КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ВОКРУГ СВЯЗИ В-N В АМИНОБОРАНЕ

COMPUTER SIMULATION OF INTERNAL ROTATION AROUND B-N BOND IN AMINOBORANE

ШАКИРОВА Э.И.¹
КУЗНЕЦОВ В.В.^{1,2}SHAKIROVA E.I.¹
KUZNETSOV V.V.^{1,2}¹Уфимский государственный
авиационный технический университет¹Ufa State Aviation Technical University²Уфимский государственный нефтяной
технический университет²Ufa State Petroleum Technological
University¹elya.wolf.sh@gmail.com
²kuzmaggy@mail.ru¹elya.wolf.sh@gmail.com
²kuzmaggy@mail.ru

doi: 10.18411/pivsn-22

idsp: pivsn-22

АННОТАЦИЯ

В рамках расчетных приближений HF, PBE и MP2 показано, что поверхность потенциальной энергии молекулы аминоборана, $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3$, содержит минимум, соответствующий конформеру шахматной формы и переходное состояние, отвечающее заслоненной конформации. Полученная в рамках приближения PBE/3 ζ оценка барьера вращения вокруг координационной связи $\text{B}\leftarrow\text{N}$ находится в хорошем согласии с данными эксперимента.

Ключевые слова: координационные соединения, аминоборан, конформер, компьютерное моделирование, квантовая химия, барьер внутреннего вращения.

ABSTRACT

Using approximations HF, DFT and MP2 it has been shown that the potential energy surface of aminoborane molecule, $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3$, contains minimum, corresponds to the staggered conformer and transition state – eclipsed form. The estimation of the rotation barrier around coordinative $\text{B}\leftarrow\text{N}$ bond using PBE/3 ζ approach is in good agreement with experimental results.

Keywords: coordinative compounds, aminoborane, conformer, computer simulation, quantum chemistry, barrier of internal rotation.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что пространственное строение соединений бора определяется его валентными состояниями: линейным (sp), тригональным (sp^2) и тетраэдрическим (sp^3) [1]. Последнее характерно для комплексных соединений с координационной связью $\text{B}\leftarrow\text{X}$, образованной за счет перекрывания вакантной орбитали атома бора с n -электронной парой донорного атома X. Типичными представителями таких соединений являются комплексы с $\text{B}\leftarrow\text{N}$ связью [2]. Данный класс веществ начинается с аминоборана (боразана), $\text{H}_3\text{B}\leftarrow\text{NH}_3$. Он является ценным источником водорода [2] и обладает этаноподобной структурой, которая в последние годы активно изучалась методами дифракции нейтронов [3], ИК- и КР-спектроскопии [4], а также с помощью расчетных DFT и *ab initio* приближений [5-9]. Сама молекула амминборана, как известно, характеризуется заторможенным вращением; при этом минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) отвечает шахматный конформер, а

переходному состоянию – заслоненная форма [3-10]. Согласно данным работы [10] относительная стабильность шахматного конформера определяется в основном стерическим отталкиванием между связями В-Н и N-H. Потенциальный барьер перехода между шахматными конформерами по результатам микроволновых измерений составляет, в зависимости от изотопного состава молекулы, 2.047-2.008 ккал/моль [11].

В то же набор методов, использованных для расчета относительной стабильности конформеров аминоборана, весьма ограничен. Между тем в последние годы становится весьма актуальным исследование структурных и конформационных характеристик молекул, включенных в полость нанотрубок и фуллеренов. Инкапсулированная молекула ведет себя в этих условиях как в среде особого растворителя. В частности для этана в нанотрубках минимуму отвечает не шахматная, а заслоненная форма; в случае же этана в полости фуллеренов шахматная форма вновь становится доминирующей, а барьер вращения вокруг С-С связи возрастает в несколько раз [12]. Аминоборан, как известно, является системой, изоэлектронной молекуле этана. Поэтому в перспективе представляет интерес детальное изучение конформационного поведения такой структуры в нанообъектах. Однако для этого необходимо прежде всего всесторонне исследовать конформационные свойства свободной молекулы этого соединения. Другими словами, необходим подбор расчетного приближения, с помощью которого можно адекватно оценить относительные энергии структур, отвечающих стационарным точкам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы аминоборана.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

В этой связи целью настоящей работы является компьютерное моделирование внутреннего вращения вокруг В-N связи в молекуле аминоборана с применением расчетных методов Хартри-Фока, DFT и MP2 в рамках пакетов HyperChem [13] и ПРИРОДА [14]. При этом был использован широкий набор современных базисов, применяемых в квантовохимических расчетах энергетических и структурных параметров молекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование конформационных превращений аминоборана включало создание с помощью средств программного обеспечения HyperChem исходной молекулы (шахматный конформер), после чего ее геометрия оптимизировалась в рамках полуэмпирического приближения AM1 (HyperChem), а затем – и других методов (HyperChem и ПРИРОДА). Для расчета переходного состояния задавалось вращение вокруг связи В←N с шагом 10° и проводился соответствующий расчет в режиме сканирования. Форма, соответствующая вершине полученной энергетической кривой, рассчитывалась далее в режиме поиска седловой точки. Принадлежность стационарных точек ППЭ к минимумам подтверждалась отсутствием мнимых частот, а к переходным состояниям – наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане.

Установлено, что ППЭ молекулы аминоборана содержит минимум, отвечающий шахматной форме (А), и переходное состояние, соответствующее заслоненной конформации (В) (рис. 1 и 2, таблица).

Рис. 1. Конформации, отвечающие стационарным точкам на ППЭ аминоборана

Рис. 2. Зависимость энергии системы $BH_3 \leftarrow NH_3$ от торсионного угла τ (0 К, энергия шахматной формы принята за нуль)

Таблица
Значения барьера внутреннего вращения вокруг $B \leftarrow N$ связи в амминборане* и длина этой связи

Метод расчета/базис	$\Delta E_0^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta H_{298}^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^\ddagger$ ккал/моль	$-\Delta S_{298}^\ddagger$ кал/моль К	$r_{B \leftarrow N}, \text{\AA}^{***}$
HF/6-311++Gg2d2p	1.7	1.0	1.5	1.7	1.671
HF/aug-cc-PVDZ	1.7	1.3	1.8	1.7	1.683
HF/PVDZ	1.9	1.2	1.6	1.5	1.671
PBE/3 ζ	1.8	1.5	2.0	1.6	1.652
PBE/cc-PVQZ	1.7	1.4	1.9	1.6	1.648
PBE/6-311++G(3df,3pd)	1.6	1.3	1.8	1.6	1.649
PBE/aug-cc-PVQZ	1.7	1.4	1.9	1.7	1.649
RIMP2/ λ 2	1.8	1.5	2.0	1.6	1.645

*) Относительно формы А. **) В конформере А. ***) В конформере А.

Результаты расчета изолированной молекулы амминборана в настоящей работе свидетельствуют об относительной выгодности шахматной формы (табл.). Сравнение с экспериментальной величиной барьера вращения вокруг $B \leftarrow N$ связи и длиной этой связи $r_{B \leftarrow N}$ (2.0 ккал/моль и 1.6576 Å соответственно [11]) показывает, что метод Хартри-Фока заметно занижает величину барьера и повышает длину связи. Наилучшее совпадение с экспериментом по обоим параметрам получено в случае метода PBE/3 ζ . Следует также упомянуть об отрицательных значениях энтропийной составляющей ($\Delta S_{298}^\ddagger$), которые указывают на повышенную чувствительность переходного состояния к пространственным требованиям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют об оптимальных результатах расчета структурных и энергетических параметров молекулы амминборана в рамках приближения PBE/3 ζ (программный комплекс ПРИРОДА [14]).

2. Ниденцу К., Даусон Дж. Химия боразотных соединений. М.: Мир, 1968. 238 с.
3. Parvanov V.M., Schenter G.K., Hess N.J., Daemen N.L., Hartl M., Stowe A.C., Camaionia D.M., Autrey T. Materials for hydrogen storage: structure and dynamics of borane ammonia complex // Dalton Transactions. 2008. N 33. P. 4514-4522.
4. Xie S., Song Y., Liu Z. In situ high-pressure study of ammonia borane by Raman and IR spectroscopy // Canadian Journal of Chemistry. 2009. V. 87. N 9. P. 1235-1247.
5. Umeyama H., Matsuzaki T. The origin of the internal rotation barrier of borane compounds // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1979. V. 27. N 12. P. 3164-3166.
6. Fiorillo A.A., Cabraith J.M. A Valence bond description of coordinate covalent bonding // Journal of Physical Chemistry A. 2004. V. 108. N 23. P. 5126-5130.
7. Demaison J., Liévin J., Császár A.G., Gutle C. Equilibrium structure and torsional barrier of BH_3NH_3 // Journal of Physical Chemistry A. 2008. V. 112. N 19. P. 4477-4482.
8. Mo Y., Song L., Wu W., Zhang Q. Charge transfer in the electron donor-acceptor complex BH_3NH_3 // Journal of the American Chemical Society. 2004. V. 126. N 12. P. 3974-3982.
9. Su P., Li H. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions // Journal of Chemical Physics. 2009. V. 131. N 1. P. 014102-014112.
10. Parafiniuk M., Mitoraj M.P. On the origin of internal rotation in ammonia borane // Journal of Molecular Modeling. 2014. V. 20. N 6. P. 2272(1)-2272(9).
11. Thorne L.R., Suenram R.D., Lovas F.J. Microwave spectrum, torsional barrier, and structure of BH_3NH_3 // Journal of Chemical Physics. 1983. V. 78. N 1. P. 167-171.
12. Кузнецов В.В. Конформационные свойства этана и его аналогов в нанотрубках // Российский химический журнал. 2017. Т. 61. № 1. С. 37-47.
13. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>.
14. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. ПРИРОДА-04: квантовохимическое про-граммное обеспечение. Новые возможности для изучения молекулярных систем с применением параллельных вычислений // Известия РАН. Серия химическая. 2005. N 3. С. 804-810.