

ВЛИЯНИЕ НАНОТРУБОК НА ОТНОСИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ОРТОГОНАЛЬНОЙ ФОРМЫ ДИАЛАНА

© 2019 г. В. В. Лазарев^a, В. В. Кузнецов^{a,b,*}

^a Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. К. Маркса 12, Уфа, 450000 Россия

*e-mail: kuzmaggy@mail.ru

^b Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

Поступило в Редакцию 21 марта 2019 г.

После доработки 21 марта 2019 г.

Принято к печати 7 апреля 2019 г.

Методом DFT в приближении PBE/3 ζ изучены конформационные превращения ортогональной и планарной форм молекулы диалана Al_2H_4 в модельных однослойных углеродных нанотрубках. Показано, что влияние силового поля наносистемы на инкапсулированную молекулу приводит в большинстве случаев к сокращению длин связей Al–Al и Al–H, уменьшению валентных углов, определенному изменению частичных зарядов и порядков связей и, как следствие, к инверсии относительной стабильности ортогональной и планарной форм, а также к формированию высокого отрицательного заряда на молекуле Al_2H_4 в полости нанотрубок. Сделан вывод об определяющем влиянии энергии молекулярных орбиталей в кластере диалан@нанотрубка на стабилизацию планарной конформации.

Ключевые слова: диалан, конформер, нанотрубка, компьютерное моделирование, переходное состояние

DOI: 10.1134/S0044460X19090117

Известно, что замещенные производные диалана $\text{R}_2\text{Al}-\text{AlR}_2$ являются высокореакционноспособными реагентами, используемыми в синтезе алюминийорганических соединений [1, 2], которые находят широкое применение в органическом синтезе. С другой стороны, благодаря ортогональной форме молекулы [3] диалан является удобным модельным соединением для оценки взаимодействия двух планарных фрагментов со связью металл–металл в электронодефицитной системе в ходе их относительного внутреннего вращения.

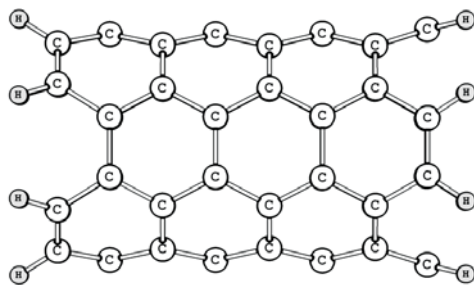
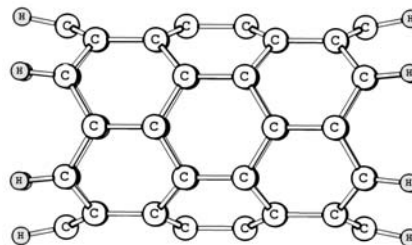
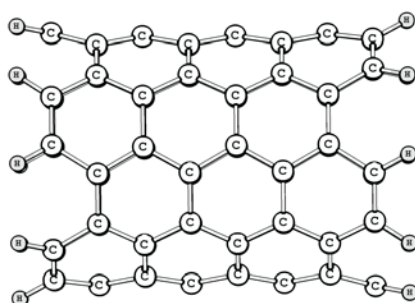
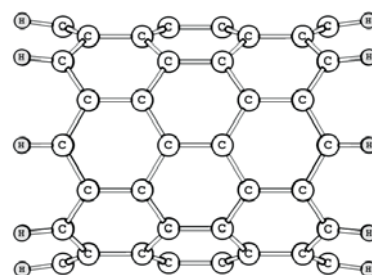
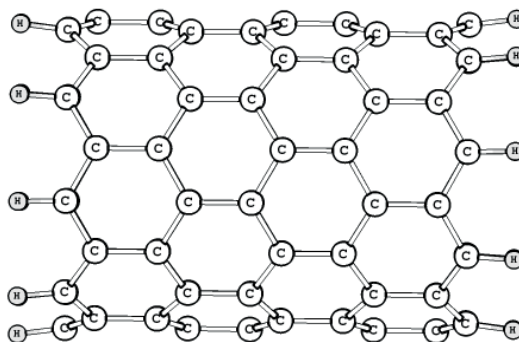
Известно, что нанотрубки изменяют структурные и конформационные характеристики молекул, заключенных в их полость, в частности этана [4–6], гидразина [7], оксидорана [8]. В этой связи целью настоящей работы является оценка относительной стабильности планарной и ортогональной форм молекулы Al_2H_4 в открытых однослойных углеродных нанотрубках 1–5 (схема 1) с помощью DFT метода PBE/3 ζ в рамках программного обеспечения ПРИРОДА [9].

Базисный набор тройного валентного расщепления 3 ζ является полноэлектронным нерелятивистским атомным базисом гауссова типа, содержащим ускоряющую *aux*-часть и поляризационные функции [10, 11]. Известно также, что метод PBE хорошо воспроизводит структурные характеристики нанотрубок и фуллеренов [12–15]. С целью получения дополнительной информации об орбитальных характеристиках одного из исследуемых кластеров было также использовано приближение PBE/cc-pVDZ (программный комплекс TeraChem ver.1.93p [16]).

Ранее, согласно квантовохимической оценке относительной стабильности различных молекулярных форм диалана в рамках *ab initio* приближений, наиболее стабильной была признана солеподобная структура $\text{Al}^+[\text{AlH}_4]^-$ (А, схема 2) [17].

В то же время данные эксперимента свидетельствуют о реальном присутствии ортогональной формы Б с симметрией D_{2d} [3]. Она менее стабиль-

Схема 1.

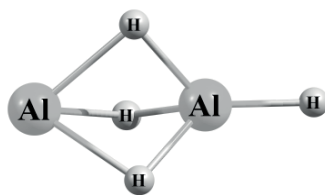
1: $C_{64}H_{16}$ (4,4); l 12.3 Å, d 5.5 Å2: $C_{48}H_{12}$ (6,0); l 17.1 Å, d 4.9 Å3: $C_{80}H_{20}$ (5,5); l 17.4 Å, d 6.8 Å4: $C_{64}H_{16}$ (8,0); l 17.1 Å, d 6.3 Å5: $C_{90}H_{18}$ (9,0); l 18.5 Å, d 7.0 Å

на, чем структура **A**, однако является локальным минимумом на поверхности потенциальной энергии диалана, что подтверждается результатами расчетов в настоящей работе (рис. 1). Поскольку основная цель работы связана с оценкой барьера вращения вокруг связи Al–Al, именно форма **Б**, а не жесткая структура **A**, является главным объектом исследования. За счет вращения вокруг связи Al–Al форма **Б** превращается в энантиомер через переходное состояние, отвечающее планарной конформации **В** (схема 3). Торсионный угол

НAlAlН в формах **Б** и **В** составляет 86.9 и 0° соответственно (см. таблицу).

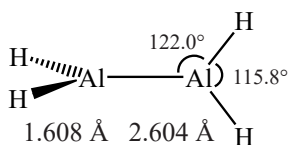
В случае кластеров $Al_2H_4@1$ и $Al_2H_4@2$ рассматриваемые нанотрубки обладают разной геометрией [(4,4) и (6,0)], но сравнимыми диаметром и длиной. В этих условиях зафиксировать молекулу диалана как независимый субстрат в нанополости не удалось. В ходе оптимизации геометрии кластера $Al_2H_4@1$ происходит разрыв связи Al–Al (схема 4).

Схема 2.



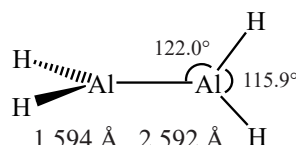
0.0 ккал/моль

А

PBE/3 ζ 

13.5 ккал/моль

B3LYP/6-311++G(d,p) [3]



9.4 ккал/моль

Схема 3.

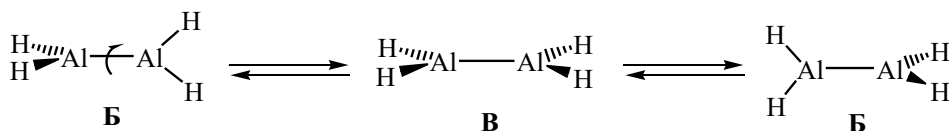
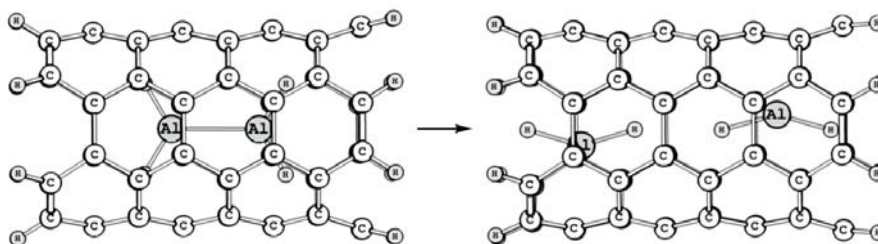


Схема 4.

 $\text{Al}_2\text{H}_4@1$

В кластере $\text{Al}_2\text{H}_4@2$ молекула диалана реагирует с углеродным остовом наносистемы с образованием аддукта со связью Al–C. Следовательно, и здесь молекула-гость не является самостоятельным субстратом. Увеличение диаметра нанотрубки исключает возможность таких превращений. В результате образуются эндокластеры $\text{Al}_2\text{H}_4@3$, $\text{Al}_2\text{H}_4@4$ и $\text{Al}_2\text{H}_4@5$ с химически несвязанной молекулой диалана. Ее геометрические и энергетические параметры определяются конкретной наносистемой. В то же время, общим свойством данных кластеров является инверсия относительной стабильности ортогональной и планарной форм:

последняя становится минимумом на поверхности потенциальной энергии. Помимо этого, в большинстве случаев наблюдается сокращение длин связей Al–Al и Al–H, а также уменьшение валентного угла HAlH; при этом молекула Al_2H_4 приобретает заметный отрицательный заряд, хотя в целом система нанотрубка–диалан остается электрически нейтральной. Появление заряда на молекуле-госте характерно для всех исследованных ранее инкапсулированных соединений [4–8] и свидетельствует о его переносе со стенок нанотрубки на молекулу в ее полости.

Энергетические и структурные параметры молекулы диалана по результатам расчета PBE/3 ζ

Форма	$-E_0^a$, Хартри	$\Delta E_0^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta H_{298}^\ddagger$, ккал/моль	$\Delta G_{298}^\ddagger$, ккал/моль	$-\Delta S_{298}^\ddagger$, кал/(моль·К)	$r(\text{Al}-\text{Al})$, Å	Угол HAlH, град	$P(\text{Al}-\text{Al})$	Заряд
Al_2H_4									
Б	486.921343	0	0	0	0	2.604	115.8	0.91	0
В	486.918350	2.3	1.9	2.5	1.9	2.638	115.8	0.90	0
$\text{Al}_2\text{H}_4@3$									
В	4305.609363	0	0	0	0	2.600	105.5, 106.5	0.88	-1.1536
Б	4305.606498	1.8	1.6	2.3	2.2	2.586	105.2, 103.9	0.92	-1.1878
$\text{Al}_2\text{H}_4@4$									
В	2932.447410	0	0	0	0	2.577	104.0	0.86	-1.1296
Б	2932.440693	4.2	3.8	4.5	2.3	2.573	101.4	0.91	-1.1591
$\text{Al}_2\text{H}_4@5$									
В	3923.634049	0	0	0	0	2.611	109.5, 110.4	0.97	-0.9438
Б	3923.631784	1.4	1.0	2.4	4.7	2.597	108.9, 108.0	1.01	-1.0044

^a С учетом ZPE.

В кластере $\text{Al}_2\text{H}_4@3$ с геометрией нанотрубки (5,5) минимальное расстояние водородных атомов диалана от остова нанообъекта составляет 2.38 Å. Перед началом расчета молекула диалана (конформер **Б**) была помещена в полость нанотрубки. Однако в результате оптимизации геометрии она самопроизвольно перешла в планарную форму **В**. Последняя в данном случае отвечает минимуму на поверхности потенциальной энергии: ее гес-

сиан не содержит мнимых частот. Конформация **Б** является переходным состоянием: соответствующий гессиан содержит одну мнимую частоту. Энергетический профиль конформационного перехода $\text{В} \leftrightarrow \text{Б} \leftrightarrow \text{В}$ изображен на рис. 2.

Различия в энергии между формами **В** и **Б** в кластере $\text{Al}_2\text{H}_4@3$ (схема 5) с учетом инверсии относительной стабильности близки к рассчитанным для свободной молекулы диалана (см. таблицу),

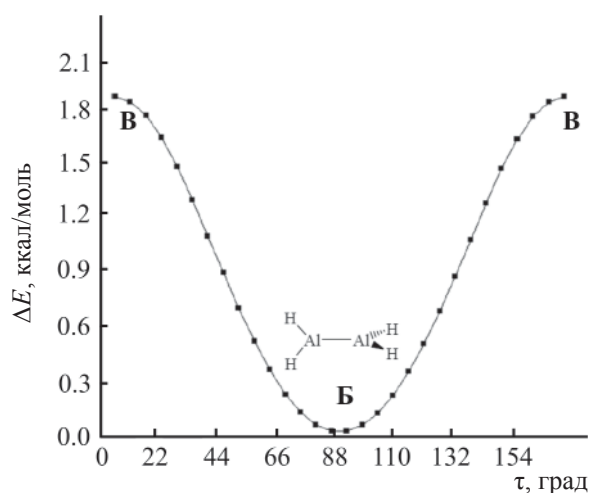


Рис. 1. Зависимость относительной энергии диалана от величины торсионного угла $\tau(\text{HAlAlH})$ при 0 К. Относительная энергия формы **Б** принята за нуль.

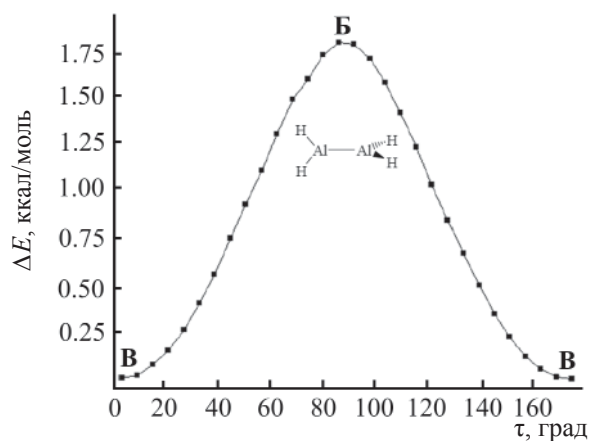
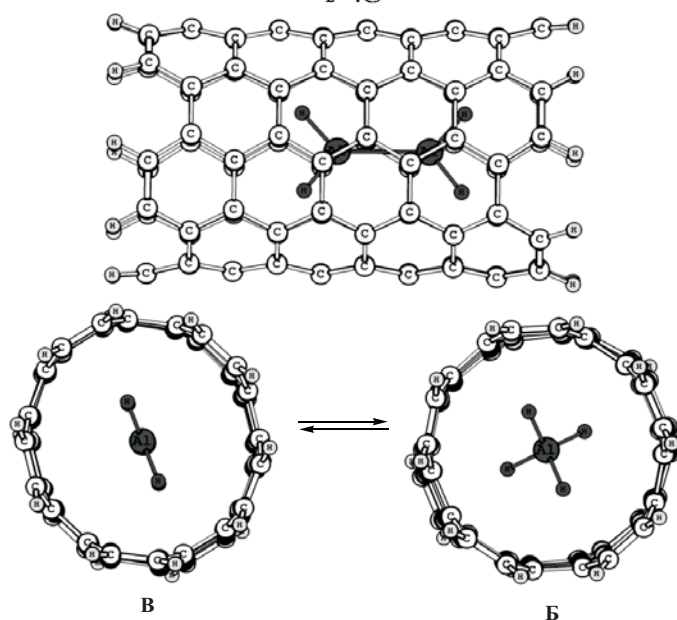


Рис. 2. Зависимость относительной энергии системы $\text{Al}_2\text{H}_4@3$ от величины торсионного угла $\tau(\text{HAlAlH})$ при 0 К. Относительная энергия формы **В** принята за нуль.

Схема 5.

 $\text{Al}_2\text{H}_4@3$ 

как и порядок связи Al–Al ($P_{\text{Al-Al}}$). В то же время силовое поле нанотрубки «сжимает» инкапсулированную молекулу, приводя к сокращению длин связей на 0.018–0.050 Å и уменьшению валентного угла HAlH (см. таблицу). Торсионный угол в формах **В** и **Б** равен 0.9 и 86.0° соответственно. Инкапсулированная молекула несет заметный отрицательный заряд.

Сходные закономерности наблюдаются и для системы $\text{Al}_2\text{H}_4@4$ (схема 6). Минимальное расстояние атомов водорода диалана от стенок нанотрубки составляет 2.24 Å. С учетом сфер Ван-дер-Ваальса заполнение молекулой-гостем внутрен-

ней полости нанотрубки оказывается достаточно плотным.

В этом случае относительная стабильность планарной формы выражена еще заметнее: она повышается в 2–2.3 раза по сравнению с кластером $\text{Al}_2\text{H}_4@3$. Торсионный угол HAlAlH в формах **В** и **Б** составляет 0.9 и 89.7° соответственно (см. таблицу). Зависимость относительной энергии системы от торсионного угла HAlAlH аналогична представленной на рис. 2.

Увеличение диаметра нанотрубки и соответствующее возрастание минимального расстояния от атомов водорода диалана до углеродного остова

Схема 6.

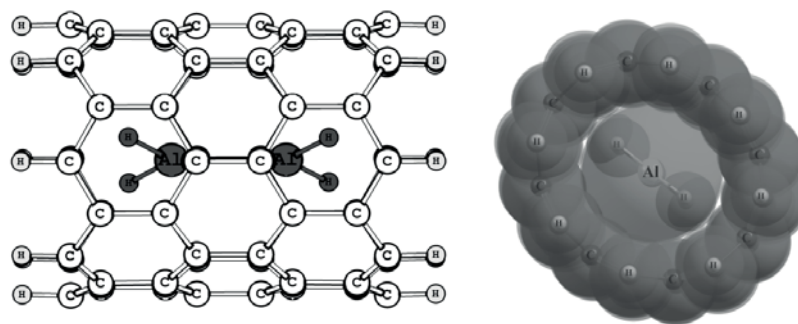
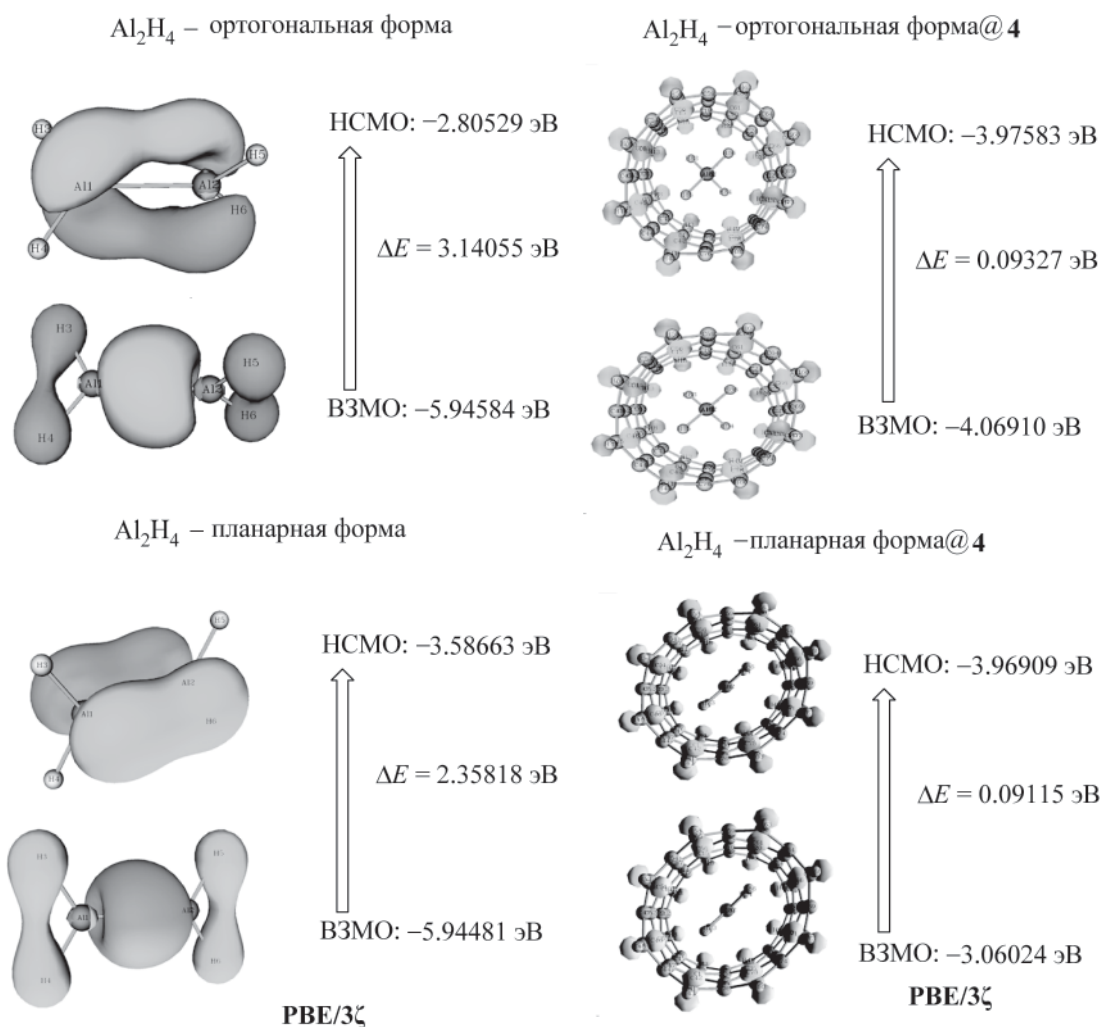
 $\text{Al}_2\text{H}_4@4$ 

Схема 7.



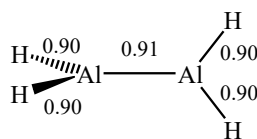
наноструктуры в эндокластере $\text{Al}_2\text{H}_4@5$ до $2.50 \text{ \AA}$ снижают влияние нанотрубки на структурные характеристики инкапсулированной молекулы: увеличиваются длина связи Al–Al и ее порядок для основного состояния. Однако и в этом случае планарная форма остается минимумом на поверхности потенциальной энергии, а потенциальный барьер внутреннего вращения ($\Delta G_{298}^\ddagger$) сравним с рассчитанным для кластера $\text{Al}_2\text{H}_4@3$. Следует также отметить возрастание отрицательных значений энтропии активации $\Delta S_{298}^\ddagger$ для кластеров с нанотрубками 3–5 по сравнению со свободной молекулой диалана (см. таблицу), что указывает на повышение чувствительности переходного состояния к пространственным требованиям.

Налицо очевидное влияние силового поля нанотрубки на структурные характеристики и конформационную предпочтительность инкапсулированной молекулы Al_2H_4 . Вероятный механизм такого влияния связан с кардинальным изменением энергии молекулярных орбиталей.

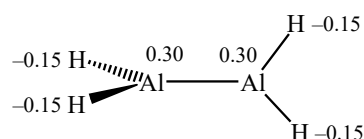
В работе [18] критически рассмотрены основные причины возникновения барьера вращения в этане: стерическое отталкивание в заслоненной конформации и определяющее влияние $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -сверхсопряжения на стабилизацию шахматной формы. Показано, что ни один из этих факторов не может однозначно объяснить предпочтительность шахматного конформера. Поэтому был предложен альтернативный подход, основанный

Схема 8.

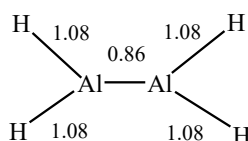
Ортогональная форма свободной молекулы



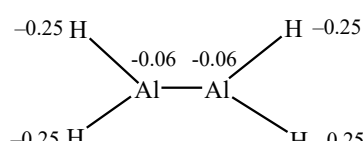
Порядки связей



Заряды на атомах

Планарная форма молекулы в кластере $\text{Al}_2\text{H}_4@4$ 

Порядки связей



Заряды на атомах

на систематическом анализе молекулярных орбиталей. В рамках приближений Хартри–Фока, методами DFT и MP2 с использованием различных базисных наборов анализировали изменения в энергии каждой из семи МО молекулы этана (σ_s , σ_s^* , π_v , π_z , σ_x , π_y^* и π_z^*) в зависимости от угла внутреннего вращения вокруг связи C–C. Далее эти значения суммировали и получали общую энергию МО для шахматной и для заслоненной конформаций этана. Различие между ними ($\Delta E_{\text{МО}}^{\text{эл}}$ в пользу шахматной формы) далее сравнивали с разницей в энергии между шахматной и заслоненной конформациями ($\Delta E_{\text{вращ}}$), найденной для данного приближения. Оказалось, что для всех использованных методов величина $\Delta E_{\text{МО}}^{\text{эл}}$ (σ -, π - и общая) заметно превышает значение $\Delta E_{\text{вращ}}$. Отсюда следует, что исключение энергии вклада МО приводит к инверсии относительной стабильности шахматной и заслоненной форм этана.

Изложенный подход [18] указывает на определяющую роль энергии МО в стабилизации конкретного конформера. Однако нанокластеры характеризуются очень большим числом орбиталей. С учетом этого нами в рамках метода PBE/3 ζ , а также приближения PBE/сс-pVDZ были исследованы энергии ВЗМО и НВМО как свободной молекулы диалана, так и системы $\text{Al}_2\text{H}_4@4$ – наиболее характерной из всех исследованных кластеров, а также самой нанотрубки 4.

Результаты, полученные методом PBE/3 ζ , представлены на соответствующих диаграм-

мах МО (схема 8). В случае приближения PBE/сс-pVDZ характер молекулярных орбиталей не меняется, а значения энергий ВЗМО и НСМО (ΔE) близки к рассчитанным методом PBE/3 ζ , эВ: диалан, форма Б 3.09121, форма В 2.28304, кластер В@4 0.09164, С@4 0.08164. Для самой нанотрубки 4 значения энергий ВЗМО, НСМО и величина ΔE равны –4.05435, –3.96691, 0.08744 эВ (PBE/3 ζ) и –3.82048, –3.74157, 0.07891 эВ (PBE/сс-pVDZ) соответственно. Сравнение характера орбиталей показывает, что энергия НСМО во всех случаях меньше нуля; это свидетельствует об электрофильных свойствах исследуемых молекулярных систем. Основные различия связаны с заметным повышением энергии ВЗМО у нанотрубки и кластеров, благодаря чему значение ΔE последних уменьшается в 28–34 раза по сравнению с конформерами свободной молекулы диалана. Аналогичная величина ΔE характерна и для самой нанотрубки. При этом молекулярные диаграммы свидетельствуют о локализации ВЗМО на атомах углерода нанотрубки; самая высокая по энергии МО, локализованная на молекуле-госте, в случае планарной формы диалана располагается на уровне ВЗМО-3 с энергией –5.3350 эВ (PBE/3 ζ). По сути, молекула-гость мало влияет на ВЗМО и НСМО кластера; в то же время ее собственные МО под воздействием нанотрубки коренным образом перестраиваются.

Дополнительным подтверждением является существенное изменение распределения частич-

ных зарядов по Малликену и порядков связей в свободной и *гостевой* молекулах диалана (данные PBE/3 ζ , схема 7). Представленная схема показывает, что заряд атома алюминия планарной формы в кластере меняет свой знак, заметно возрастают отрицательные заряды на атомах водорода, а порядок связи Al–Al в инкапсулированной молекуле понижается за счет повышения порядков Al–H связей. При этом электронодефицитная молекула диалана является сильным акцептором и приобретает в полости нанотрубки заметный отрицательный заряд.

Таким образом, наноструктура активно меняет баланс электронных факторов, определяющих величину барьера внутреннего вращения. В результате, как и в случае этана [4–6], происходит смещение конформационного равновесия в сторону заслоненной формы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование конформационных превращений диалана в нанотрубках включало создание соответствующей нанотрубки с помощью средств программного обеспечения HyperChem [19], после чего ее геометрию оптимизировали в рамках полумпирического приближения AM1 (HyperChem), а затем методами PBE/3 ζ (ПРИРОДА) и PBE/cc-pVDZ (TeraChem ver.1.93p). Аналогично рассчитывали обе формы самого диалана. Конформер А помещали во внутреннюю полость соответствующей нанотрубки, и полученный кластер оптимизировали в рамках приближения PBE/3 ζ либо PBE/cc-pVDZ. Для расчета переходного состояния моделировали внутреннее вращение вокруг связи Al–Al и проводили соответствующий расчет в режиме сканирования торсионного угла HAlAlH (PBE/3 ζ). Форму, отвечающую вершине полученной энергетической кривой, рассчитывали далее в режиме поиска седловой точки (рис. 1, 2). Принадлежность стационарных точек поверхности потенциальной энергии к минимумам подтверждали 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 № 16.1969.2017/6.4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Modern organoaluminium reagents. Preparation, structure, reactivity and use / Eds S. Woodward, S. Dagorne. Berlin: Springer-Verlag, 2013. P. 112. doi 10.1007/978-3-642-33672-0
2. Witt M., Roesky H.W. // Curr. Sci. 2000. Vol. 78. N 4. P. 410.
3. Wang X., Andrews L., Tam S., DeRose M.E., Fajardo M.E. // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. N 30. P. 9218. doi 10.1021/ja0353560
4. Кузнецов В.В. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 2. С. 319; Kuznetsov V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. N 2. P. 313. doi 10.1134/S1070428013020231
5. Кузнецов В.В. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 8. С. 1245; Kuznetsov V.V. // Russ. J. Org. Chem. 2013. Vol. 49. N 8. P. 1231. doi 10.1134/S107042801308023X
6. Кузнецов В.В. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 2051; Kuznetsov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 12. P. 2334. doi 10.1134/S1070363213100190
7. Кузнецов В.В. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 9. С. 1426; Kuznetsov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 9. P. 2000. doi 10.1134/S1070363216090048
8. Кузнецов В.В. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 1. С. 150; Kuznetsov V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 1. P. 157. doi 10.1134/S107036321401023X
9. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804; Laikov D.N., Ustyynyuk Yu.A. // Russ. Chem. Bull. 2005. Vol. 54. N 3. P. 820. doi 10.1007/s11172-005-0329-x
10. Лайков Д.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2000.
11. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281. N 1. P. 151. doi 10.1016/S0009-2614(97)01206-2
12. Sabirov D.Sh. // J. Phys. Chem. (C). 2013. Vol. 117. N 18. P. 9148. doi 10.1021/jp401944x
13. Sabirov D.Sh. // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 19430. doi 10.1039/C3RA42498G
14. 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
15. 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

16. TeraChem ver.1.93p. <http://www.petachem.com>.
17. Lammertsma K., Güner O.F., Drewes R.M., Reed A.E., Schleyer P.R. // Inorg. Chem. 1989. Vol. 28. N 2. P. 313. doi 10.1021/ic00301a032
18. Quijano-Quñones R.F., Quesadas-Rojas M., Cuevas G., Mena-Rejón G.J. // Molecules. 2012. Vol. 17. N 4. P. 4661. doi 10.3390/molecules17044661
19. HyperChem 8.0. <http://www.hyper.com>.

Influence of Nanotubes on The Relative Stability of Orthogonal Form of Dialane

V. V. Lazarev^a and V. V. Kuznetsov^{a,b,*}

^a Ufa State Aviation Technical University, ul. K. Marks 12, Ufa, 450000 Russia

*e-mail: kuzmaggy@mail.ru

^b Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia

Received March 21, 2019; revised March 21, 2019; accepted April 7, 2019

Conformational transformations of the orthogonal and planar forms of the molecule of dialane, Al₂H₄, in model one-layer carbon nanotubes were studied by DFT method in PBE/3ζ approximation. In most cases, the effect of the force field of the nanosystem on the encapsulated molecule was shown to result in shortening of the Al–Al and Al–H bond lengths, reduction of bond angles, a change of partial charges and bond orders and, as a consequence, in inversion of the relative stability of the orthogonal and planar forms, as well as generation of a high negative charge on the molecule of Al₂H₄ in the cavity of nanotubes. The conclusion is made on the determining effect of the molecular orbital energy in the cluster dialane@nanotube on the stabilization of the planar conformation.

Keywords: dialane, conformer, nanotube, computer modeling, transition state