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-трубках // 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 глиоксала 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 глиоксала 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

и строительства. Помимо этого, данное соединение является удобной моделью для анализа пространственного взаимодействия двух соседних карбонильных групп. Конформационный анализ глиоксаля показал, что наиболее стабильной является транс-форма А; барьер перехода в цис-форму В (переходное состояние С) составляет 6.8 ккал/моль. Конформер В является локальным минимумом и отличается от формы А на 5.86 ккал/моль [1]. С другой стороны, известно, что нанотрубки активно воздействуют на химически не связанные с ними соединения, помещенные во внутреннюю полость, заметно влияя на изменение структурных и конформационных свойств молекулы-гостя. В частности, компьютерное моделирование строения этана в полости нанотрубок различной хиральности выявило необычный эффект: инверсию относительной стабильности шахматной и заслоненной форм; последняя становилась главным минимумом на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) [2].

В силу всего сказанного целью настоящей работы является исследование влияния модельной нанотрубки (7,0) на структурные и конформационные свойства инкапсулированной молекулы глиоксаля с помощью DFT-расчетного приближения PBE/3 ζ (программный комплекс ПРИРОДА [3]).

Моделирование конформационных превращений глиоксаля проводилось за счет вращения вокруг связи С-С (сканирование торсионного угла Н-С-С-О). При этом форма А превращается в конформер В через переходное состояние, отвечающее ортогональной конформации С (рис. 1). Результаты расчетов в настоящей работе подтверждают относительную выгодность формы А; энергетические параметры соответствующих конформационных превращений близки к полученным в работе [1] (таблица).

Рис. 1. Конформационные превращения свободной молекулы глиоксаля

Торсионный угол Н-С-С-О в планарном конформере А равен нулю, а для конформации С составляет 75.60. Длина С-С связи в данной форме (1.538 Å) немного превышает соответствующее значение для конформера А.

Расчетные геометрические и электронные параметры формы А свободной молекулы глиоксаля представлены на рис. 2.

Рис. 2. Структурные параметры свободной молекулы $C_2H_2O_2$ (форма А)

В случае эндокомплекса $C_2H_2O_2@(7,0)$ конформер А также отвечает главному минимуму на поверхности потенциальной энергии. Однако его структурные параметры заметно меняются (рис. 3).

Рис. 3. Структурные параметры молекулы $C_2H_2O_2(A)$ в эндокомплексе

Укорачивается связь C-C, немного увеличивается длина C=O связи, заметно меняются порядки связей по Малликену и частичные заряды на атомах углерода и кислорода. В результате инкапсулированная молекула приобретает небольшой (0.0695) положительный заряд. Однако наиболее заметные различия касаются энергетического профиля конформационных превращений молекулы глиоксаля (табл.).

Относительные энергии молекулярных форм глиоксаля (PBE/3ζ)

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
$C_2H_2O_2$				
A	0	0	0	0
B	4.0	4.0	3.7	0.9
C	(5.1)	(4.8)	(5.5)	(-2.4)
$C_2H_2O_2@(7,0)$				
A	0	0	0	0
B	8.9	8.7	9.7	-3.5
C	(13.4)	(12.8)	(14.7)	(-6.2)

Согласно данным таблицы потенциальный барьер внутреннего вращения вокруг C-C связи ($\Delta G_{298}^\ddagger$) в эндокомплексе увеличивается в 2.67 раза. Примерно во столько же возрастает и относительная энергия локального минимума В. Полученные результаты дают основание полагать, что силовое поле нанотрубки дополнительно

стабилизирует транс-конформер А, вероятно, за счет изменения конфигурации молекулярных орбиталей из-за электронных взаимодействий с остовом нанотрубки.

***

1. Osamura Y., Schaefer H.F. Internal rotation barrier and transition state for glyoxal // Journal of Chemical Physics. 1981. V. 74. № 8. P. 4576-4580.
2. Кузнецов В.В. Конформационные свойства этана и его аналогов в нано-трубках // Российский химический журнал. 2017. Т. Т. 61. № 1. С.37-47.
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.

Ацетилен в фуллерене C₆₀: пример взаимодействия силового поля наноструктуры с тройной углерод-углеродной связью

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

doi:10.18411/spc-16-01-2018-08

idsp: 000001:spc-16-01-2018-08

Аннотация

В рамках расчетного DFT-приближения PBE/3 ζ на примере эндокомплекса ацетилена с фуллереном C₆₀, показано, что силовое поле нанобъекта меняет электронные и энергетические характеристики гостевой молекулы, в частности, понижает порядок тройной углерод-углеродной связи и сокращает ее длину.

Ключевые слова: ацетилен, фуллерен, порядок тройной связи, компьютерное моделирование.

Abstract

In the frame of computational DFT approximation PBE/3 ζ using endocomplex of acetylene with fullerene C₆₀ as an example it has been shown that the force field of nanoobject changes the electronic and structural parameters of guest molecule, in particular, decreases the order of triple carbon-carbon bond and cuts its length.

Keywords: acetylene, fullerene, order of triple bond, computer simulation.

Влияние силового поля фуллеренов на структурные и конформационные характеристики инкапсулированных молекул наглядно демонстрируется примером заметного возрастания барьера внутреннего вращения, а также сокращения длин всех связей молекулы этана в фуллерене C₆₀[1]. В этом отношении представляет значительный интерес исследование эндокомплексов фуллеренов с гостевыми молекулами, содержащими кратные связи. Целью настоящей работы является изучение влияния фуллерена C₆₀ на структурные изменения инкапсулированной молекулы ацетилена с помощью DFT-расчетного приближения PBE/3 ζ (программный комплекс ПРИРОДА [2]).

Полученные результаты свидетельствуют о заметных различиях в структурных и энергетических характеристиках молекул свободного (рис. 1) и заключенного в полость фуллерена (рис. 2) ацетилена.

Как и в других случаях [1] силовое поле фуллерена «сжимает» инкапсулированную молекулу, приводя к заметному сокращению длин связей. Помимо этого, существенно уменьшается порядок тройной связи по Малликену и значения отрицательных зарядов на атомах углерода. Положительный заряд на водородных атомах, наоборот, возрастает. В результате молекула ацетилена в полости фуллерена