

УГЛЕРОДНАЯ СВЯЗЬ. МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛМАЗОИДА

А. А. Новиков, Л. В. Спивак

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Пермь, Букирева, 15

Углерод – химический элемент 4-ой группы главной подгруппы 2-го периода периодической системы Менделеева. Углерод – это довольно распространенный на Земле элемент, входящий в состав нефти, природного газа, древесины, угля, графита и других материалов. Открытие наноаллотропов углерода указало на новые возможности и области для изучения углерода. Множество исследований посвящены наномодификациям углерода, а за их открытие и изучение было присуждено несколько Нобелевских премий.

Целью работы являлось рассмотрение природы углеродной связи, а также описание углерода и его модификаций с современной точки зрения. С развитием науки растет и интерес к получению алмазоидов – мельчайших частиц, повторяющих тетраэдрическую структуру алмаза. Его свойства, возможности получения и перспективы применения рассмотрены в данной работе.

В атоме углерода есть 6 электронов, которые в невозбужденном атоме находятся на низших энергетических уровнях. Электронная структура основного состояния атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$. На нижнем энергетическом уровне находится 2 электрона, имеющих противоположно направленные спины [1].

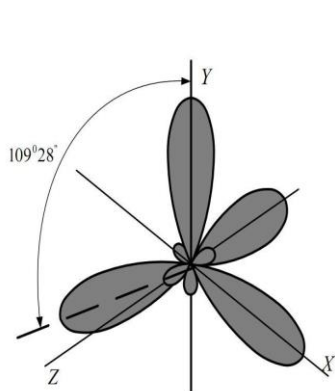


Рис. 1. Орбитали атома углерода в первом валентном состоянии

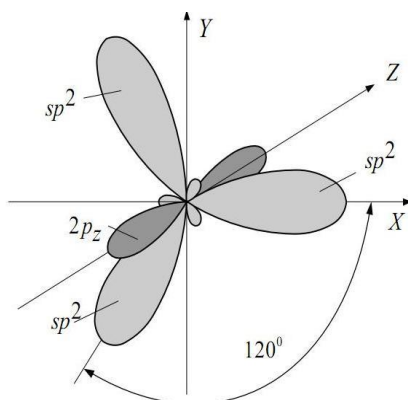


Рис. 2. Орбитали атома углерода во втором валентном состоянии

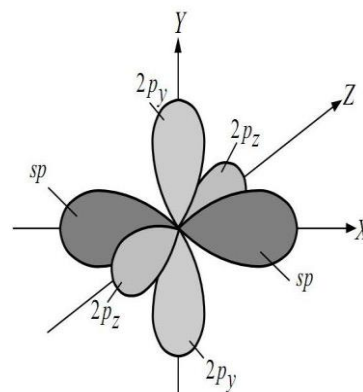


Рис. 3. Орбитали атома углерода в третьем валентном состоянии

В момент образования связи атом переходит из основного состояния в возбужденное. При этом происходит распаривание $2s$ -электронов и переход одного из них на свободную $2p$ -орбиталь. При таком переходе образуются 4 неспаренных электрона – один на сферически симметричной $2s$ -орбитали и три на взаимно перпендикулярных $2p$ -орбиталях. Внешняя s -орбиталь и три

p-орбитали формируют связи атома углерода с другими атомами. Поэтому атом углерода в органических соединениях всегда четырехвалентен. Распределения зарядов на этих орбиталях перекрываются с распределением зарядов каждого связанного с углеродом атома. На рис. 1-3 показаны 3 основных типа связи, образующиеся у углерода: sp , sp^2 , sp^3 , при смешении одной 2s-орбитали и, соответственно, одной, двух или трех 2p-орбиталей [2].

Долгое время ученым было известно только 2 модификации углерода: графит и алмаз. Эти две аллотропные модификации распространены в природе и наиболее изучены к настоящему времени. В 1960 году была открыта группой А. М. Сладкова третья аллотропная модификация углерода – карбин. Синтез углеродных фуллеренов и нанотрубок в конце 20 века открыл современный этап представлений об аллотропии углерода и инициировал постановку многочисленных экспериментов и работ по синтезу наноформ углерода. Позднее были открыты астралены, графены и другие наноаллотропы углерода.

Известно, что алмаз обладает многими уникальными свойствами. Он имеет феноменальную прочность, которая обусловлена тем, что каждый атом углерода в кристаллической решетке алмаза связан с четырьмя другими атомами прочными ковалентными связями C–C. С развитием нанотехнологий возрос интерес к получению алмазных частиц нанометрового размера и возникла идея существования алмазоидов.

Алмазоид – это углеводород, в котором атомы углерода образуют тетраэдральную пространственную решетку, точно такую же, как и в алмазе. Между собой атомы углерода связаны ковалентной связью, а свободные связи поверхностных атомов заняты атомами водорода [3].

Два ядра адамантана могут иметь между собой 1, 2, 3 или 6 общих атомов углерода. Эта группа соединений получила название [n] диадамантанов, где n – число общих атомов углерода. Первым углеводородом этого ряда является [6] диадамантан, тривиальное название диамантан. Углеводороды адамантан, диамантан, триамантан, терамантан и т. д. составляют гомологический ряд углеводородов алмазоподобного строения с формулой $C_{4n+6}H_{4n+12}$ [4].

Впервые на возможность существования углеводорода состава $C_{10}H_{16}$ с алмазоподобным строением молекулы указывал Деккер в 1924 году. Как индивидуальное химическое соединение адамантан был выделен С. Ландой и В. Махачеком в 1933 году из нефти Годонинского месторождения. Первый успешный синтез адамантана удалось осуществить Прелогу в 1941 году, а Шлейер и Дональдсон разработали эффективный метод получения больших количеств адамантана [4].

Адамантан – химическое соединение, насыщенный трициклический мостиковый углеводород с формулой $C_{10}H_{16}$. Название произошло от греческого «adamas» – алмаз. Молекула адамантана (рис. 4) состоит из трёх циклогексановых фрагментов, находящихся в положении «кресло»

16 атомов водорода и 10 атомов углерода, образующие молекулу адамантана, могут быть отнесены к мостиковым и узловым типам. В молекуле адамантана насчитывается четыре узловых и шесть мостиковых положений [5].

Молекула адамантана обладает высокой симметрией. Кристаллический адамантан существует в виде гранцентрированной кубической решётки ($a = 9.426 \pm 0.008 \text{ \AA}$). При охлаждении этой формы до температуры ниже -65 C наблюдается фазовый переход с образованием объёмно-центрированной тетрагональной решётки ($a = 6.641 \text{ \AA}$, $c = 8.875 \text{ \AA}$) [4].

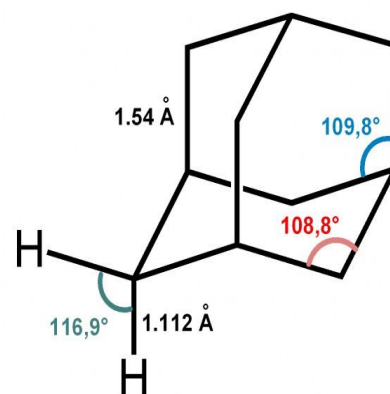


Рис. 4. Молекула адамантана

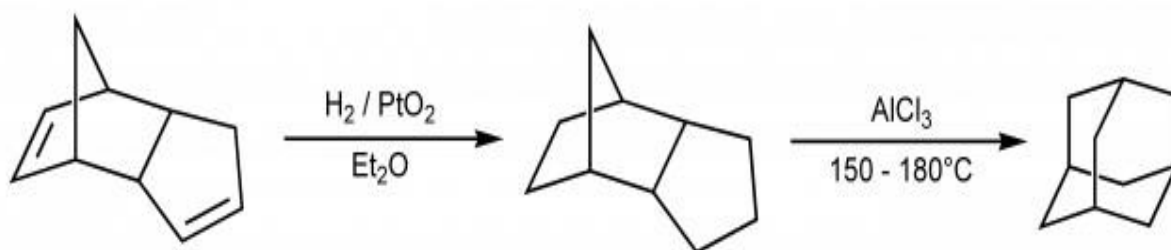


Рис. 5. Синтез адамантана

На рис. 5 показан метод Шлейера, использующийся в данный момент для синтеза адамантана. Димер циклопентадиена подвергается каталитическому гидрированию, после чего изомеризуется в адамантан при катализаторе — кислоте Льюиса. Выход составляет 13-15% [6]. В настоящее время адамантан и его производные уже используются человеком. Производные адамантана нашли практическое применение в качестве лекарственных препаратов, обладающих различной биологической активностью [5]. С помощью адамантана также были получены алмазоподобные плёнки, которые в прочности всего в три раза уступают алмазу. Они образуются при воздействии на пары адамантана 2 видов электрических разрядов – тлеющего и высокочастотного. Некоторые алкильные производные адамантана нашли применение в качестве рабочей жидкости в гидравлических установках [3].

Алмазоиды могут использоваться в тех же областях, что и наноалмазы: смазках, маслах и охлаждающих жидкостях. Использование наноалмазов в маслах увеличивает ресурс работы моторов и трансмиссий. Весьма перспективны для практического использования полимерные материалы, полученные на основе адамантана. Алмазоид является первым претендентом в

списке материалов, из которых в перспективе могут быть изготовлены медицинские нанороботы и наноинструменты, так как обладает высокой биосовместимостью [3].

В статье был рассмотрен углерод, его модификации и природа углеродной связи. Дано краткое описание алмазоидов, их свойств и методов получения, а также направления его применения. Алмазоид является перспективным соединением, имеющим широкие возможности дальнейшего применения в различных отраслях человеческой жизни. За это его уже называют наноматериалом будущего.

Список литературы

1. *Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. (Introduction to Nanotechnology) М.: Техносфера, 2005. 336 с.
2. *Голушкова Е. Б.* Химия органических соединений. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та, 2009. 113 с.
3. *Рыбалкина М.* Нанотехнологии для всех. 2005. 444 с.
4. *Багрий Е. И.* Адамантаны – получение, свойства, применения. М.: Наука, 1989. 264 с.
5. *Морозов И.С., Петров В.И., Сергеева С.А.* Фармакология адамантанов. Волгоградская медицинская академия, 2000. 320 с.
6. Adamantane. Organic Syntheses. Coll. 1973. Vol. 5. P. 16