Шакирова Э.И.¹, Кузнецов В.В.^{1,2}**Конформационный анализ молекулы аминоборана, BH_2NH_2 , в нанотрубке C_{52}** ¹Уфимский государственный авиационный технический университет²Уфимский государственный нефтяной технический университет
(Россия, Уфа)

doi: 10.18411/lj-07-2020-34

idsp: ljjournal-07-2020-34

Аннотация

В настоящей работе методом компьютерного моделирования получена оценка структурных параметров и барьера вращения вокруг связи В-Н в молекуле аминоборана, BH_2NH_2 , внутри закрытой нанотрубки C_{52} с индексом хиральности (4,4). Показано, что для гостевой молекулы характерно снижение величины потенциального барьера, а также сокращение длины В-Н связи и изменение ее порядка.

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

Abstract

This paper contains the estimation of the structural parameters and rotation barrier about B-N bond of amine-borane, BH_2NH_2 , inside closed nanotube C_{52} with chirality indexes (4,4) by the computer simulation. It was established that the guest species are characterized by the lowering of the potential barrier and also by the shortening of the B-N bond and changing in its order.

Keywords: amine-borane, nanotube, computer simulation, conformational analysis, the barrier of internal rotation.

Введение

Известно, что незамещенный аминоборан существует в тримерной и полимерной формах [1]. В то же время боразотные соединения широко используются в синтезе ценных органических и неорганических продуктов [2], а гипотетическая молекула $\text{H}_2\text{B-NH}_2$ является удобной моделью для исследования частично двойного характера связи В-Н; изучение ее электронного строения квантовохимическими методами началось еще в конце 60-х годов прошлого века [3].

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 настоящее время, используя различные подходы на основе подбора соответствующих растворителей, применяя сверхкритический CO_2 , а также метод «молекулярной хирургии» удалось получить достаточно большое число эндокомплексов, содержащих в полости нанотрубок различные металлы и их ионы, молекулы азота, водорода, бора, благородных газов, галогенов, серы, радиоактивных изотопов, нитридов металлов, воды, аммиака, метана, метанола, ароматических углеводородов, циклогексана, гетероциклов, металлоценов и различных биомолекул [4]. Известны также примеры использования нанотрубок в качестве своеобразного химического реактора, поскольку молекула в полости наносистемы ведет себя как в среде необычного растворителя с особыми свойствами. В результате существенно меняются ее реакционная способность и структура. Таким образом, исследование стереохимии соединений, включенных в полость нанообъектов, весьма актуально, поскольку может привести к созданию материалов с принципиально новыми свойствами. В этой связи целью настоящей

работы является конформационный анализ молекулы аминоборана в полости закрытой одностенной нанотрубки C_{52} с индексом хиральности (4,4).

Материалы и методы

Моделирование конформационных превращений аминоборана в нанотрубке проводилось с использованием DFT приближения PBE/3 ζ [5]. Обоснованность выбора данного метода обусловлена вполне достоверными результатами его применения для описания структурных, термодинамических и полярных характеристик гостевых молекул в эндокомплексах с фуллеренами и нанотрубками [6, 7].

Результаты и обсуждение

Моделирование внутреннего вращения молекулы аминоборана в рамках PBE/3 ζ свидетельствует о том, что поверхность потенциальной энергии (ППЭ) этого соединения содержит планарную форму **A** (минимум) и переходное состояние (ПС) **B** (рис. 1).

Рис. 1. Конформации H_2B-NH_2 , отвечающие стационарным точкам на ППЭ

Рис. 2. Зависимость энергии молекулы H_2B-NH_2 от величины торсионного угла τ при 0 К.

Зависимость энергии от величины торсионного угла HBNH представлена на рис. 2, а структурные и энергетические параметры – в таблице. Для формы **B** величина угла

τ составляет 125.6° , длина связи В-Н (r_{B-N}) заметно выше, чем для планарной формы, а порядок этой связи по Малликену (P_{B-N}) закономерно понижается.

Однако структурные и энергетические параметры молекулы аминоборана внутри нанотрубки заметно меняются. Длина самой C_{52} составляет $7.6 \text{ \AA}$, а ее наибольшая ширина – $5.4 \text{ \AA}$. После процедуры оптимизации геометрии минимальное расстояние атомов водорода гостевой молекулы от углеродного остова нанотрубки для планарной формы **A** составляло $2.1 \text{ \AA}$ (рис. 3).

Прежде всего обращает внимание заметное сокращение длины В-Н связи в планарной форме при одновременном уменьшении ее порядка, что само по себе уже необычно (табл.). Для переходного состояния **B** также характерна укороченная по сравнению со свободной молекулой длина бор-азотной связи. При этом она становится больше, чем в планарной форме, возрастает также и величина ее порядка, что также необычно. В отличие от ранее наблюдаемых особенностей гостевых молекул, обладающих заметным электрическим зарядом [4], последний на гостевой структуре в данном случае остается близким к нулю.

Рис. 3. Эндокомплекс $H_2B-NH_2@(4,4)$ (планарная форма)

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

Форма	$\Delta G_{298}^\ddagger$ (ккал/моль)	r_{B-N} (Å)	P_{B-N}	Заряд H_2BNH_2
H_2BNH_2				
A	0	1.396	1.35	0
B	30.4	1.475	1.14	0
$H_2BNH_2@(4,4)$				
A	0	1.361	0.89	0.0119
B	27.4	1.420	1.06	-0.0149

Важной особенностью молекулы-гостя является также снижение высоты барьера внутреннего вращения вокруг связи В-Н по сравнению со свободной молекулой аминоборана на 3 ккал/моль. Данным эффектом обладает целый ряд структур в полости нанотрубок, прежде всего этан и этаноподобные молекулы. В последнем случае зачастую происходит инверсия относительной стабильности шахматной и заслоненной

форм [4]. В частности, это имеет место и для аминоборана, $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$, с координационной связью $\text{N} \rightarrow \text{B}$ [8]. Однако для молекулы $\text{H}_2\text{B}-\text{NH}_2$ с частично двойным характером связи бор-азот [2] данная зависимость выражена гораздо слабее.

Выводы

Полученные результаты являются следствием действия внутри нанотрубок силового поля, понимаемого как совокупность пространственных и электронных требований. Оно оказывает активное влияние на структуру гостевой молекулы. В случае аминоборана, являющегося первым примером исследования структурных особенностей соединений с частично двойной природой центральной связи внутри нанотрубок, такое воздействие приводит к заметному сокращению длины этой связи при одновременном уменьшении ее порядка по Малликену и к определенному снижению высоты потенциального барьера вращения вокруг связи бор-азот.

1. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. С. 85.
2. Ниденцу К., Даясон Дж. Химия боразотных соединений. М.: Мир, 1968. 238 с.
3. Armstrong D.R., Duke B.J., Perkins P.G. Electronic structure of aminoborane: a comparison between nonempirical and semiempirical theoretical methods // Journal Chemical Society. A. 1969. N 17. P. 2566-2572.
4. Kuznetsov V.V. Stereochemistry of simple molecules inside nanotubes and fullerenes: Unusual behavior of usual systems // Molecules. 2020. V. 25. № 10. 2437.
5. 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.
6. Sabirov D.Sh. From endohedral complexes to endohedral fullerene covalent derivatives: a density functional theory prognosis of chemical transformation of water endofullerene $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ upon its compression // Journal of Physical Chemistry C. 2013. V. 117. № 2. P. 1178-1182.
7. 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.
8. Кузнецов В.В. Аминоборан в нанотрубках: предпочтительность заслоненной конформации // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1036-1042.