

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФУЛЛЕРЕНОВ НА СТРОЕНИЕ И БАРЬЕР ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ИНКАПСУЛИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЫ АММИНОБОРАНА

© 2019 г. Э. И. Шакирова^a, В. В. Кузнецов^{a, b, *}

^a Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. К. Маркса 12, Уфа, 450008 Россия
*e-mail: kuzmaggy@mail.ru

^b Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Поступило в Редакцию 18 апреля 2019 г.

После доработки 18 апреля 2019 г.

Принято к печати 22 апреля 2019 г.

Исследование строения и конформационных свойств молекулы амминоборана в полости фуллеренов C_{60} , $C_{12}B_{24}N_{24}$, $B_{36}N_{24}$, C_{70} , $B_{41}N_{29}$, C_{80} , $C_{14}B_{33}N_{33}$ и $B_{47}N_{33}$ с помощью DFT-метода PBE/3 ζ показало, что преимущественной конформацией инкапсулированной молекулы является шахматная форма. Молекула-гость несет заметный отрицательный заряд и по сравнению со свободным амминобораном содержит укороченную координационную связь B←N, барьер внутреннего вращения вокруг которой зависит от состава оболочки фуллерена: уменьшение числа углеродных атомов за счет внедрения боразотных фрагментов почти во всех случаях приводит к заметному понижению значения ΔG_{298}^\ddagger . При этом минимальная величина барьера активации, сниженная в 1.3–1.8 раза по сравнению с рассчитанной для свободной молекулы, наблюдается для кластеров с боразотуглеродными звеньями в оболочке фуллерена.

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

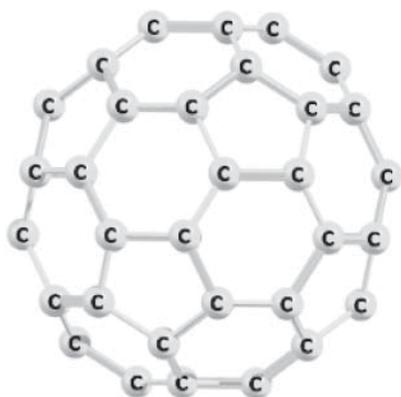
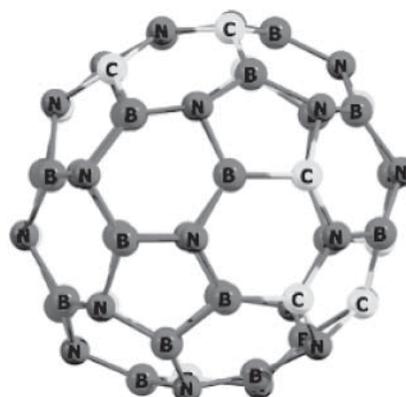
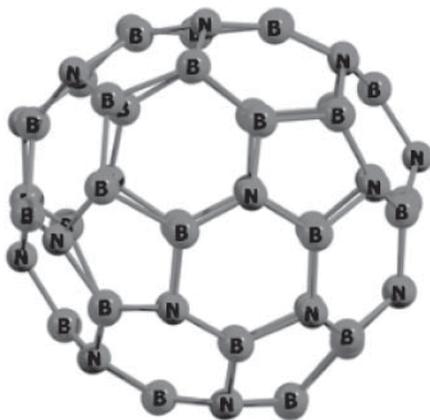
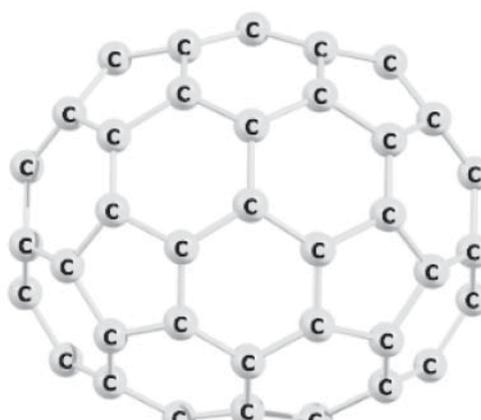
DOI: 10.1134/S0044460X19110118

Амминоборан, $H_3B\leftarrow NH_3$, первые попытки синтеза которого были предприняты почти сто лет назад, остается одним из важных объектов исследования координационной химии [1]. Он широко используется в реакциях каталитического N-формилирования аминов [2, 3], синтезе N-замещенных амминоборанов [1, 4], является хорошей присадкой к жидкому ракетному топливу [5], а также ценным источником водорода [6, 7]. Последнее направление, связанное с поиском удобных твердотельных накопителей водорода, приобрело в настоящее время особую актуальность [8]. Установлено, что амминоборан в комплексе с пористыми нанокompозитными углеродными материалами способен генерировать водород при относительно низких температурах с подавлением попутного образования аммиака и боразина [9, 10]. Оцениваются возможности нано-

катализаторов для исчерпывающей дегидрогенизации амминоборана [11]. Показано, что кластеры амминоборана с полипиррольными нанотрубками обладают повышенной способностью к дегидрогенизации молекулы-гостя в результате комбинированного каталитического действия самой наноструктуры и атомов азота в ее оболочке [12]. Необходимо отметить, что присутствие боразотных фрагментов заметно меняет свойства наноструктуры [13]; большой интерес представляют и фуллерены, образованные неуглеродными атомами [14]. Исследование эндокомплексов $H_3B\leftarrow NH_3$ с такими наночастицами является одним из приоритетных направлений современной нанохимии.

С другой стороны, наноструктуры оказывают большое влияние на строение инкапсулированных молекул. В частности, недавно было показа-

Схема 1.

 C_{60} , $d = 7.1 \text{ \AA}$  $C_{12}B_{24}N_{24}$, $d = 7.2 \text{ \AA}$  $B_{36}N_{24}$, $d = 7.7 \text{ \AA}$  C_{70} , $d = 7.1\text{--}7.9 \text{ \AA}$

но, что этан в полости нанотрубок существует в заслоненной конформации, отвечающей минимуму потенциальной энергии, а для его молекул в фуллерене C_{60} , наоборот, характерна ожидаемая шахматная форма и заметное возрастание потенциального барьера вращения вокруг С–С связи [15]. Амминоборан также обладает этаноподобной структурой: минимуму потенциальной энергии его молекул отвечает шахматная конформация [16–19]. Однако для кластеров $BH_3 \leftarrow NH_3$ в нанотрубках небольшого диаметра доминирует заслоненная форма [20]. В то же время данные о строении и свойствах амминоборана в фуллеренах до настоящего времени неизвестны.

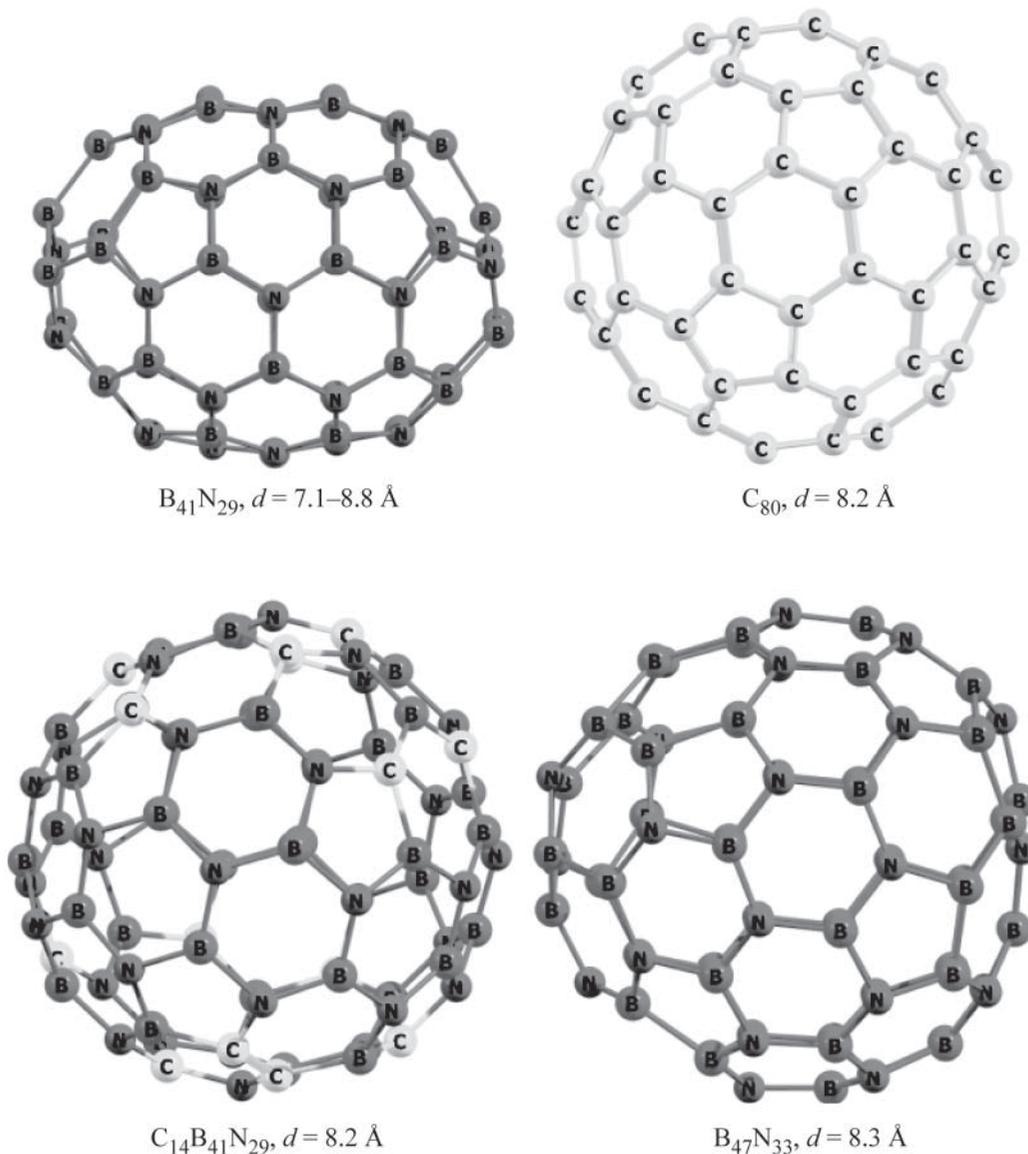
В силу всего сказанного целью настоящей работы является оценка влияния химического состава фуллеренов C_{60} , $C_{12}B_{24}N_{24}$, $B_{36}N_{24}$, C_{70} , $B_{41}N_{29}$, C_{80} , $C_{14}B_{33}N_{33}$ и $B_{47}N_{33}$ (схемы 1, 2) на строение

и конформационные свойства инкапсулированной молекулы амминоборана с помощью DFT-приближения PBE/3 ζ в рамках программного комплекса ПРИРОДА [21, 22].

Выбор расчетного приближения основан на хорошей воспроизводимости методом PBE структурных характеристик нанотрубок и фуллеренов [23–26]. Базисный набор тройного валентного расщепления 3 ζ [22] является полноэлектронным нерелятивистским атомным базисом гауссового типа, содержащим ускоряющую часть и поляризационные функции.

Данные расчета свободной молекулы амминоборана, выполненные нами ранее [27], а также в настоящей работе, подтверждают предпочтительность шахматной формы (схема 3). Расчетная длина координационной связи В←N и значение

Схема 2.

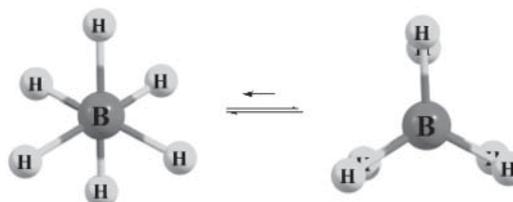


потенциального барьера внутреннего вращения (r_{B-N} и ΔG_{298}^\ddagger , см. таблицу) находятся в хорошем соответствии с данными эксперимента (1.6576 Å и 2.047–2.008 ккал/моль соответственно [28]). Атомы бора и азота несут частичные отрицательные заряды (q_B и q_N , см. таблицу).

Общей характеристикой всех исследованных нанокластеров является принадлежность шахматной формы амминоборана к минимуму, а также приобретение инкапсулированной молекулой отрицательного заряда, хотя в целом система амминоборан@фуллерен остается электри-

чески нейтральной. Данный факт наблюдается для всех ранее изученных инкапсулированных соединений [15, 20] и свидетельствует о переносе заряда с оболочки фуллерена на молекулу

Схема 3.



Энергетические и структурные параметры молекулы $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3$ по результатам расчета PBE/3 ζ

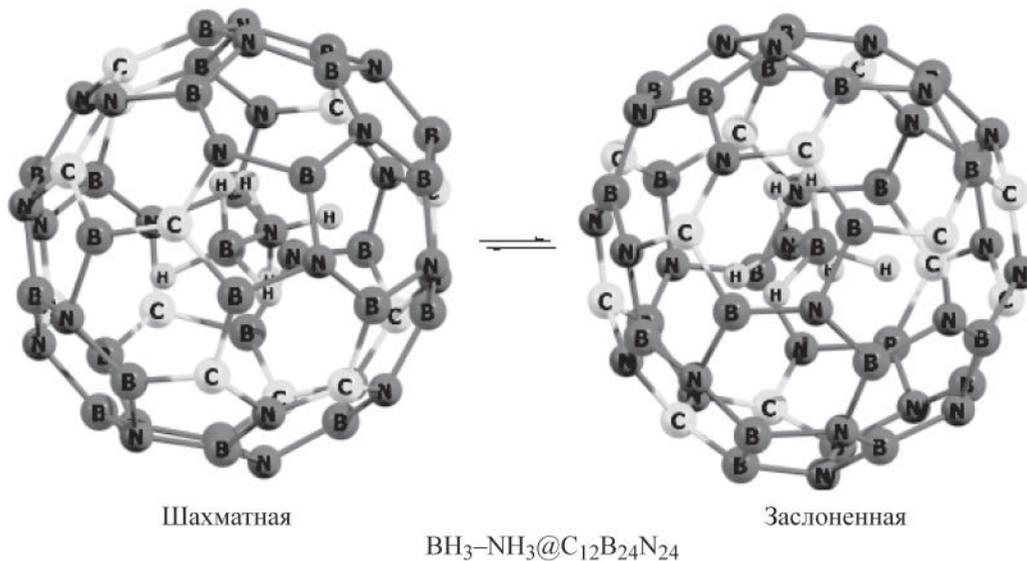
Форма	$-E_0$, Хартри ^a	ΔE_0^{\ddagger} , Хартри	$\Delta H_{298}^{\ddagger}$, ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\ddagger}$, ккал/моль	$-\Delta S_{298}^{\ddagger}$, ккал/(моль·К)	$r_{\text{B}\leftarrow\text{N}}$, Å	$P_{\text{B}\leftarrow\text{N}}$	q_{N}	q_{B}	$q(\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3)$
$\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3$										
Шахматная	83.05312	0.00	0.00	0.00	0.00	1.652	0.65	-0.54	-0.17	0
Заслоненная	83.05018	1.85	1.55	2.03	1.62	1.679	0.62	-0.53	-0.19	0
$\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{60}$										
Шахматная	2366.875319	0.00	0.00	0.00	0.00	1.522	0.43	-0.35	0.77	-0.7071
Заслоненная	2366.871250	2.55	2.04	4.36	7.78	1.533	0.71	-0.33	0.60	-0.7182
$\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{12}B_{24}N_{24}$										
Шахматная	2450.037737	0.00	0.00	0.00	0.00	1.544	0.54	-0.12	1.42	-0.7909
Заслоненная	2450.035183	1.60	1.40	1.51	0.38	1.551	0.57	-0.10	1.37	-0.7232
$\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@B_{36}N_{24}$										
Шахматная	2291.398977	0.00	0.00	0.00	0.00	1.558	0.48	-0.25	0.94	-0.2191
Заслоненная	2291.395738	2.03	1.72	2.29	1.94	1.573	0.53	-0.23	0.94	-0.1835
$\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{70}$										
Шахматная	2747.694111	0.00	0.00	0.00	0.00	1.595	0.62	-0.41	0.64	-0.8977
Заслоненная	2747.691367	1.72	1.34	2.05	2.38	1.608	0.72	-0.39	0.57	-0.8992
$\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@B_{41}N_{29}$										
Шахматная	2689.626288	0.00	0.00	0.00	0.00	1.610	0.72	-0.35	0.64	-0.1051
Заслоненная	2689.623941	1.47	1.12	1.81	2.32	1.629	0.73	-0.36	0.77	-0.0808
$\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{80}$										
Шахматная	3128.402347	0.00	0.00	0.00	0.00	1.601	0.58	-0.52	0.33	-0.6377
Заслоненная	3128.399412	1.83	1.57	1.76	0.65	1.619	0.65	-0.46	0.21	-0.6332
$\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{14}B_{33}N_{33}$										
Шахматная	3242.976809	0.00	0.00	0.00	0.00	1.605	0.57	-0.35	0.68	-0.1060
Заслоненная	3242.975005	1.13	0.84	1.14	1.01	1.623	0.60	-0.35	0.80	-0.1035
$\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@B_{47}N_{33}$										
Шахматная	3057.783161	0.00	0.00	0.00	0.00	1.618	0.64	-0.44	0.32	-0.0630
Заслоненная	3057.780848	1.45	1.16	1.60	1.48	1.630	0.63	-0.42	0.35	-0.0667

^a С учетом ZPE.

в ее полости. Максимальный заряд на молекуле-госте $q(\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3)$ был найден для эндокомплекса $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{70}$; в то же время появление атомов бора и азота в оболочке фуллерена, за исключением кластера $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{12}B_{24}N_{24}$, заметно снижает его. Во всех случаях заряд на атоме бора

меняется с отрицательного на положительный. Помимо этого, силовое поле фуллерена сжимает инкапсулированную молекулу: для всех кластеров наблюдается заметное укорочение связи $\text{B}\leftarrow\text{N}$ в обеих формах аминоборана и сближение водородных атомов в заслоненной конформации, осо-

Схема 4.



бенно заметное для первых трех наноаддуктов (от 2.38 Å в случае свободного $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3$ до 2.21 Å для $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{60}$). Несмотря на это, порядок связи B–N по Малликену ($P_{\text{B}\leftarrow\text{N}}$) для шахматных конформеров первых трех аддуктов заметно уменьшается по сравнению со свободной молекулой, указывая на существенную перестройку электронного строения молекулы-гостя. Еще одной общей характеристикой исследованных систем являются отрицательные значения энтропии активации ΔS_{298}^\ddagger , свидетельствующие о повышенной чувствительности переходного состояния (заслоненной формы) к пространственным требованиям (см. таблицу).

Наиболее заметно химический состав фуллеренов влияет на величину барьера вращения вокруг связи B→N. В ряду нанокластеров с 60 атомами в оболочке, для которых минимальное расстояние инкапсулированной молекулы от стенок фуллерена составляет от 2.21 (C_{60}) до 2.01 Å ($B_{36}N_{24}$), величина свободной энергии активации (ΔG_{298}^\ddagger) при переходе от чисто углеродной наносистемы к кластеру с боразотуглеродными звеньями заметно снижается, а далее для боразотного аналога вновь возрастает. При этом для кластера $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{60}$ она ожидаемо превышает значение ΔG_{298}^\ddagger свободной молекулы аминоборана; подобное явление характерно и для этана [15]. Однако для эндоаддукта $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{12}\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ наблюдается почти

трехкратное снижение высоты барьера (схема 4), причем последний становится в 1.3 раза меньше, чем в свободной молекуле аминоборана (см. таблицу).

Поскольку фуллерены C_{60} и $C_{12}\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ обладают сравнимым диаметром, налицо влияние химического состава оболочки на энергетические характеристики молекулы-гостя. С другой стороны, переход к кластеру $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@B_{36}N_{24}$ с более значительным диаметром фуллерена приводит к возрастанию активационного барьера, который, однако, остается весьма близким к рассчитанному для свободной молекулы аминоборана. Отмеченная зависимость не связана напрямую с изменением длины B–N связи и ее порядка: уменьшение величины ΔG_{298}^\ddagger может сопровождаться как возрастанием, так и уменьшением значений $r_{\text{B}\leftarrow\text{N}}$ и $P_{\text{B}\leftarrow\text{N}}$.

Аналогичные изменения характерны и для других кластеров. Минимальное значение ΔG_{298}^\ddagger , в 1.78 раза меньшее по сравнению со свободной молекулой аминоборана, наблюдается в случае CBN-аддукта $\text{BH}_3\leftarrow\text{NH}_3@C_{14}\text{B}_{33}\text{N}_{33}$, несмотря на практически одинаковые диаметры фуллеренов с 80 атомами в оболочке. Таким образом, наличие в остоле наноструктуры атомов углерода, бора и азота максимально понижает значение внутреннего барьера вращения; при этом для соответствующих фуллеренов с 60 и 80 атомами в оболочке

наблюдается максимальное разделение зарядов на атомах бора и азота (q_B и q_N , см. таблицу).

Все сказанное свидетельствует о том, что строение и барьер вращения вокруг координационной связи В←N молекулы аминоборана в полости фуллеренов определяются группой внешних факторов. При этом, как показывают результаты настоящей работы, доминирующее влияние оказывают не стерические эффекты, а процессы, связанные с электронным обменом между оболочкой наноструктуры и молекулой-гостем, степень которого прямо зависит от химического состава фуллеренов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование конформационных превращений молекулы аминоборана в фуллеренах включало в качестве первоначального этапа расчет обеих форм аминоборана, шахматной и заслоненной, в рамках полуэмпирического приближения AM1 (программное обеспечение HyperChem [29]), после чего полученную структуру оптимизировали с помощью РВЕ/3 ζ (ПРИРОДА). Далее шахматный конформер через буфер обмена помещали во внутреннюю полость фуллерена, и в рамках метода РВЕ/3 ζ осуществляли оптимизацию геометрии и минимизацию энергии всей системы. Переходное состояние находили путем расчета двумерного среза поверхности потенциальной энергии в режиме сканирования значения торсионного угла НВNH (РВЕ/3 ζ). Форма, соответствующая вершине полученной энергетической кривой, оценивалась далее в режиме поиска седловой точки. Принадлежность стационарных точек поверхности потенциальной энергии к минимумам подтверждалась отсутствием мнимых частот, а к переходным состояниям – наличием одной мнимой частоты в соответствующем гессиане.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 16.1969.2017/4.6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li H., Yang Q., Chen X., Sheldon G. S. // J. Organomet. Chem. 2014. Vol. 751. P. 60. doi 10.1016/j.jorganchem.2013.08.044
2. Zhang B., Du G., Hang W., Wang S., Xi C. // Eur. J. Org. Chem. 2018. Vol. 2018. N 14. P. 1739. doi 10.1002/ejoc.201800320
3. Zhao T.-X., Zhai G.-W., Liang J., Li P., Hu X.-B., Wu Y.-T. // Chem. Commun. 2017. Vol. 53. N 57. P. 8046. doi 10.1039/C7CC03860G
4. Potter R.G., Camaioni D.M., Vasiliu M., Dixon D.A. // J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 49. N 22. P. 10512. doi 10.1021/ic101481c
5. Pfeil M.A., Son S.F., Anderson W.E. // J. Propul. Power 2014. Vol. 30. N 2. P.290. doi 10.2514/1.B34950
6. Demirci U.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. N 15. P. 9978. doi 10.1016/j.ijhydene.2017.01.154
7. Akbayrak S., Özkar S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43. N 40. P. 18592. doi 10.1016/j.ijhydene.2018.02.190
8. Diaz L.B., Hanlon J.M., Bielewski M., Milewska A., Gregory D.H. // Energy Technol. 2018. Vol. 6. P. 583. doi 10.1002/ente.201700651
9. Li L., Yao X., Sun C., Du A., Cheng L., Zhu Z., Yu C., Zou J., Smith S.C., Wang P., Cheng H.-M., Frost R.L., Lu G.Q.M. // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. N 2. P. 265. doi 10.1002/adfm.200801111
10. Wahab M.A., Zhao H., Yao X.D. // Front. Chem. Sci. Eng. 2012. Vol. 6. N 1. P. 27. doi 10.1007/s11705-011-1171-3
11. Lu Z.-H., Yao Q., Zhang Z., Yang Y., Chen X. // J. Nanomat. 2014. ID 729029. doi 10.1155/2014/729029
12. Zhang L., Xia G., Ge Y., Wang C., Guo Z., Li X., Yu X. // J. Mater. Chem. (A). 2015. Vol. 3. N 41. P. 20494. doi 10.1039/c5ta05540g
13. Rimola A., Sodupe M. // Inorganics. 2014. Vol. 2. P. 334. doi 10.3390/inorganics2020334
14. Tenne R., Enyashin A.N. // Inorganics. 2014. Vol. 2. P. 649. doi 10.3390/inorganics2040649
15. Кузнецов В.В. // Рос. хим. ж. 2017. Т. 61. № 1. С. 37; Kuznetsov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 6. P. 1271. doi 10.1134/S1070363219060239
16. Parvanov V.M., Schenter G.K., Hess N.J., Daemen L.L., Hartl M., Stowe A.C., Camaioni D.M., Autrey T. //

- Dalton Trans. 2008. N 33. P. 4514. doi 10.1039/B718138H
17. Xie S., Song Y., Liu Z. // Can. J. Chem. 2009. Vol. 87. N 9. P. 1235. doi 10.1139/V09-114
18. Su P., Li H. // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 131. N 1. P. 014102. doi 10.1063/1.3159673
19. Parafiniuk M., Mitoraj M.P. // J. Mol. Model. 2014. Vol. 20. N 6. P. 2272. doi 10.1007/s00894-014-2272-y
20. Кузнецов В.В. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 8. С. 1036; Kuznetsov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 8. P. 1069. doi 10.1134/S0036023618080120
21. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804; Laikov D.N., Ustyniuk Yu.A. // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. N 3. P. 820. doi 10.1007/s11172-005-0329-x
22. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281. N 1–3. P. 151. doi 10.1016/S0009-2614(97)01206-2
23. Sabirov D. Sh. // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 19430. doi 10.1039/C3RA42498G
24. Avramov P.V., Kudin K.N., Scuseria G.E. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 370. N 5–6. P. 597. doi 10.1016/S0009-2614(03)00113-1
25. Pankratyev E.Yu., Khatymov R.V., Sabirov D.Sh., Yuldashev A.V. // Physica (E). 2018. Vol. 101. P. 265. doi 10.1016/j.physe.2018.04.004
26. Sabirov D.Sh. // J. Phys. Chem. (C). 2013. Vol. 117. N 18. P. 9148. doi 10.1021/jp401944x
27. Шакирова Э.И., Кузнецов В.В. // Проблемы и вопросы современной науки. 2018. № 1. Ч. 2. С. 13. doi 10.18411/pivsn-22
28. Thorne L.R., Suenram R.D., Lovas F.J. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 78. N 1. P. 167. doi 10.1063/1.444528
29. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>

Effect of Chemical Composition of Fullerenes on Structure and Internal Rotation Barrier of Encapsulated Amminoborane Molecule

E. I. Shakirova^a and V. V. Kuznetsov^{a, b, *}

^a Ufa State Aviation Technical University, ul. K. Marksa 12, Ufa, 450008 Russia

*e-mail: kuzmaggy@mail.ru

^b Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

Received April 18, 2019; revised April 18, 2019; accepted April 22, 2019

The study of structure and conformational properties of the amminoborane molecule in the cavity of C₆₀, C₁₂B₂₄N₂₄, B₃₆N₂₄, C₇₀, B₄₁N₂₉, C₈₀, C₁₄B₃₃N₃₃ and B₄₇N₃₃ fullerenes using the PBE/3ζ DFT method showed that the staggered form is the predominant conformation. The *guest* molecule has a noticeable negative charge and, in comparison with free amminoborane, contains a shortened coordination bond B←N, the barrier of internal rotation around which depends on the composition of the fullerene shell: a decrease in the number of carbon atoms due to the introduction of boron-nitrogen fragments in almost all cases leads to a noticeable lowering the value of ΔG_{298}^\ddagger . In this case, the minimum value of the activation barrier, reduced by 1.3–1.8 times compared with that calculated for a free molecule, is observed for clusters with boron-nitrogen-carbon units in the fullerene shell.

Keywords: amminoborane, fullerene, computer simulation, conformer, internal rotation barrier