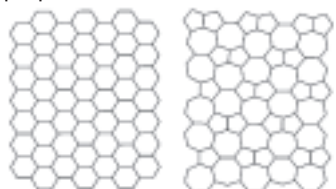


Азулиты

Доктор химических наук
М.Ю. Корнилов

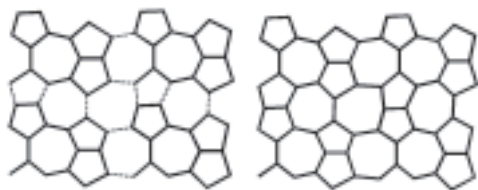
Азулиты (от названия углеводорода азулена) — это гипотетические аналоги графита.



1
Графит и один из азулитов (кратные связи опущены).

Как и у графита, структура азулитов состоит из sp^2 -гибридизированных атомов углерода, но они образуют не шести-, а 5- и 7-членные кольца. В среднем на одно 5-членное кольцо приходится одно 7-членное. Азулиты допускают большое разнообразие способов соединения 5- и 7-членных колец между собой. В литературе для подобных решеток существует также название «пентагептиты». Согласно расчету, азулиты энергетически менее выгодны, чем графит, и должны обладать металлическими свойствами.

С математической точки зрения азулиты — это 5,7-паркеты (графит — 6-паркет). Мы рассмотрим только такие азулиты, в структуре которых можно выделить периодически повторяющийся фрагмент, например:



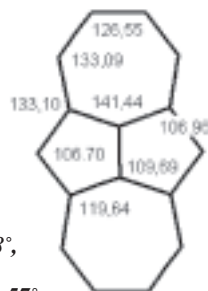
2
Объединение четырех фрагментов в структуру азулита

Номенклатура азулитов пока не разработана, поэтому будем называть их, исходя из того, какие в них встречаются группы соседних 5-член-

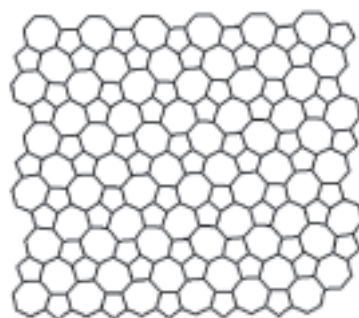
ных колец. Например, изображенную на рис. 2 структуру, состоящую из 2 таких колец (пенталеновый фрагмент), назовем 2-азулитом.

Из чисто геометрических соображений следует, что 5- и 7-членные кольца в плоской структуре азулитов не могут быть правильными многоугольниками. К тому же в узлах сетки находятся атомы углерода, которые стремятся иметь валентный угол 120° , как в графите. В азулите он оказывается то меньше, то больше этой величины:

3
Валентные углы (в градусах) во фрагменте 2-азулита. Для справки: внутренние углы правильного пятиугольника — 108° , правильного семиугольника — $128,57^\circ$



Возможны изомерные изображенному 2-азулиты с иным взаимным расположением 5-членных колец, например:

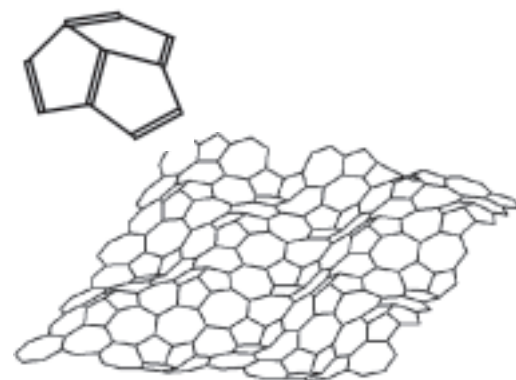


3
2-азулит со взаимно перпендикулярными пенталеновыми фрагментами

Структуру 5,7-паркетов в химии нельзя отнести к области научной фантастики. Во-первых, имеются сведения, что азулитовые фрагменты могут содержаться в качестве примеси в обычном графите. Во-вторых, структуры 2-азулитов образуют атомы бора в некоторых тернарных боридах, а именно ThMoB_4 и YCrB_4 , то есть 5,7-паркеты суще-

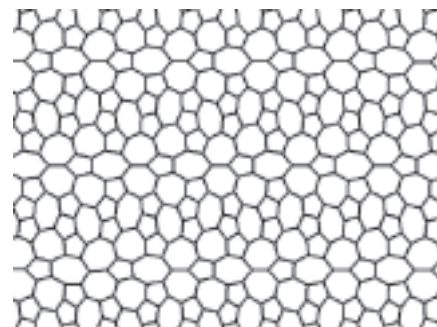
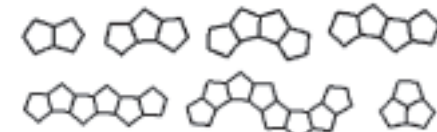
ствуют в другой части периодической системы элементов.

Некоторые азулиты, содержащие трихинаценовый фрагмент, после оптимизации геометрии принимают неплоское, волнистое строение сетки, поскольку пирамидальным является сам трихинацен:

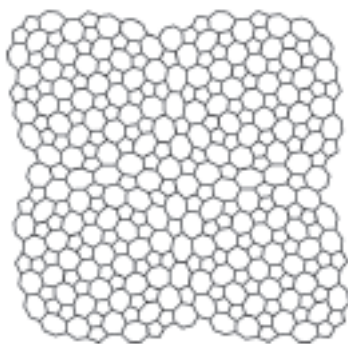


4
3-азулит с трихинаценовым фрагментом 5-членных колец

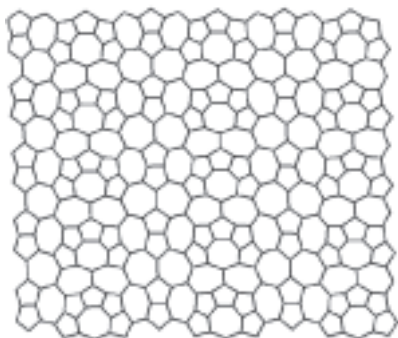
Ниже приведены некоторые группы 5-членных колец, которые в сочетании с 7-членными кольцами дают разнообразные азулиты. Возможны также азулиты с изолированными 5-членными кольцами, но в них непременно должны присутствовать более сложные фрагменты. Можно построить и структуры с непрерывными цепочками из 5-членных колец.



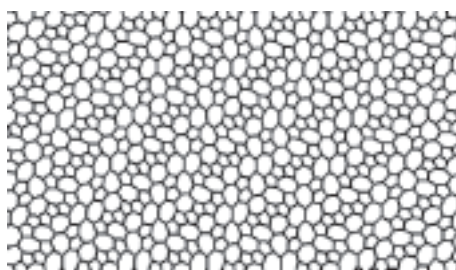
3,1-азулит



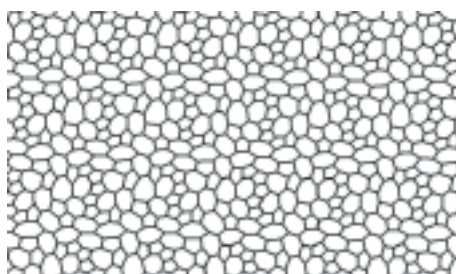
3,2,1-азулит



5,2-азулит



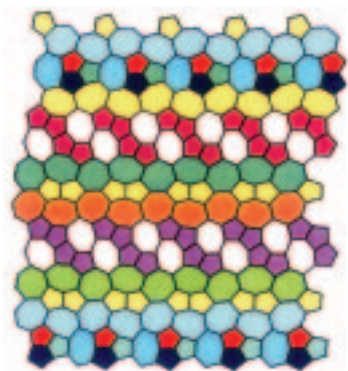
6,2-азулит



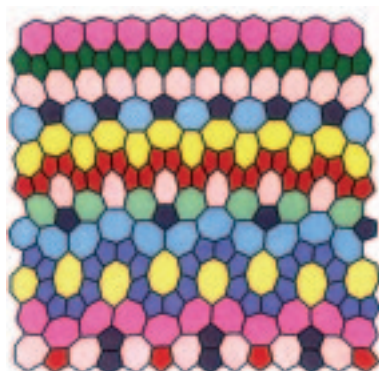
8,2-азулит

5 Галерея азулитов

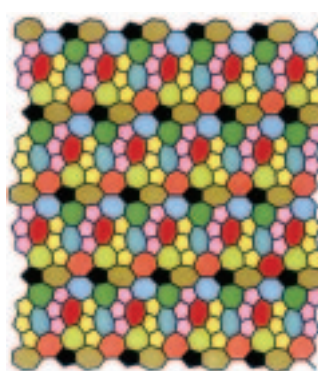
Если у вас зарябило в глазах от этих сеток и вы не улавливаете особой разницы между ними, посмотрите на цветные рисунки. Не прав-



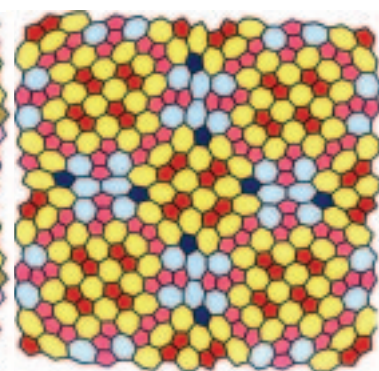
5,2-азулит



8,2-азулит



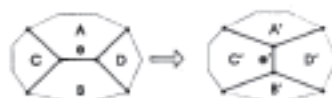
3,1-азулит



3,2,1-азулит

да ли, регулярная структура стала более наглядной и выразительной? Вне всякого сомнения, четыре приведенных примера раскрашенных азулитов не оставят равнодушными дизайнеров. Для химика же это не просто красивый узор, а структурная формула углеродного аллотропа, который еще предстоит получить.

Каждый может попробовать придумать свой азулит, хотя, сразу скажем, для новичка это непростая задача. Можно исходить из графитовой сетки, воспользовавшись некоторыми известными полиэдрическими преобразованиями полициклических систем, например:

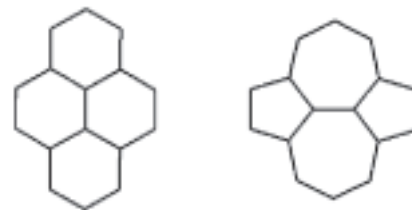


6 Преобразование Стоуна–Уэллса

Суть преобразования Стоуна–Уэллса состоит в том, что в результате поворота двух внутренних атомов, общих для четырех циклов A, B, C и D, и образования новых связей циклы A и B уменьшаются, а циклы C и D увеличиваются на один атом. В результате общее число атомов в системе остается прежним, а главное — топология контура четырех циклов остается той же самой (геометрия несколько меняется). приме-

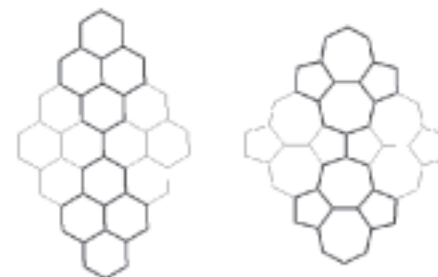
13 А вот что получается, если картинки раскрасить

нительно к пиреновому фрагменту подобное преобразование выглядит следующим образом:



7 Преобразование пирена в «псевдопирен» по Стоуну–Уэллсу (двойные связи опущены)

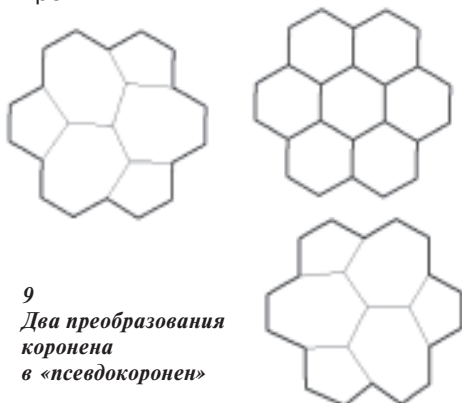
Если такому преобразованию подвергнуть все пиреновые фрагменты, на которые можно разбить структуру графита, получится 2-азулит:



8 Преобразование фрагмента графита в 2-азулит по Стоуну–Уэллсу

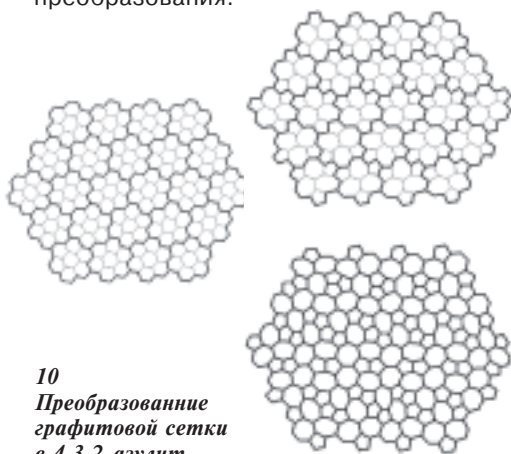
Существует еще одно полиэдрическое преобразование: превращение коронена в «псевдокоронен», состоящий только из 5- и 7-членных циклов, путем изменения порядка

внутренних связей. При этом число атомов углерода уменьшается на два, но контур опять-таки остается прежним:



9
Два преобразования коронена в «псевдокоронен»

Шестиугольную сетку графита разбирают на короненовые фрагменты, после чего производят указанные преобразования.



10
Преобразование графитовой сетки в 4,3,2-азулит через короненовые структуры

В азулитовые структуры могут входить и другие периодически повто-

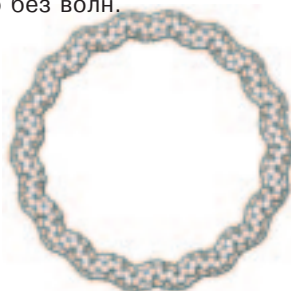
ряющиеся фрагменты, из которых можно изготовить сетку.

Азулиты, как и графит, можно свернуть в 5,7-нанотрубки, а последние замкнуть в 5,7-нанокольца. На рис. 11 приведены примеры нескольких структур, построенных на основе 2-азулита.

11
Азулитовые нанотрубки C_{428} , C_{448} и C_{512} (хиральная)



Особенно эффектно выглядит азулитовое нанокольцо C_{576} с волнистой поверхностью. Выпуклости (положительная кривизна поверхности) возникают в местах расположения 5-членных колец, отрицательную кривизну дают 7-членные кольца. Для сравнения показано изомерное нанокольцо, построенное из 6-членных колец, оно без волн.

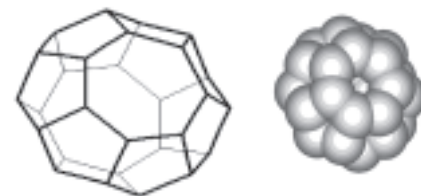


12
5,7- и 6-нанокольца C_{576}



ВЕЩИ И ВЕЩЕСТВА

В заключение приводим структуру простейшего 5,7-аналога фуллерена — азурена (рис. 13). Его молекула C_{28} состоит из 14 пятичленных и 2 семичленных ароматических колец. Вещество с такой сильно напряженной молекулой, может, и не будет устойчивым, но его высшие аналоги, вне всякого сомнения, удастся получить.



13
Подводя итог, отметим, что углерод демонстрирует свойства уникального элемента, поистине неисчерпаемого в своих возможностях образовывать бесчисленные каркасные структуры и сетки, причем, что самое удивительное, без участия атомов других элементов.

На повестке дня — разработка направленного синтеза и идентификации веществ с углеродными азулитовыми структурами.



17 — 21 октября 2005 года
Химфак МГУ

Международная конференция
по химии гетероциклических соединений,
посвященная 90-летию со дня рождения
профессора Алексея Николаевича Коста

<http://www.chem.msu.ru/rus/events/kost-2005/welcome.html>