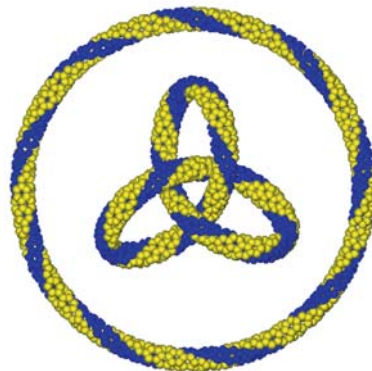


# Узлы, спирали

## и ротаксаны — все из углерода



Доктор химических наук  
**М.Ю. Корнилов**

С нанотрубками и нанокольцами как формами существования трубчатого углерода мы читатели уже знакомы (см. «Химию и жизнь», 1985, № 8; 2005, №1). Естественное продолжение — однослойные спирали и узлы, которые можно получить, скручивая или завязывая нанотрубки. Однако для того, чтобы такие структуры были стабильными, нужно выполнить определенные условия.

Начнем с узлов. В быту, морском деле, технике узел означает переплетение нитей, шнурков, галстуков, канатов, железнодорожных линий и т. п. Завязать бытовым узлом можно и молекулу, если у нее достаточно длинная незамкнутая цепочка атомов. При этом не имеет значения состояние концов (которые чаще всего бывают открытыми) — все равно это будут узлы. В математическом же понимании узел не должен иметь концов. Это, по сути дела, кольцо с несколькими переплетениями, которые нельзя распутать, не перерезав его в любом месте.

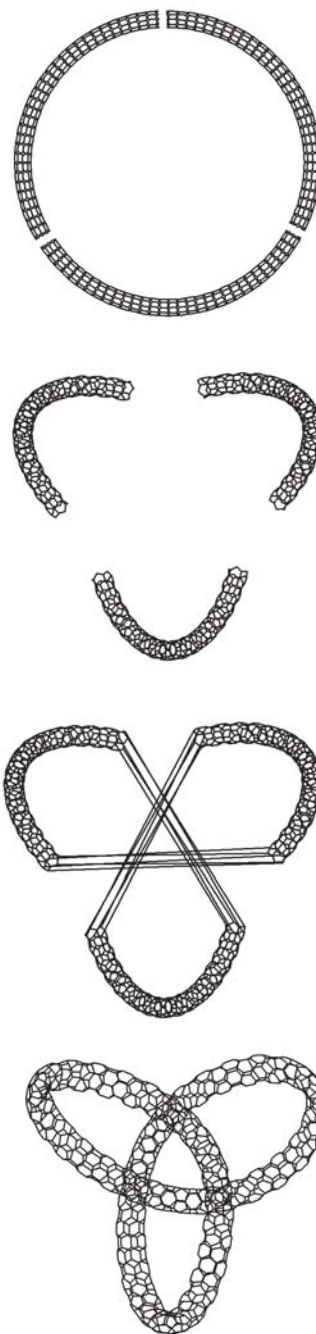
Если дать компьютерной программе команду оптимизировать геометрию завязанной узлом молекулы, в том числе нанотрубки, то рано или поздно узел исчезнет: он, как правило, энергетически менее выгоден, чем незавязанная молекула. Стабилизировать завязанную в узел молекулу можно, замкнув ее концы.

Конечно, возникает вопрос: как завязать нанотрубку узлом? И вообще, можно

ли описать словами, не прибегая к рисунку, процесс завязывания узла, который известен каждому из нас с детских лет? Вопрос лишь кажется наивным и простым, на самом деле он далеко не прост. Прочитав эту статью, читатель увидит, как можно описать словами завязывание одного из типов узлов, но все равно без рисунка и наш способ вряд ли покажется достаточно понятным.

Итак, главное свойство узла, который не развязает оптимизация, — это то, что его концы обязательно соединены, то есть узел представляет собой переплетенное кольцо. (Наверное, поэтому математики и рассматривают только их.) Узлам посвящены не только научные трактаты, но и монографии, в том числе из области химии (например, Г.Шилл. Катенаны, ротаксаны и узлы. М.: Мир, 1973). Узлам посвящен особый раздел математики. Начинаящего читателя мы можем отослать к соответствующей статье в 5-м томе «Математической энциклопедии» (1985 год). А здесь просто отметим, что главный признак узла — наличие пересечений на любой его проекции. Минимальное число пересечений равно трем.

Простейшим узлом считается так называемый *трилистник*, который напоминает контур листа клевера и обозначается как  $3_1$ . Углеродный узел с такой формой может быть получен из длинной тонкой нанотрубки, имеющей код (1,0,5,96) и



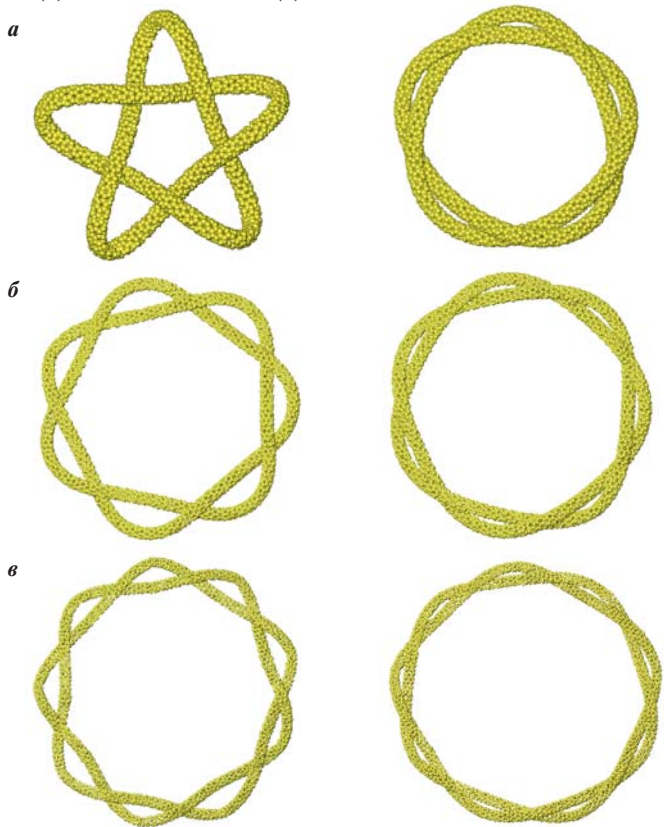
**1**  
*Трилистник из нанотрубок можно сделать так*

содержащей 960 атомов углерода. На рис. 1 показано нанокольцо (1,0,5,96,0,0), полученное с помощью компьютерной программы HyperChem и подпрограммы NanoGen (см. статью «Пять наноуглеродных новелл» в № 1 этого журнала за 2005 год) простым замыканием концов указанной нанотрубки, трилистник, полученный завязыванием нанотрубки узлом  $3_1$  и замыканием концов, и технология его теоретического получения. Следует заметить, что нанокольцо и наноузел — топологические изомеры, к тому же наноузел является, как и любой узел, хиральной структурой, то у него нет плоскости симметрии, его нельзя совместить с зеркальным отражением.

Как же был завязан узел? Признаемся, что это было нелегко, так как запрограммировать процесс пока что не удалось и все стадии пришлось делать вручную. Заготовкой послужило нанокольцо (1,0,5,96,0,0), которое разрезали в трех местах, после чего каждую из полученных дуг повернули на 60 градусов относительно перпендикуляра к касательной в середине дуги. Полученные три отрезка соединили крест-накрест, то есть восстановили все 15 разорванных связей C—C, но в другой последовательности, после чего структуре дали оптимизироваться. По мере оптимизации структуры лепестки постепенно сглаживаются, а структура приобретает вид розетки. Указанный угол поворота был выбран после нескольких проб с таким



3 Оптимизация геометрии пятилистника (а), семилистника (б) и девятилистника (в)



4 Черырнадцатиллистник



расчетом, чтобы новые связи не пересекались и произошло завязывание узла. Подобный узел образуют три студента на рис. 2.

Аналогичное происхождение имеют узлы  $5_1$ ,  $7_1$  и т.д. Именно они легли в основу структур, которые мы собрали из нанотрубок с помощью «химического конструктора» HyperChem. Есть надежда, что они будут среди первых кандидатов на «овеществление», то есть трубчатые углеродные молекулы, завяз-

2 Построить трилистник таким образом значительно проще



ВЕЩИ И ВЕЩЕСТВА

занные узлами, сделают по их образцу.

Внимательное изучение этой категории узлов (рис. 3) показывает, что все они, начиная с  $5_1$ , происходят от звездчатых многоугольников. В то время как звездчатый пятиугольник существует только один — пятиконечная звезда, звездчатых семиугольников возможно уже два, девятиугольников — три и т.д. Каждому из них соответствует свой узел. А как же тогда быть с трилистником, спросите вы, ведь звездчатых треугольников не существует. Правильно, линейных нет, а криволинейные, с дугообразными сторонами, — возможны! При оптимизации геометрии трубчатого узла острые лепестки постепенно сглаживаются и в конце концов исчезают, образуя фигуру, напоминающую розетку. В ее структуре можно увидеть переплетенную трубчатую спираль, свернутую в кольцо. Таким образом устанавливается связь между узлами и кольцевыми спиралями.

На рис. 4 показана кольцевая спираль, полученная путем наматывания нанотрубки на нанокольцо. Это еще один вид углерода — трубчато-спиральный. На модели удастся совместить

5 Химический Лаокоон

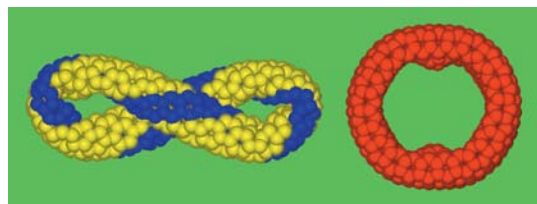
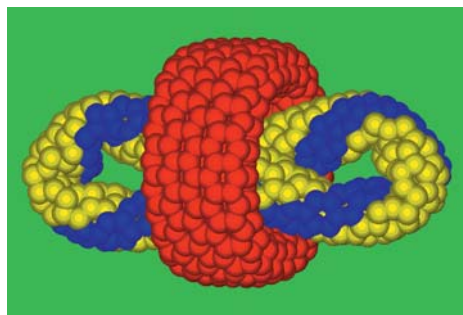
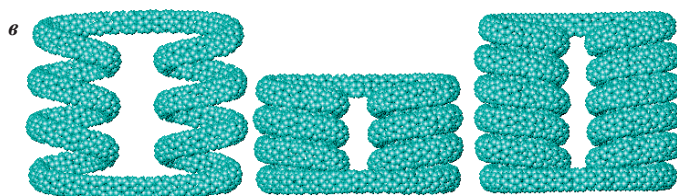
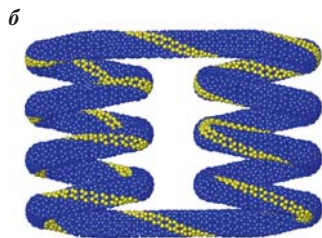
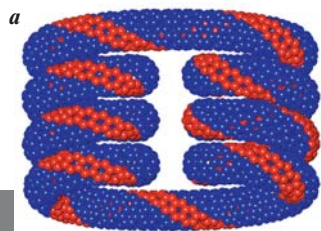






две, три и более спиралей, переплетение которых напоминает многозаходную резьбу. Следует отметить, что центральное нанокольцо играет здесь связующую роль, его удаление ведет к разрушению регулярной структуры спиралей. В процессе оптимизации они теряют спиральный облик и превращаются в нечто, напоминающее фараоновых змей или скульптуру «Лаокоон» (рис. 5).

Расчет показал, что тороидальная спираль существует, пока навита на тор (кольцо). Как только тор удален, спираль пытается распрямиться и превращается в Лаокоонову змею. Сначала тороидальная спираль действительно почти симметрична (на глаз), но небольшие, просто крошечные дефекты симметрии все же существуют. Они и становятся центрами ее «распада». Вообще, даже цилиндрическая трубчатая спираль (то есть навитая на цилиндр) сильно напряжена, и если ее концы не замкнуты, то она постепенно, хотя и очень медленно (это же тысячи атомов, один цикл оптимизации может занимать от 20 секунд до 3 минут), распрямляется и образует прямую нанотрубку. Причина напряжений — в отклонении валентных углов и длин связей C–C от нормальных (как в графите). Замыкание концов становится возможным у тороидальной наноспиралей и исключает снятие напряжений путем распрямления. Вот она и извивается в поисках минимума напряжений. К сожалению, процесс происходит слишком медленно, чтобы проследить его до конца, — показанное на рисунке потребовало



6  
Разные варианты двойной спирали

из A-нанотрубки  $C_{3000}$ . На рис. 6в — три двойные спирали из Z-нанотрубки. Первые две спирали  $C_{2400}$  имеют различный шаг, но по структуре поверхности они тождественны. Энергетически менее выгодной, казалось бы, должна быть вторая, более сжатая и потому более напряженная спираль. Отнюдь! Очевидно, сближенные витки лучше взаи-

мось сдвинуть одно нанокольцо и продеть его через другое, после чего объединенной структуре дали оптимизироваться. Весьма напряженное сдвоенное кольцо, стремясь распрямиться, образует фигуру, напоминающую восьмерку, «талиа» которой охвачена нанокольцом. После этого обе части оказываются «намертво» связанными, хотя между ними не возникает новых химических связей. Это и есть полый кольчато-кольчатый ротаксан (рис. 7). После его оптимизации и компьютерного разделения частей видно, что во внутреннем отверстии нанокольца

около недели непрерывно-го расчета.

Второй способ стабилизации трубчатой спирали — соединение двух зеркально симметричных структур. Здесь, как оказалось, не нужен внешний стабилизатор, например цилиндр, на который можно навить спираль. Две энантиомерные части стабилизируют друг друга и система «живет» сколь угодно долго.

Несколько вариантов таких спиралей показано на рис. 6. На рис. 6а — двойная спираль из Z-нанотрубки  $C_{3360}$ . Она очень напряжена, хотя и вполне стабилизирует зеркально симметричную вторую половину. На рис. 6б — двойная спираль

модействуют между собой и стабилизируют напряженную молекулу. Третья двойная спираль содержит 3600 атомов углерода. Она имеет ту же высоту, что и первая, и выгоднее ее в расчете на один виток. И здесь решающее значение имеет взаимодействие сближенных витков.

Существуют и полые ротаксаны. До сих пор «классические» ротаксаны состояли из кольца и гантели, которые не могут разделиться, если размеры шаров на гантелях больше отверстия в кольце, то есть это были гантеле-кольчатые ротаксаны. Нанокольца позволяют смоделировать кольчато-кольчатые ротаксаны. Представим себе, что нам уда-

образовались выступы — там, где изначально зазор был больше. Кольчато-кольчатые ротаксаны, в отличие от их гантеле-кольчатых собратьев, всегда хиральны.

Углерод — воистину неисчерпаемый строительный материал для молекулярных дизайнеров. Из него можно создавать бесконечное разнообразие наноархитектурных проектов, а там, глядишь, какие-то из них превратят в реальное вещество, если, конечно, очень постараться. Для первой стадии творчества достаточно совсем немного: компьютер с программой HyperChem и непреодолимое желание творчества.

7  
Ротаксан  
из нанотрубок

