**АММИНОБОРАН В ФУЛЛЕРЕНЕ C₆₀: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ВОКРУГ СВЯЗИ В-N****AMINOBORANE IN FULLERENE C₆₀: COMPUTER SIMULATION OF INTERNAL
ROTATION AROUND B-N BOND****ШАКИРОВА Э.И.¹
КУЗНЕЦОВ В.В.^{1,2}****SHAKIROVA E.I.¹
KUZNETSOV V.V.^{1,2}**¹*Уфимский государственный
авиационный технический университет*¹*Ufa State Aviation Technical University*²*Уфимский государственный нефтяной
технический университет*²*Ufa State Petroleum Technological
University*¹*elya.wolf.sh@gmail.com*
²*kuzmaggy@mail.ru*¹*elya.wolf.sh@gmail.com*
²*kuzmaggy@mail.ru**doi: 10.18411/pivsn-23**idsp: pivsn-23***АННОТАЦИЯ**

В рамках расчетного приближения PBE/3 ζ дана оценка барьера внутреннего вращения вокруг координационной связи В $\leftarrow$ N в молекуле амминоборана; показано, что эта величина хорошо согласуется с данными эксперимента. В то же время отмеченный барьер для ВН₃ $\leftarrow$ НН₃ в полости фуллерена C₆₀ возрастает в 1.7-2.1 раза по сравнению со свободной молекулой.

Ключевые слова: амминоборан, конформер, компьютерное моделирование, квантовая химия, фуллерен, барьер внутреннего вращения.

ABSTRACT

In the frame of PBE/3 ζ approximation the estimation of the rotation barrier around coordinative B $\leftarrow$ N bond in aminoborane molecule has been done; it has been shown that this value is in good agreement with experimental results. At the same time this barrier for the ВН₃ $\leftarrow$ НН₃ in fullerene C₆₀ cavity increased 1.7-2.1 times in comparison with the free molecule.

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

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что амминоборан, Н₃В $\leftarrow$ НН₃, является ценным источником водорода [1, 2] и обладает этаноподобной структурой, которая в последние годы активно изучалась методами дифракции нейтронов [2] и колебательной спектроскопии [3]. Сама молекула амминборана, как известно, характеризуется заторможенным вращением; при этом минимуму на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) отвечает шахматный конформер, а переходному состоянию – заслоненная форма [4]. Согласно данным последней работы относительная стабильность шахматного конформера определяется в основном стерическим отталкиванием между связями В-Н и Н-Н. Потенциальный барьер перехода между шахматными конформерами по результатам микроволновых измерений составляет, в зависимости от изотопного состава молекулы, 2.047-2.008 ккал/моль [5].

В то же время исследование структурных и конформационных характеристик молекул, включенных в полость нанотрубок и фуллеренов приобретает особую актуальность. Хорошо известно, что в полость ряда фуллеренов, в частности, C_{60} , C_{66} , C_{70} и C_{78} , можно вводить молекулы различных соединений, например, нитриды металлов [6], благородные газы [7], воду [8] и метан [9]. Инкапсулирование активно влияет на электронное состояние и реакционную способность фуллеренов. В частности, присутствие внутри сферы фуллеренов одной или нескольких молекул воды оказывает влияние на теплопроводность [10] и электронные свойства соответствующих нанокластеров [11].

Фуллерены в свою очередь оказывают влияние на физико-химические характеристики инкапсулированных молекул: для этана в фуллерене C_{60} , например, характерно заметное возрастание потенциального барьера вращения вокруг С-С связи [12]. Амминоборан, как известно, является системой, изoeлектронной молекуле этана. Поэтому представляет интерес детальное изучение конформационного поведения такой структуры в нанобъектах, которые играют роль своеобразного растворителя с особыми свойствами. В частности, недавно было показано, что в случае амминоборана, инкапсулированного в нанотрубки, заслоненная форма становится минимумом на (ППЭ) [13]. Однако исследование конформационного поведения амминоборана в фуллеренах до настоящего времени не проводилось.

ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

В этой связи целью настоящей работы является компьютерное моделирование внутреннего вращения вокруг В←N связи в молекуле амминоборана в полости фуллерена C_{60} с применением расчетного DFT приближения PBE/3 ζ в рамках программного обеспечения ПРИРОДА [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование конформационных превращений амминоборана включало создание с помощью средств программного обеспечения HyperChem [15] исходной молекулы (шахматный конформер), после чего ее геометрия оптимизировалась в рамках полуэмпирического приближения AM1 (HyperChem), а затем – и PBE/3 ζ (ПРИРОДА). Для локализации переходного состояния задавалось вращение вокруг связи В←N с шагом 10^0 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 свободной молекулы амминоборана содержит минимум, отвечающий шахматной форме А, и переходное состояние, соответствующее заслоненной конформации В (рис.).

Рис. Конформации, отвечающие стационарным точкам на ППЭ амминоборана

Сравнение с экспериментальной величиной барьера вращения вокруг координационной В←N связи и длиной этой связи $r_{B\leftarrow N}$ (2.0 ккал/моль и 1.6576 Å соответственно [11]) показывает, что метод расчета PBE/3 ζ обеспечивает хорошее согласие с данными эксперимента (таблица).

Таблица

Термодинамические параметры внутреннего вращения вокруг $B \leftarrow N$ связи в амминоборане*, а также длина и порядок этой связи (метод PBE/3 ζ)

Молекула	$\Delta E_0^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta H_{298}^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^\ddagger$ ккал/моль	$-\Delta S_{298}^\ddagger$ кал/моль К	$r_{B \leftarrow N}, \text{\AA}^{**}$	$P_{B \leftarrow N}^{**}$
$H_3B \leftarrow NH_3$	1.8	1.5	2.0	1.6	1.652	0.65
$H_3B \leftarrow NH_3 @ C_{60}$	3.1	3.1	3.3	0.7	1.522	0.44

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

Результаты расчета кластера $H_3B \leftarrow NH_3 @ C_{60}$ также свидетельствуют об относительной выгодности шахматной формы амминоборана (табл.). Однако термодинамические параметры, характеризующие величину барьера внутреннего вращения последнего, заметно выше (в 1.7-2.1 раза) по сравнению со свободной молекулой. При этом наблюдается заметное уменьшение длины связи $B \leftarrow N$ в кластере и одновременное уменьшение ее порядка по Малликену. Это необычное обстоятельство (укорочение связи, наоборот, должно приводить к повышению ее порядка) характерно и для других молекул, инкапсулированных в фуллерены [12]. Помимо этого молекула амминоборана в полости фуллерена приобретает заметный отрицательный заряд (-0.746 для формы А и -0.721 для конформации В), что указывает на электронный обмен между молекулой-гостем и остовом фуллерена, характерный и для других исследованных нанокластеров [12, 13]. Следует также упомянуть об отрицательных значениях энтропийной составляющей ($\Delta S_{298}^\ddagger$), которые указывают на повышенную чувствительность переходного состояния к пространственным требованиям системы.

Действие фуллеренов на молекулу амминоборана в целом противоположно влиянию нанотрубок, описанному ранее в работе [13], где, наоборот, наблюдается заметное уменьшение барьера вращения вокруг связи $B \leftarrow N$ вплоть до очевидного преимущества заслоненной формы В.

Заключение

Результаты компьютерного моделирования в рамках DFT приближения PBE/3 ζ показывают, что силовое поле фуллерена заметно «сжимает» инкапсулированную молекулу, приводя к сокращению длины координационной связи $B \leftarrow N$, одновременному снижению ее порядка, появлению на молекуле-госте заметного отрицательного заряда и существенному повышению барьера внутреннего вращения вокруг этой связи. Полученные данные согласуются с ранее выявленными результатами для молекул этана [12] и дисилана [16] в фуллеренах и свидетельствуют о своеобразном влиянии наноструктур на конформационные свойства молекул в их полости.

1. Ниденцу К., Даусон Дж. Химия боразотных соединений. М.: Мир, 1968. 238 с.
2. 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.
3. 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.
4. 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).
5. 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.
6. Cerón M.R., Li F.-F., Echegoyen L.A. Endohedral fullerenes: the importance of electronic, size and shape complementarity between the carbon cages and the corresponding encapsulated clusters // Journal of Physical organic chemistry. 2014. V. 27. N 4. P. 258-264.

7. Nikolaienko T.Yu., Klyachko E.S. Formation of dimers of light noble atoms under encapsulation within fullerene's voids // *Nanoscale Research Letters* 2015. V. 10. N 185. P.1-9.
8. Kurotobi K., Murata Y. A single molecule of water encapsulated in fullerene C₆₀ // *Science*. 2011. V. 333. N 6042. P. 613-616.
9. Adisa O.O., Cox B.J., Hill J.M. Methane storage in spherical fullerenes // *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*. 2012. V. 3. P. 041002-1.
10. Gao Y., Xu B. Probing thermal conductivity of fullerene C₆₀ hosting a single water molecule // *Journal Physical Chemistry. C*. 2015. V. 119. N 35. P. 20466-20473.
11. Min K., Farimani A.B., Aluru N.R. Mechanically modulated electronic properties of water-filled fullerenes // *Material Research Society Communication*. 2015. V. 5. N 2. P. 305-310.
12. Кузнецов В.В. Конформационные свойства этана и его аналогов в нано-трубках // *Российский химический журнал*. 2017. Т. 61. № 1. С. 37-47.
13. Кузнецов В.В. Амминоборан в нанотрубках: предпочтительность засло-ненной конформации // *Журнал неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 8. С. 1036-1042.
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.
15. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>.
16. Кузнецов В.В., Бочкор С.А. Влияние химического состава фуллеренов на структурные особенности и конформационную предпочтительность ин-капсулированной молекулы дисилана // *Журнал неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 7. С. 874-879.