- <i>гош</i> -	(6.0)	2.124	1.16	-0.3919
<i>син</i> -	3.2	2.137	1.20	-0.3431

Для гостевой молекулы характерно заметное уменьшение длины связи P-P (r_{P-P}), увеличение ее порядка по Малликену (P_{P-P}), особенно заметное для *син*-конформера и появление отрицательного электрического заряда. Возникновение заряда, как положительного, так и отрицательного, характерно для всех изученных ранее эндокомплексов [5] и свидетельствует о наличии электронного обмена между оболочкой наносистемы и молекулой в ее полости. При этом высота барьера внутреннего вращения вокруг связи P-P по сравнению со свободной молекулой дифосфина в случае кластера $P_2H_4@(4,4)$ меняется незначительно, а для эндокомплекса $P_2H_4@(7,0)$ возрастает в 1.4 раза (табл.).

Полученные результаты подтверждают сделанные ранее [5] выводы о существовании внутри нанотрубок силового поля, понимаемого как совокупность пространственных и электронных требований. Оно оказывает активное влияние на структуру соединения внутри нанотрубки. При этом наблюдаемый в данном случае «отклик» гостевой молекулы на воздействие наносистемы связан с изменением конформационной предпочтительности: *анти*-форма $\rightarrow$ *гош*-конформер. Помимо этого

у молекулы-гостя существенно укорачивается связь Р-Р, на ней возникает заметный электрический заряд и в случае кластера $P_2H_4@(7,0)$ происходит увеличение барьера внутреннего вращения вокруг Р-Р связи.

1. Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.Д. Кинетика чередующейся сополимеризации на каталитических системах $Pd(CH_3COO)_2$ – дифосфин – кислота // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1998. Т. 40. № 3. С. 419–424.
2. Molloy A.D., Sánchez-Sanz G., Gilheany D.G. PP-Rotation, P-Inversion and metathesis in diphosphines studied by DFT calculations: comments on some literature conflicts // Inorganics. 2016. V. 4. 36.
3. Khlobystov A.N., Britz D.A., Briggs G.A.D. Molecules in carbon nanotubes // Accounts of Chemical Research. 2005. V. 38. № 12. P. 901–909.
4. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of carbon nanotubes // Chemical Reviews. 2006. V. 106. № 3. P. 1105–1136.
5. Kuznetsov V.V. Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: Unusual behavior of usual systems // Molecules. 2020. V. 25. № 10. 2437.
6. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: A quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russian Chemical Bulletin. 2005. V. 54. № 3. P. 820–826.
7. Sabirov D.Sh. From endohedral complexes to endohedral fullerene covalent derivatives: a density functional theory prognosis of chemical transformation of water endofullerene $H_2O@C_{60}$ upon its compression // Journal of Physical Chemistry C. 2013. V. 117. № 2. P. 1178–1182.
8. Pankratyev E.Y., Khatymov R.V., Sabirov D.S., Yuldashev A.V. On the upper bound of the thermodynamic stability of fullerenes from small to giant // Physica E. 2018. V. 101. P. 265–272.
9. Бочкор С.А., Кузнецов В.В. Конформационный анализ дифосфина // Тенденции науки и образования. Материалы XXXIV международной научной конференции. Самара: 2018. № 34. Ч. 4. С. 61–63.

Бочкор С.А.¹, Кузнецов В.В.^{1,2}

Выбор оптимального базисного набора для корректной оценки барьера пирамидальной инверсии аммиака методом PBE

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

²Уфимский государственный авиационный технический университет
(Россия, Уфа)

doi: 10.18411/lj-07-2020-32

idsp: ljjournal-07-2020-32

Аннотация

В настоящей работе методом компьютерного моделирования исследована применимость различных базисных наборов для корректной расчетной оценки барьера пирамидальной инверсии аммиака в рамках DFT метода PBE. Показано, что наилучшие результаты дают базисные наборы SVP и def2-SVP.

Ключевые слова: аммиак, барьер пирамидальной инверсии, компьютерное моделирование, базисный набор, метод DFT.

Abstract

The present work describes the applicability of different basis sets for the correct calculation of the barrier of ammonia pyramidal inversion in the frame of DFT method PBE. It was shown that the best results may be obtained using the basis sets SVP and def2-SVP.

Keywords: ammonia, barrier of pyramidal inversion, computer simulation, basis set, DFT method.