Бочкор С.А., Кузнецов В.В.

Трансформация молекулы диалана, Al_2H_4 , внутри нанотрубки (7,0)

Уфимский государственный нефтяной технический университет
 Уфимский государственный авиационный технический университет
 (Россия, Уфа)

doi:10.18411/spc-16-01-2018-06

idsp: 000001:spc-16-01-2018-06

Аннотация

В рамках расчетного DFT-приближения PBE/3 ζ показано, что молекула диалана в полости нанотрубки (7,0) претерпевает изомеризацию и превращается в новую форму, не существующую в свободном виде.

Ключевые слова: диалан, нанотрубка, изомеризация, компьютерное моделирование.

Abstract

Using DFT approximation PBE/3 ζ it has been shown that the molecule of dialane inside nanotube (7,0) undergoes isomerization into new form that cannot exist in the free state.

Keywords: dialane, nanotube, isomerization, computer simulation.

Известно, что силовое поле нанотрубок оказывает существенное влияние на структурные и конформационные характеристики инкапсулированных молекул. В частности, компьютерное моделирование строения этана в полости нанотрубок различной хиральности выявило нетривиальный эффект: инверсию относительной стабильности шахматной и заслоненной форм; последняя становилась главным минимумом на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) [1]. С другой стороны, молекула диалана, Al_2H_4 , впервые полученного в работе [2], является удобным модельным соединением для оценки взаимодействия двух планарных фрагментов со связью металл-металл в электрон-дефицитной системе. В этой связи целью настоящей работы является изучение влияния модельной нанотрубки (7,0) на структурные изменения инкапсулированной молекулы диалана, с помощью DFT-расчетного приближения PBE/3 ζ (программный комплекс ПРИРОДА [3]).

Расчеты в приближении DFT [2] показали, что минимуму на ППЭ свободной молекулы Al_2H_4 отвечает ортогональная форма А. Результаты расчетов в настоящей работе также свидетельствуют об относительной выгодности этого конформера; его геометрические параметры близки к полученным в работе [2] (рис. 1).

Рис. 1. Структурные параметры свободной молекулы Al_2H_4

Засчет вращения вокруг связи Al-Al форма А превращается в свой энантиомер через переходное состояние, отвечающее планарной конформации В. Торсионный угол H-Al-Al-H в формах А и В составляет 86.90 и 00 соответственно (рис. 2).

Рис. 2. Конформационные превращения свободной молекулы Al_2H_4

Предполагалось, что молекула Al_2H_4 (форма А) в полости нанотрубки (7,0) в ходе оптимизации геометрии данной системы будет оставаться неизменной либо поменяет свою конформацию подобно этану [1]. Однако после первоначального превращения в форму В последняя в ходе дальнейшей оптимизации геометрии системы превратилась в новую форму С, не известную для этой молекулы в свободном виде (рис. 3).

Рис. 3. Изомеризация молекулы диалана в эндокомплексе $\text{Al}_2\text{H}_4@(7,0)$

Гессиан данной формы не содержит мнимых частот. Таким образом, она является единственным минимумом на ППЭ эндокомплекса $\text{Al}_2\text{H}_4@(7,0)$. Однако изомер С, сам по себе, вне нанотрубки, является неустойчивой структурой и в ходе оптимизации геометрии необратимо превращается в форму D (рис. 4).

Рис. 4. Изомеризация конформера С вне нанотрубки

Гессиан асимметричного изомера D не содержит мнимых частот. Однако он не является главным минимумом на ППЭ молекул свободного диалана.

Относительные энергии молекулярных форм свободного диалана (PBE/3 ζ)

Форма	ΔE_0^0 ($\Delta E_0^{\ddagger}$) ккал/моль	ΔH_{298}^0 ($\Delta H_{298}^{\ddagger}$) ккал/моль	ΔG_{298}^0 ($\Delta G_{298}^{\ddagger}$) ккал/моль	ΔS_{298}^0 ($\Delta S_{298}^{\ddagger}$) кал/моль К	r_{Al-Al} , Å
A	0	0	0	0	2.604
B	(2.3)	(1.9)	(2.5)	(-1.9)	2.638
D	6.6	6.4	7.0	-2.0	2.386

Согласно данным таблицы последний принадлежит изомеру А. Форма В хоть и отвечает переходному состоянию (данные в скобках), однако отличается относительно невысоким энергетическим барьером. В то же время изомер D, хоть и является минимумом, характеризуется весьма высокими значениями относительной энергии и достаточно короткой длиной связи Al-Al (r_{Al-Al}).

Таким образом, изомеризация молекулы диалана в модельной нанотрубке из-за воздействия силового поля приводит к форме, энергетическая стабилизация которой возможна только внутри нанообъекта. Это явление свидетельствует о том, что процессы, происходящие с инкапсулированными молекулами, достаточно уникальны. Их изучение может привести к разработке теоретических основ создания наноматериалов с необычными ценными свойствами.

***

1. Кузнецов В.В. Конформационные свойства этана и его аналогов в нано-трубах // Российский химический журнал. 2017. Т. Т. 61. № 1. С.37-47.
2. Wang X., Andrews L., Tam S., DeRose M.E., Fajardo M.E. Infrared Spectra of Aluminum Hydrides in Solid Hydrogen: Al₂H₄ and Al₂H₆// Journal of the American Chemical Society. 2003. V. 125. № 30. P. 9218-9228.
3. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.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.

Бочкор С.А., Кузнецов В.В.

Конформационные превращения молекулы глиоксаля в нанотрубке (7,0)

*Уфимский государственный нефтяной технический университет
Уфимский государственный авиационный технический университет
(Россия, Уфа)*

doi:10.18411/spc-16-01-2018-07

idsp: 000001:spc-16-01-2018-07

Аннотация

В рамках расчетного DFT-приближения PBE/3 ζ показано, что конформационные превращения глиоксаля в полости нанотрубки (7,0) характеризуются заметным изменением структуры основного состояния по сравнению со свободной молекулой и более чем двукратным возрастанием потенциального барьера вращения.

Ключевые слова: глиоксаль, нанотрубка, конформационный анализ, компьютерное моделирование.

Abstract

Using DFT approximation PBE/3 ζ it has been shown that the conformational transformation of oxalic aldehyde inside nanotube (7,0) is characterized by appreciable change in structure in comparison with free molecule and more than two-fold growth of internal rotational barrier.

Keywords: oxalic aldehyde, nanotube, conformational analysis, computer simulation.

Глиоксаль – диальдегид щавелевой кислоты – является ценным соединением для материалов фармацевтики, текстильной, металлургической, нефтяной промышленности