

УДК 547.673:539.192

Ісаєв С. Д., Корнілов М. Ю.

НІТРОГЕНОВАНІ ОБЛЯМІВКИ АРОМАТИЧНИХ НАНОПЛІВОК

Розглянуто можливості утворення на кордонах карбонових ароматичних моношарових плоских і неплоских структурних фрагментів (наноплівки) нітрогенових облямівок, що захищають край від подальших структурних перетворень при взаємодії із складовими навколишнього середовища. Промодельовано реакції з'єднання двох країв комплексоутворювачами - хлоридами нікелю та купруму-як варіант використання наявності гетероциклічних фрагментів по всьому краю.

Ми вже прогнозували можливість полімеризації диціану, коли утворюється стрічка конденсованих циклів піразину [1]. Чи є це єдиним можливим напрямом процесу? Легко переконалися, що з формальної точки зору не менш вірогідним напрямом полімеризації є утворення стрічки конденсованих циклів піридазину. Для оцінки енергетичного ефекту подібного процесу полімеризації можна провести обчислення утворення теломеру. При розрахунках малих теломерів завдяки використанню точних методів зростає достовірність результатів, однак необхідно врахувати, що наявність вінцевих фрагментів нівелює цю перевагу. Було вирішено обійтись без

таких кінцівок, тобто перейти до моделювання утворення кілець. Хоча цей варіант теж не є досконалим: лише за кутовим напруженням макроциклів стрічки наближуються до плоского стану. За квантово-хімічними розрахунками у напівемпіричному наближенні методом РМЗ при утворенні з 22 молекул диціану (1) кільця з А-подібним¹ краєм (2) має виділитись 825 ккал/моль енергії, тобто $\approx 37,5$ ккал на кожний моль диціану (рис. 1). Порівняння із утворенням стрічки конденсованих піразинів ($\Delta G/n_{NCCN} \approx 30$ ккал) [1] свідчить на користь стрічки з піперазинових фрагментів.

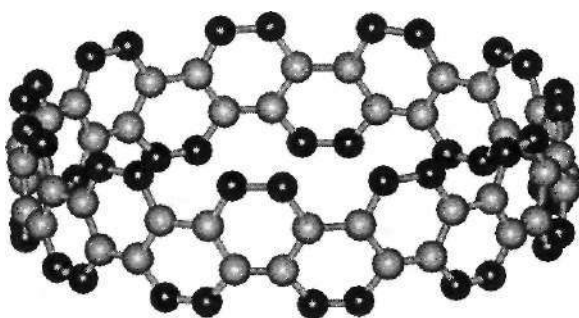
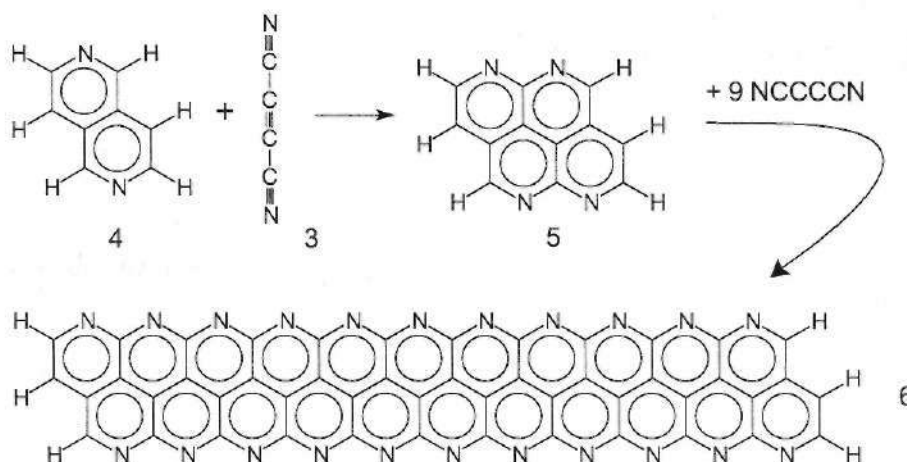


Рис. 1. Сполука 2, що утворюється з 22 молекул диціану (1)

Утворення ширших стрічок можливе з огляду на диціанацетилен (3). Першу стадію такого процесу можна моделювати на прикладі взаємодії 2,6-нафтиридину (4) з диціанацетиленом (3). При утворенні трициклічного гетероциклу (5) має виділитися 86 ккал/моль. Збільшення числа реагуючих молекул диціанацетилену (3) до 10 лише незначною мірою зменшує (до 80 ккал/моль) енергетичний ефект взаємодії із утворенням стрічки (6).



Полімеризацію диціанацетилену (3) можна явити як двостадійний процес, коли спочатку з реакції беруть участь потрібні зв'язки, утворюючи ланцюг. Якщо з 16 молекул мономера (3) утвориться цикл (7), має виділитись 43

ккал/моль (рис. 2). Зазначимо, що нітрильні групи такого полімеру, взаємодіючи, заважають ефективній кон'югації подвійних зв'язків.

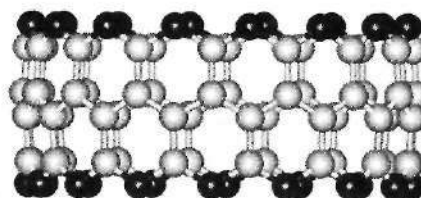
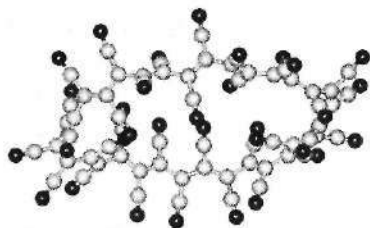


Рис. 2. Ліворуч сполука 7, що може утворитися з 16 молекул диціанацетилену (3); праворуч – сполука 8, у яку перетворюється попереднє кільце сполуки 7 шляхом гетероциклізації

Таке конформаційне напруження є однією з причин достатньо ефективного процесу ароматизації на другому етапі процесу утворення кільця гетероароматичної стрічки (8). У розрахунку на кожний моль диціанацетилену (3) енергетичний ефект ароматизації становить 48 ккал.

Циклічний алкен (7) може ізомеризуватись й іншим чином із утворенням не піридинових, а піридазинових циклів. Енергетичний ефект такого процесу, тобто утворення з кільця (7) стрічкового кільця з А-подібним краєм (9), зображеного на рис. 3, є дещо меншим (≈ 37 ккал/моль).

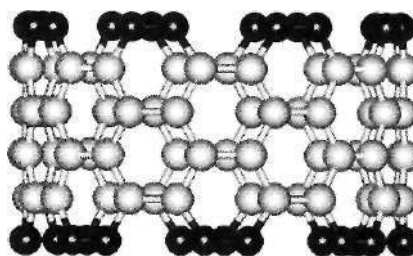


Рис. 3. Сполука 9, яка може утворитися шляхом гетероциклізації циклу сполуки 7, зображеної на рис. 2

Стрічка, до складу якої також входять піперазинові фрагменти, може утворитися і при полімеризації тетраціанетилену (10). Розрахунок утворення з 8 молекул тетраціанетилену (10) кільцевої стрічки (11) свідчить, що AG такого процесу має становити 67 ккал на 1 моль мономера (10); (рис. 4).

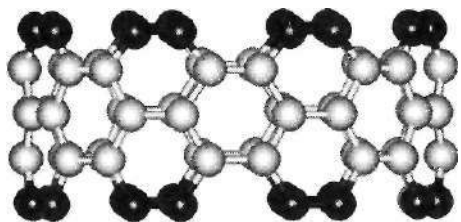
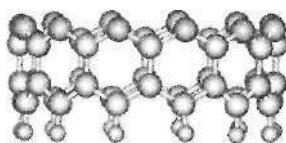
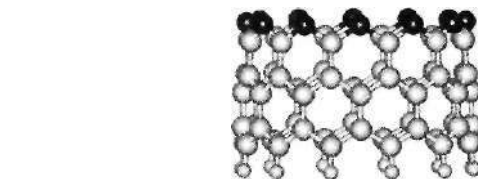


Рис. 4. Сполука 11, що може утворитися при гетероциклізації восьми молекул тетраціанетилену (10)

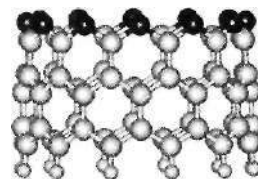
Варто експериментально перевірити можливість утворення гетероароматичних стрічок за



12



13

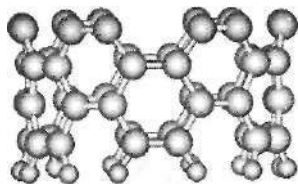


14

Рис. 5. Вихідний полірадикал циклодскаєну (12), продукт його ціанування приєднанням 5 молекул диціану (13) і кільце Z-подібної стрічки (14) як продукт гетероциклізації сполуки (13)

Ціанування такого полірадикала диціаном супроводжується згідно з розрахунками виділенням 632 ккал/моль енергії. Дещо менш вигідною є реакція ізомеризації із утворенням конденсованих піридинових циклів (14). На цій стадії AG становить 264 ккал/моль.

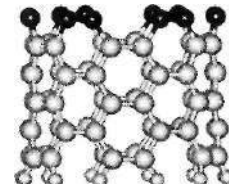
Але полірадикальний край може розмішуватись і з іншого боку (А-край) ароматичної наноплівки (рис. 6). Порівняння енергії відповідних структур (15)-(16)-(17) показало, що ціанування



15



16



17

Рис. 6. Вихідний полірадикал А-сполуки (15), продукт його ціанування приєднанням 6 молекул диціану (16) і кільце А-сполуки (17) як продукт гетероциклізації сполуки (16)

Ефект нітрогенування краю плоских систем ще вищий. При взаємодії 1 моль тетрагідробензо[а]пентаєну з 2 моль диціану має виділятися по 91 ккал на кожний моль реагуючого ціанрадикалу, а утворення піридинових кілець при реакції 1 моль гексадегідродифенантрено[а,с]фе-

участі диціану, диціанаєтилену, тетраціанетилену та інших ціанокарбонів.

Нами вже передбачалась можливість використання диціану для «стабілізації» вільнорадикального краю ароматичних поверхонь [1]. Подібні «гарячі» краї виникають при подрібненні карбонових матеріалів, наприклад, графіту при виготовленні карбонових адсорбентів чи носіїв каталізаторів. Іншим варіантом, який вже використовується у світових лабораторіях, є різання карбонових трубок. Звісно, окиснювальне різання не є бажаним, але лазерний варіант нас задовольнить.

Найпростіше було оцінити нітрогенування карбонового краю саме на прикладі трубок. Якщо ми мінімізуємо фрагмент карбонової плівки кільцем 12-конденсованих бензенових кілець із полірадикальним Z-краєм, отримуємо структуру (12), зображену на рис. 5.

Такого А-краю є менш вигідним процесом, ніж Z-краю (AG становить 517 ккал/моль), водночас процес гетероциклізації (тут вже утворюються піридинові цикли!) дає більший енергетичний ефект - 430 ккал/моль. Якщо оцінювати сумарний позитивний ефект нітрогенування полірадикалу диціаном, то в обох випадках він перевищує 70 ккал на 1 моль реагуючого ціанрадикала.

нантрено з 2 моль диціану має супроводжуватись виділенням більше 100 ккал на 1 моль реагуючого ціанрадикалу.

Якщо диціан є відомою і достатньо стійкою сполукою, то про ціаноізоціан як виділену та ідентифіковану сполуку нами у літературі нічого

не знайдено, більшість джерел посилаються на цю сполуку як можливу, що підтверджується розрахунками [2-7].

Щодо прогнозу можливості існування й стійкості ціаноізоціану та діізоціану можна послатися на аналогію з ціановоднем і його ізомером - ізоціановоднем. Відомо, що вони здатні до взаємоперетворення, а їх суміш містить лише малу кількість останнього. Оцінка загальної енергії цих сполук за методом *ab initio* HF MP2 (6-31G**), проведена за допомогою програми GAMESS [8], виявила в ізоціановодню надлишок енергії, що становить 19 ккал/моль, який і визначає його меншу частку в рівноважній суміші з ціановоднем.

Оцінюючи термодинамічну стабільність сполук із бруто-формулою C_2N_2 , обчислену подібним же методом HF (див. табл. 1), можемо пересвідчитись, що енергія при переході від диціану до ціаноізоціану і далі до діізоціану зростає відповідно на 29 і 81 ккал/моль, і вже на першій стадії трансформації молекули диціану кількісна характеристика додаткового напруження перевищує подібну величину для ціановодню.

З іншого боку, ми не можемо порівнювати взаємоперетворення HCN і HNC із процесами взаємотрансформації диціанідів. Швидкість процесів залежить не від термодинамічних параметрів, а від енергії активації, тобто від утворення перехідного стану. Енергія дисоціації ціановодню й ізоціановодню навіть при урахуванні сольватації обох йонів становить відповідно 175 і 171 ккал/моль. Реальна швидкість ізомеризації не відповідає таким величинам енергії активації, і ймовірно, може бути пояснена іншим, недисоціативним механізмом. Безперечно, такий механізм буде малоімовірним для диціанів, і очікувати від ціаноізоціану швидкого перетворення на диціан не можна (тим більше, що їх енергія дисоціації перевищує 350 ккал/моль).

Якщо процес нітрогенування Z-краю диціаном (3) неможливий без попереднього перетворення останнього на ціанорадикали, то безпосередня взаємодія полірадикального краю з ціаноізоціаном є можливою. Більше того, такий процес стимулюватиме більша реакційна здатність останнього. Якщо з цієї позиції оцінювати нітрогенування А-краю, то все буде навпаки: можливе пряме приєднання диціану (3) і неможливе для ціаноізоціану.

Не обговорюватимемо властивості карбонових наноплівків із нітрогенованими краями, що пов'язано з потенційним використанням таких матеріалів, як адсорбентів, каталізаторів чи носіїв каталітичних комплексів тощо. Але чи можливе повторне з'єднання країв наноплівків, що були

Таблиця 1. Результати квантово-хімічних розрахунків сполук C_2N_2 та похідних ацетилену

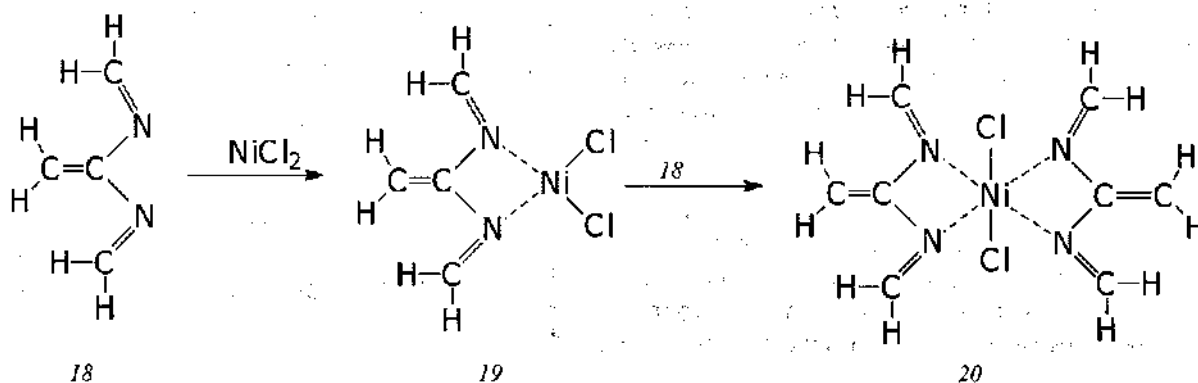
Сполука	Довжина зв'язків (Å)			Енергія загальна (ккал/моль)		Енергія орбіталей (-E, eV)				
	1→2	2→3	3→4	-E	-E _{MP2}	Σ - E	π (ізоціановані)	π (коя'ютовані)	σ ₁ (тип)	σ ₂ (тип)
H-C≡C-C≡C-H	1,13	1,39	1,19	95696,3	317,4	96013,7	10,00	13,18	18,94 (цілісн.)	19,76 (розірв.)
N≡C-C≡C-H	1,13 (N→2)	1,39	1,18	105767,3	332,7	106100,0	11,64	14,82	15,82 (N _{max})	20,41 (C _H ^H _{max})
C≡N-C≡C-H	1,16 (1→N)	1,32	1,18	105745,3	323,5	106068,8	11,11	16,20	13,63 (C _{max})	19,99 (C _H ^H _{max})
N≡C-C≡N	1,13	1,40	1,13	115832,1	349,1	116181,2	13,64	16,35	16,79 (цілісн.)	17,2 (розірв.)
N≡C-N≡C	11,3 (N→2)	1,31	1,16	115814,1	338,1	116152,2	13,20	17,56	14,67 (C _{max})	16,40 (N _{max})
C=N-N=C	11,6	1,27	1,16	115766,1	334,1	116100,2	13,16	18,66	13,95 (цілісн.)	14,35 (розірв.)

розрізані й стабілізовані нітрогенуванням? Одним із варіантів зв'язування нітрогенів піридинового типу є кватернізація, але просторова орієнтація фрагментів висуває специфічні вимоги до містків. Відомо, що піридин є ефективним лігандом комплексоутворення. Прикладом найпростішого комплексоутворювача, в якого координаційне число на 2 одиниці перевищує його валентність, є берилій. Моделювання свідчить, що зв'язування, наприклад, BeCl_2 з краєм плівки можливе, термодинамічно вигідне, однак конкуренція комплексу берилію з двома сусідніми нітрогенними центрами одного краю заважатиме ефективному зв'язуванню різних фрагментів. Доцільніше використовувати як зв'язувальні агенти солі металів, які можуть утворювати тетраедричні комплекси.

Було вибрано йони купруму та нікелю. Двовалентні йони обох елементів утворюють октаедричні комплекси з плоским розміщенням адендів. Така конфігурація комплексу узгоджується з розміщенням в одній площині обох складових, тобто плоских фрагментів із краєм, де участь у зв'язуванні можуть брати лише два сусідні атоми нітрогену. За відсутності другої складової солі Си (II) і Ni (II) можуть утворити лише плоский трапецієподібний або тетраедричний комплекс. Умовою для утворення комплексу останнього типу є надлишок солі й низька концентрація ароматичного субстрату. Якщо ж видалити

вільну сіль і до чистого комплексу додати другий органічний фрагмент, бідентатні комплекси перетворюватимуться на тетрадентатні з октаедричною будовою з розміщенням обох фрагментів по різні боки від йона металу. Така просторова будова неможлива у випадку трубок малого діаметра, однак тоді можна застосувати сіль Cu (I), яка теж здатна до утворення комплексів із чотирма нітрогенами двох фрагментів.

Для оцінки вірогідності з'єднання фрагментів унаслідок комплексоутворення було використано метод напівемпіричних квантово-хімічних розрахунків. Коректність такого підходу потребувала порівняння на якихось моделях результатів напівемпірики і неемпіричних розрахунків. Вибір моделей і у цьому випадку є важливим фактором. Малоатомні об'єкти дають змогу застосувати метод *ab initio*. 1,1-диметиленаміноетен (18) формально відтворював елемент будови найближчого оточення атома металу, зв'язаного з двома атомами нітрогену краю ароматичної плівки. У табл. 2 для порівняння наведено результати квантово-хімічних напівемпіричних і *abinitio* (базис MP2 6-31G*) розрахунків енергетичного ефекту двох стадій взаємодії 1,1-диметиленаміноетену (18) з нікель (II) хлоридом: утворення бідентатного комплексу (19) і з нього при додаванні ще 1 моль (18) тетрадентатного комплексу (20).



Таблиця 2. Квантово-хімічні розрахунки утворення комплексів 1,1-диметиленаміноетену (18) з нікель (II) хлоридом

Метод розрахунку	ΔG перетворення, ккал/моль	
	18 \rightarrow 19	19 \rightarrow 20
PM3	140	97
HF MP2 6-31G*	51	31

Як свідчать результати, друга стадія процесу є суттєво менш вигідною, і це підтверджується обома методами. Головним же висновком є твер-

дження, що напівемпіричні розрахунки, якісно відповідаючи характеру процесу, дають завищені результати щодо енергетичного ефекту реакції. Для нас є важливим, що геометрія комплексів, отримана напівемпіричним методом, підтверджується методом *ab initio*. Наприклад, за обома методами оптимізована структура комплексу (18) є плоска трапецієподібна, однак і тетраедрична структура є ненабагато менш стійкою.

Розглядаючи структуру електронних орбіталей комплексу (20), яку отримано шляхом розрахунку *ab initio*, ми досить несподівано виявили

орбіталь, що безпосередньо зв'язувала атоми нітрогену різних фрагментів (рис 7.). Тобто йон металу є не тільки посередником зв'язування, як це ми бачимо на структурі іншої орбіталі, а й сти-

мує пряме зв'язування краю різних плівок через спільні електронні орбіталі.

Як модель Z-подібного краю карбонових ароматичних плівок використаємо [1,8]нафтири-

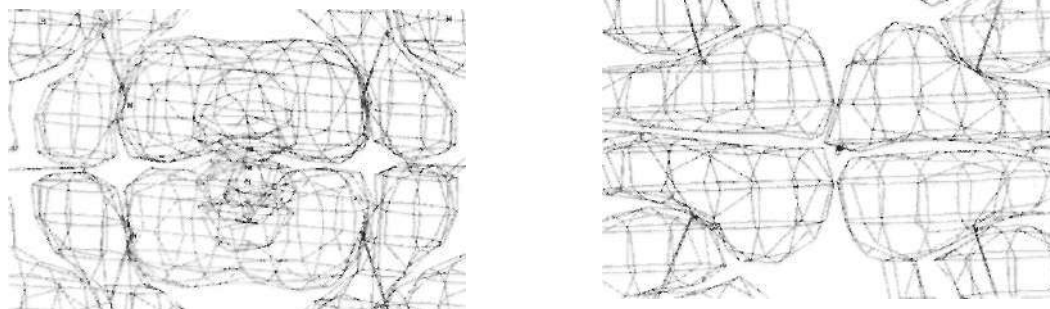
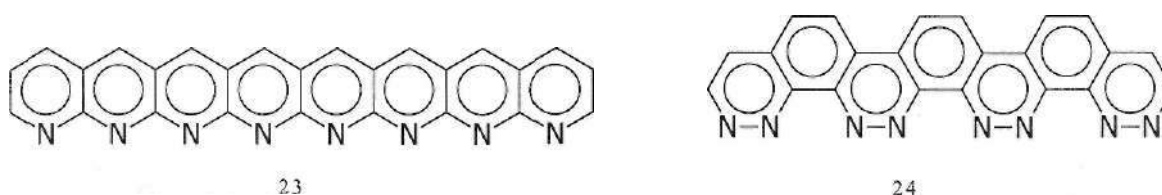


Рис. 7. Електронні орбіталі комплексу (20), що зв'язують атоми нітрогену з атомом нікелю (Б) та ті, що зв'язують атоми нітрогену між собою (А)



Таблиця 3. РМЗ розрахунок теплового ефекту процесів комплексоутворення [1,8]нафтиридину (21) і піридазино[4,3-н]ціноліну (22) з хлоридами нікелю (II) і купруму (I)

Вихідний гетероцикл (ВГ)	Реагент (Р)	ΔG перетворення, ккал/моль	
		ВГ \rightarrow ВГ·Р	ВГ·Р \rightarrow ВГ ₂ ·Р
[1,8]нафтиридин (21)	NiCl ₂	122	120
	CuCl	73	50
Піридазино[4,3-н]цінолін (22)	NiCl ₂	138	101
	CuCl	49	56

дин (21), а для моделювання А-краю - піридазино[4,3-н]цінолін (22). Результати розрахунку енергії комплексування таких субстратів із нікель (II) хлоридом і купрум (I) хлоридом наведено у табл. 3.

Порівнюючи комплексування [1,8]нафтиридину і неароматичного субстрату (18) з нікель (II) хлоридом, ми бачимо, що загальний енергетичний ефект не змінився, лише вирівнялись величини ΔG першої і другої стадій. Мало чим відрізняється комплексоутворення з нікель (II) хлоридом і субстрату, де замість піридинових кілець містяться піридазинові. Маємо на увазі, що тут іншими є не тільки характер гетероатомів, а й просторове їх розташування з іншим напрямком електронних хмар. Ми вже згадували причини нашого інтересу до купрум (I) хлориду. Розрахунки свідчать, що й CuCl може бути викорис-

таний для зв'язування обох типів нітрогенованих кордонів, однак міцність комплексів, що тут утворюються, є меншою.

Наступний крок масштабування проекту полягав у з'ясуванні питання, чи не будуть заважати один одному сусідні елементи полікомплексів при зв'язуванні двох фрагментів. Як модель для Z-подібного краю був використаний октаазаоктацен (23), а А-подібний край моделювали ланцюгом чотирьох бензоанельованих піридазинових кілець (24). Окрім комплексів купрум (I) хлориду, обчислювали комплекси з купрум (II) хлоридом. Порівняння величин ΔG відносно одного атома металу комплексу наведено у табл. 4. Головний висновок розрахунків полягає у тому, що сусідство кількох центрів комплексоутворення не заважає процесу зв'язування як Z-краю, так і А-краю. Відмінність, яку спостерігаємо у струк-

турі комплексів 1:1, стосується розміщення атомів галогену: вони виходять з площини ароматичної плівки, і комплекси мають тетраедричну геометрію.

Розрахунки на прикладі поліциклічних модельних субстратів показали можливість зв'язування плоских карбонових ароматичних плівок. Вірогідність подібного з'єднання карбонових

трубок ми перевірили на прикладі кільця дворядово-анельованих 16 циклів із Z-краєм із восьми атомами нітрогену (25) і кільця так само дворядово-анельованих 16 циклів, але з A-краєм восьми піридазинових нітрогенів (26). Порівняння величин ΔG комплексування кілець (25) та (26) відносно одного атома металу комплексу наведено у табл. 5.

Таблиця 4. РМЗ розрахунок комплексоутворення поліциклічних гетероциклічних систем 23 та 24

Гетероциклічний субстрат (ГС)	Кількість моль реагенту на 1 моль субстрату на першій стадії (nP)	ΔG перетворення, ккал/моль (у розрахунку на 1 моль солі)	
		ГС \rightarrow ГС·P _n	ГС·P _n \rightarrow ГС ₂ ·P _n
(23)	4·NiCl ₂	590 (147)	620 (155)
	4·CuCl	238 (59)	310 (77)
	4·CuCl ₂	382 (95)	124 (31)
(24)	3·NiCl ₂	518 (172)	336 (112)
	3·CuCl ₂	170 (56)	128 (42)
	3·CuCl	240 (80)	35 (11)

Таблиця 5. РМЗ розрахунок комплексоутворення кілець з нітрогенованим краєм 25 та 26

Гетероциклічне кільце (ГК)	Кількість моль реагенту на 1 моль субстрату на першій стадії (nP)	ΔG перетворення, ккал/моль (у розрахунку на 1 моль солі)	
		ГК \rightarrow ГК·P _n	ГК·P _n \rightarrow ГК ₂ ·P _n
(25)	4·NiCl ₂	1125 (281)	812 (203)
	4·CuCl	546 (136)	270 (67)
(26)	4·NiCl ₂	1545 (386)	-52 (-13)
	4·CuCl	168 (42)	535 (133)

Неможливість розташування у внутрішньому просторі кільця атомів хлору нікель (II) хлориду приводить до значної деформації комплексів, навіть до практичного розриву N-N зв'язків піридазинових кілець. Як результат, комплекс (26)₂·xNiCl₂ взагалі не може існувати. Наші сподівання, що для цього випадку кращим є варіант використання CuCl, справдилися. Саме таким чином з'єднані кільця найбільшою мірою зберігають симетричний характер циліндра.

Теоретично подібне «склеювання» нанотрубок може супроводжуватись також утворенням торів. Інший варіант утворення нанотрубки полягає у з'єднуванні бічних нітрогенованих країв однієї чи кількох стрічок. Наприклад, «склеювання» чотирьох стрічок типу (6) за допомогою купрум (I) хлориду призводить до утворення нанотрубки, фрагмент якої зображено на рис. 8.

Таким чином, виконане нами моделювання з використанням квантово-хімічних розрахунків свідчить, що:

- карбонові стрічки з нітрогенованим краєм можуть бути одержані полімеризацією сполук із кількома нітрильними групами;

- фрагменти плоских поліароматичних карбонових плівок із радикальним краєм здатні реагувати з диціаном або ціаноізоціаном, закриваючи реакційноздатну облямівку рядом піридинових або піридазинових атомів нітрогену;

- подібним чином полірадикальний край може бути захищений і в карбонових нанотрубках, наприклад, одразу після їх розрізання;

- обидва варіанти нітрогенованих кромки, як Z-подібна з піридиновими нітрогенами, так і A-подібна з піридазиновими нітрогенами, здатні утворювати комплекси з солями берилію, купрум, нікелю;

- край плівки з облямівкою комплексно приєднаних солей металів може зв'язуватись із вільним нітрогенованим краєм, тобто солі металів здатні виконувати функцію «клею» для сполучення двох нітрогенованих кромки.

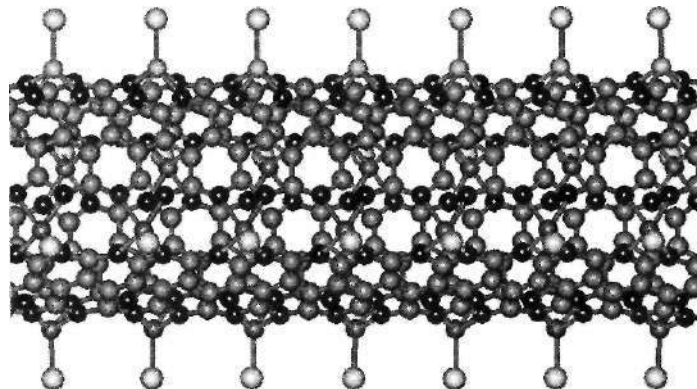


Рис. 8. Нанотрубка, утворена з чотирьох стрічок (б), що зв'язані комплексуванням із купрум (I) хлоридом

1. Ісаєв С. Д. Моделювання деяких реакцій диціану // Наук. записки НАУКМА.- 2004.- Т. 28: Хімічні науки та технології.- С. 62-65.
2. Robertson E. G, McNaughton D. IR Spectroscopy of OP-X Derivatives: Mistaken Identity on a Large Scale II J. Phys. Chem., A.- 2003.- V. 107.- P. 642-650.
3. Cremer D., Krieger M. Electric Field Gradients and Nuclear Quadrupole Coupling Constants of Isonitriles Obtained from Møller - Plesset and Quadratic Configuration Calculations II J. Phys. Chem.- 1992.- V. 96.- P. 3249-3245.
4. Rayat S., Glaser R. 5-Cyanoimino-4-oxomethylene-4,5-dihydroimidazole and Nitrosative Guanine Deamination. A Theoretical Study of Geometries, Electronic Structure, and N-Protonation II J. Org. Chem.- 2003.- V. 68.- P. 9882-9892.
5. Tahmassebi D. Substituent effects on the stability of carbodiimides II J. Chem. Soc- 2001.- V. 2.- P. 613-617.
6. Hore N. R., Russell D. K. Radical pathways in the thermal decomposition of pyridine and diazines: a laser pyrolysis and semi-empirical study II J. Chem. Soc- 1998.- V. 2.- P. 269-275.
7. Basiuk V., Kobayashi K. DFT Study of HCN and NeC-CeN Reactions with Hydrogen Species II International Journal of Quantum Chemistry.- 2004.- V. 99.- P. 92-101.
8. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al. General atomic and Molecular electronic-structure system (review) II J. Comput. Chem.- 1993.- V. 14(11).- P. 1347-1363.

S. Isayev, M. Kornilov

NITROGENIZED EDGES OF AROMATIC NANOFILMS

Capabilities of nitrogenized edge formation on the edges of carbon aromatic monolayers of the planar or nonplanar fragments (nanofilms), which protected the edges from further structural environmental transformation, have been considered. The binding of both borders with nickel or copper chlorides is modelling as the variant of utilization of heterocyclic regional fragment presence by the whole edge.