

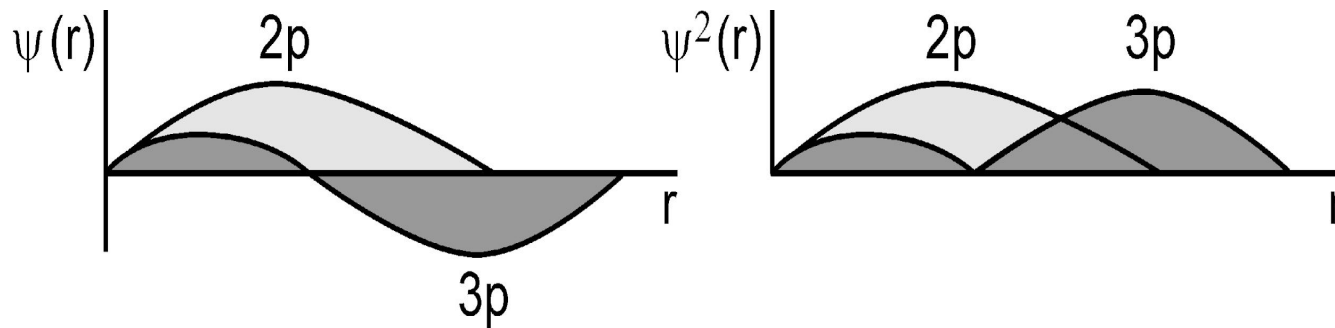
• ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМА УГЛЕРОДА И ОТДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Кремний и углерод. Оба этих элемента находятся в 4-ой группе Периодической системы и, следовательно, не являются типичными металлами или типичными изоляторами, скорее их можно отнести к полупроводникам. В то же время известно около миллиона соединений на основе углерода и гораздо меньшее число (десятки) на основе кремния, в чем причина?

N	n- главное	l- азимутал.	C	N	O	Si
6	3	3d				
5	3	3p				↑↑
4	3	3s				↑↓
3	2	2p	↑↑	↑↑↑	↑↓↑↑	↑↓↑↓↑↓
2	2	2s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	1	1s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Обычные АО содержат по 2 электрона, по правилу Гунда вырожденные p-АО заполняются вторым электроном только в том случае, если заполнены все вырожденные оболочки P_x , P_y , P_z .

- вероятность нахождения электрона около ядра для различных атомных орбиталей: 1s орбиталь имеет один максимум, расстояние максимума от ядра $\sim 0,5A$, 2s — два максимума (0,4A, 2,6A) 2p — один максимум (2,3 A) и близкую к нулю вероятность вблизи ядра



- *Радиальные волновые функции и плотность вероятности нахождения электрона для 2p и 3p атомных орбиталей.*
- в атоме кремния последней заполненной орбиталью является трехкратно вырожденная 3p орбиталь, вероятность нахождения электрона около ядра для этой орбитали имеет 2 максимума и один узел

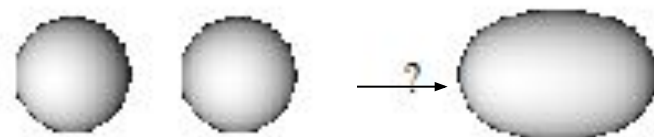
Молекулярные орбитали

способность образовывать устойчивые соединения зависит

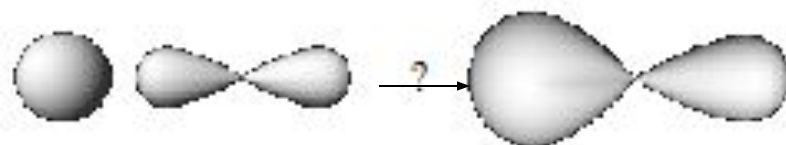
от величины интеграла перекрывания

$$\int \psi_1(r) V(r) \psi_2(r) dr$$

$\psi_1(r)$, $\psi_2(r)$ — невозмущенные атомные волновые функции, соответствующие электронам на атомах 1 и 2, соответственно, а $V(r)$ — потенциал возмущения, связанный с наличием второго центра. Указанный потенциал знакопостоянен, тогда как волновые функции для достаточно сложных атомных конфигураций могут быть знакопеременными. Ясно, что в последнем случае, когда под знаком интеграла стоит знакопеременная величина, значение интеграла меньше. Именно так обстоит дело с орбиталями с главным квантовым числом большим, чем 2, и в этом отношении, как будет показано, элементы второго ряда имеют преимущества перед элементами из более высоких рядов.



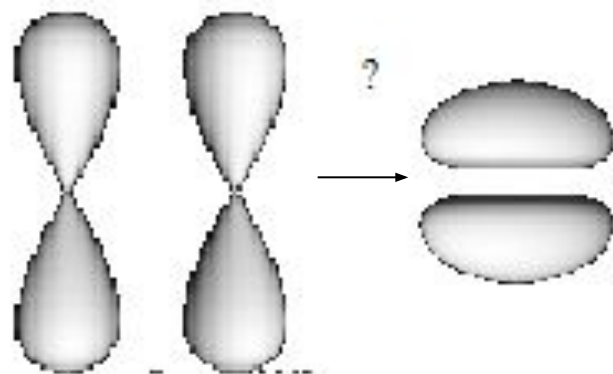
Сигма связь из двух s-АО.



Сигма связь из s-АО и p-АО.



Сигма связь из двух p-АО. Главные оси двух p-АО лежат на одной прямой



Пи связь из двух p-АО.

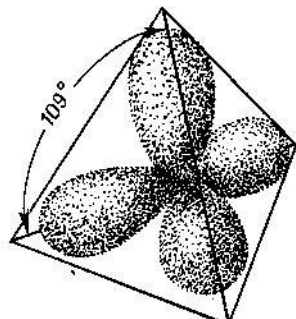
Главные оси двух p-АО - параллельны

Гибридизация АО в С. Валентности атома С в различных соединениях

(алканы, алкены, алкины).

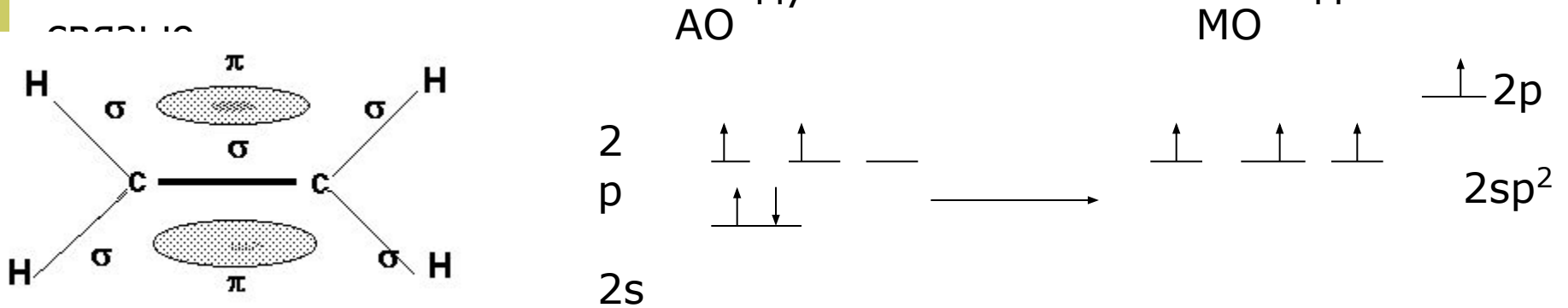
В основном состоянии атом С двухвалентен — может образовывать ковалентную связь с двумя атомами Н, однако CH_2 является нестабильным соединением, более стабильным оказывается метан — CH_4 . Как можно это объяснить?

Наличие потенциала возмущения при образовании МО (от соседних атомов) приводит к гибридизации 2s и 2p АО. Гибридизация — способ образования АО с учетом отталкивания электронных пар валентной оболочки. Ослабление отталкивания между электронными парами валентной оболочки достигается максимально возможным удалением этих пар друг от друга (две пары электронов в атоме располагаются под углом 180° между парами, три пары — под углом 120° и т.д.) Гибридизация 2s и всех трех 2p АО приводит к образованию 4 гибридных орбиталей с одинаковой энергией — каждая из них обозначается $2sp^3$ (2 означает главное квантовое число, а sp^3 — указывает на то что орбиталь состоит на 1/4 из 2s-орбитали и на 3/4 из 2p-орбитали). Это приводит к 4 эквивалентным орбиталям с углами 109.5° между ними. Такая гибридизация обеспечивает минимальное отталкивание между 4 связывающими парами электронов в метане. Гибридизация — это способ, с помощью которого принимает геометрию, обусловленную отталкиванием эл. валентной оболочки.

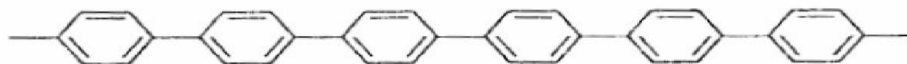


Класс соединений, в которых С выступает в $2sp^3$ гибридизованном состоянии называется **алканы** ($\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$), к ним относятся **метан** (CH_4), пропан, полиэтилен, а также алмаз

еще одно возбужденное состояние углерода связано с sp^2 гибридизацией. Гибридизация в этом случае происходит между 2 и двумя из трех 2p АО, получается 3 sp^2 гибридизованных орбитали, расположенных в одной плоскости под углом 120 и одна перпендикулярная к ним негибридизованная 2p орбиталь. Таким состоянием атома С объясняется существование класса соединений — **алкены ($C_n H_{2n}$)**, к ним относятся **этилен (C_2H_4)**, полиацетилен и др. Рассмотрим молекулу этилена C_2H_4 . Четыре sp^2 орбитали (по две от каждого атома С) образуют сигма связи с атомами Н, Две такие же орбитали (по одной от каждого С) образуют сигма связь между атомами С, а две 2p АО образуют пи связь между атомами С.

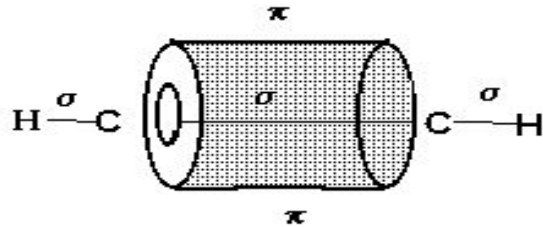


Полиацетилен
(CH)_n

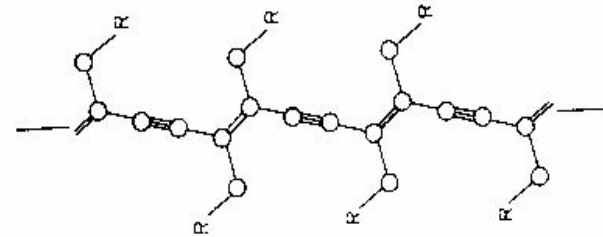


Полифенилен

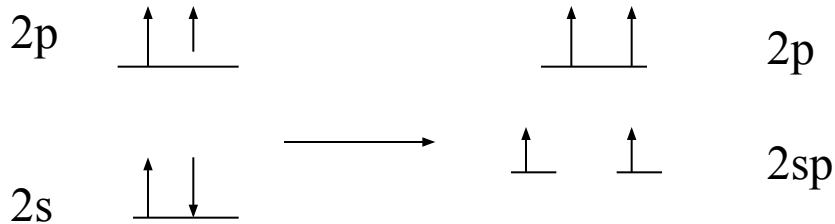
рассмотрим последнее возбужденное состояние атома углерода — sp гибризованное. В этом случае s орбиталь гибридизуется с одной $2p$ орбиталью и остаются две заполненные $2p$ орбитали. Две sp орбитали расположены под углом 180° , две p -орбитали перпендикулярны им и друг другу. В такой гибридизации C выступает в соединении ацетилен и ряде других соединений, называемых **алкины** ($C_n H_{2n-2}$). В **ацетилене** (C_2H_2) два водорода присоединяются к двум sp орбиталям, между атомами C образуется одна σ и две π связи (тройная связь), причём две π связи образуют цилиндрическое облако π электронов около двух атомов C



ацетилен

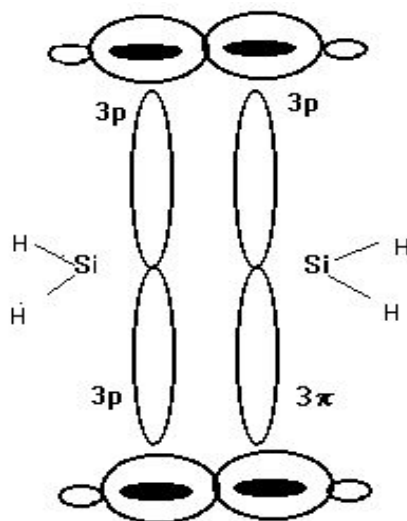
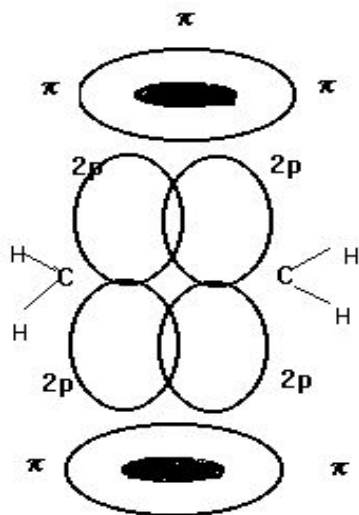


полидиацетилен



главной особенностью атома С (также как и О и N) является способность к гибридизации и к образованию соединений с двойными и тройными связями, в которых присутствует π -связь.

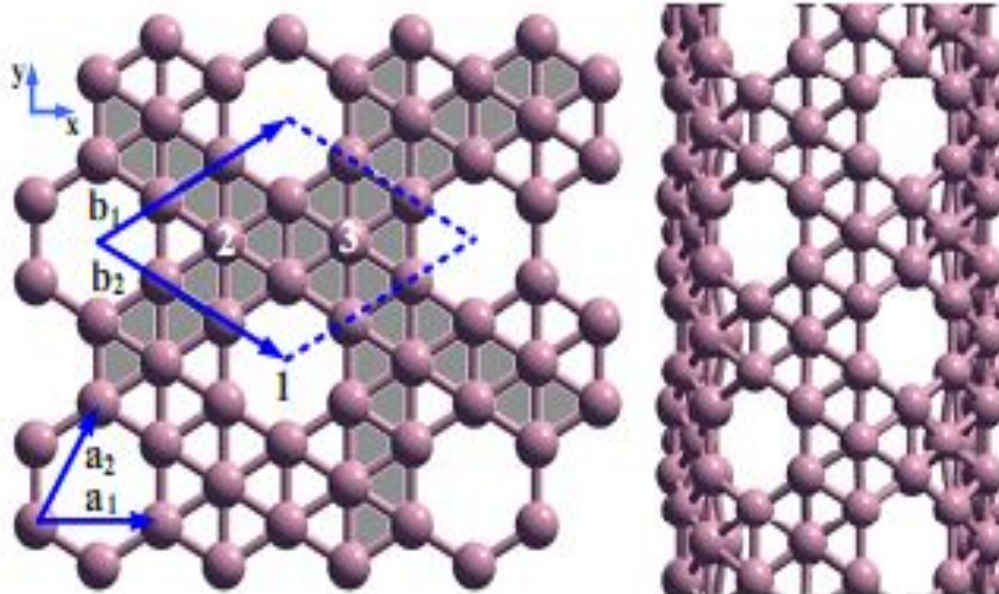
Следствием этого является огромное количество соединений на основе С в том числе и таких сложных как энзимы и другие биоактивные соединения. В отличие от органики кремний не образует устойчивых соединений с двойными и тройными связями (нет π -связей), поскольку перекрытие $3p$ АО оказывается достаточно слабым, число соединений на основе кремния можно пересчитать по пальцам



*. Пример
образования MO из
двух $2p$ АО
углерода и MO из
двух $3p$ АО
кремния. C_2H_4
этилен
(стабильное
соединение), Si_2H_4
(нестабильное
соединение)*

□ Несомненный интерес представляет бор(2s, 2p орбиталь с одним электроном), поскольку при образовании молекул в нем тоже могут образовываться пи-связи, так в настоящее время уже синтезированы аналог графена (металл) и аналог нанотрубок на основе бора (B_3M_3) –

М€



(a)

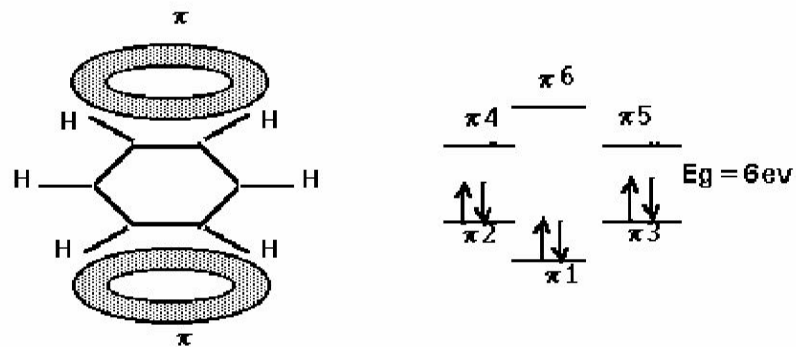
(b)

Ароматические углеводороды

(с делокализованной системой - электронов)

Результаты

рентгеноструктурного и спектрального анализа показали, что все длины связей между атомами С в бензоле равны 1.39 \AA , (в других соединениях длины двойной и одинарной связи отличаются; $C=C - 1.2 \text{ \AA}$, $C-C - 1.34 \text{ \AA}$, $C-C - 1.54 \text{ \AA}$); радиус молекулы — 1.4 \AA . Углы между атомами С или группами С-Н составляют 120° . Атомные орбитали С в бензоле sp^3 гибридизованы, т.е. на каждую пару атомов приходится одна π -связь. Электроны от 3-х таких связей делокализованы, плотность электронов равномерно распределена по двум кольцам (верхнему и нижнему).



Метод ЛКАО дает 3 связывающих -орбитали (основных уровней) и 3 разрыхляющих орбитали. Связывающие орбитали по принципу Паули заполнены электронами с противоположными спинами. Зазор между ними равный ширине запрещенной зоны или двойному интегралу перекрытия $-2t$ составляет 6 эВ.

Ароматические углеводороды с симметрией D_{2h} (осевой) — полиацены

бензол C_6H_6 - $E_g = 6$ эВ

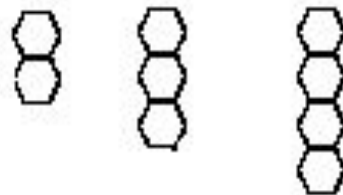
нафталин $C_{10}H_8$ — $E_g = 5$ эВ

антрацен $C_{14}H_{10}$ — $E_g = 3.9$ эВ

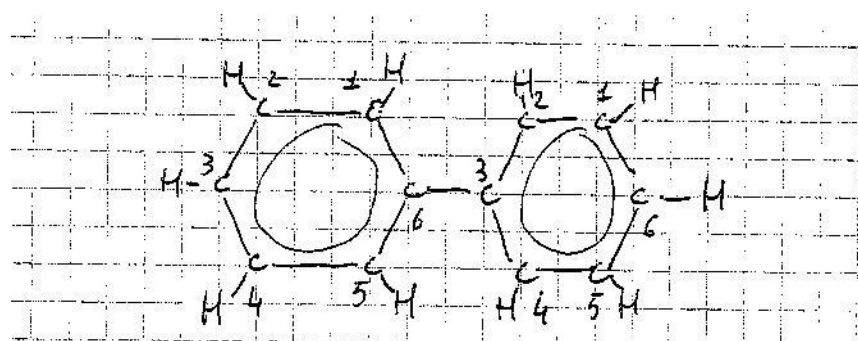
тетрацен $C_{18}H_{12}$ - $E_g = 2.8$ эВ

пентацен $C_{22}H_{14}$ - $E_g = 2.2$ эВ

$E_g = 2t$

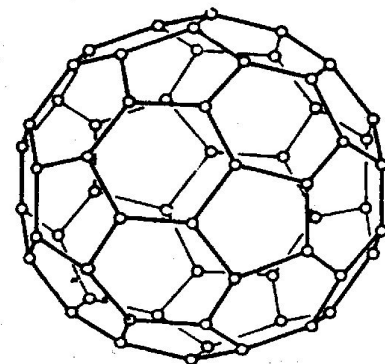


Бифенил $E_g = 2t - t_1$

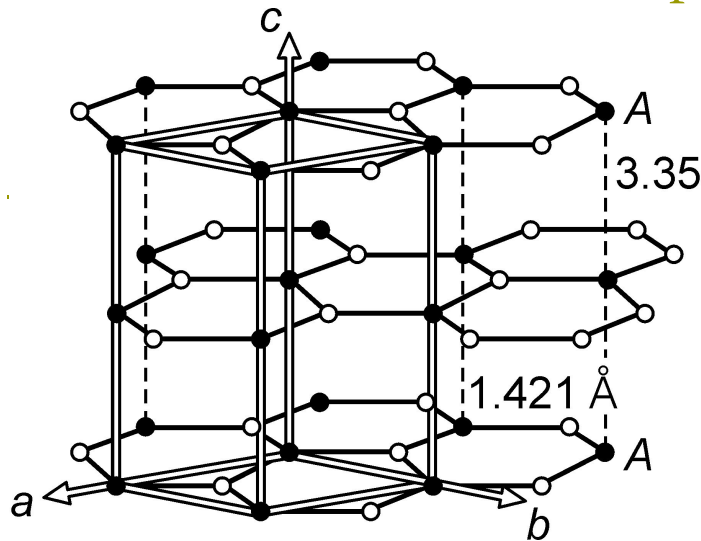


Ароматические углеводороды с другой молекулярной симметрией (круговой): Коронен $C_{24}H_{12}$ — $E_g = 1.0$ эВ (полупроводник, используется в фотоэлементах), , Графит, графен — $E_g = 0$ эВ (вдоль упорядоченных двумерных слоев).

фуллерен C_{60} — $E_g = 1.5$ эВ (полупроводник) 12 - пентагенов, 20-гексагенов



Графит и графен



В каждом слое расстояние между атомами одинаково и равно 1.42 \AA , расстояние между слоями 3.35 \AA , т.е. взаимодействие между слоями значительно меньше, чем в плоскости слоев (соответствующие интегралы перекрытия 0.39 и 3.16 эВ). Анизотропия проводимости очень велика: $2 \cdot 10^4 - 8 \text{ (ом см)}^{-1}$ вдоль и поперек слоев. Подвижность носителей вдоль слоев очень высока $\sim 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а концентрация носителей относительно мала 10^{19} см^{-3} .

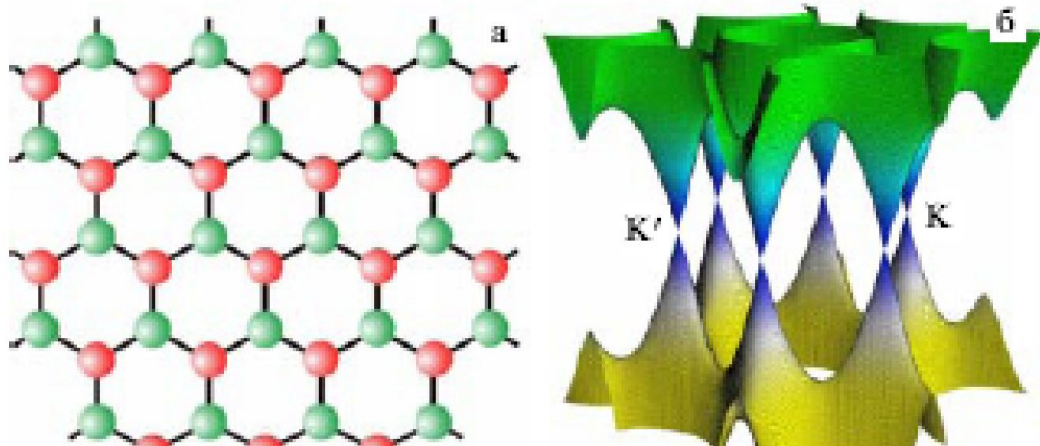
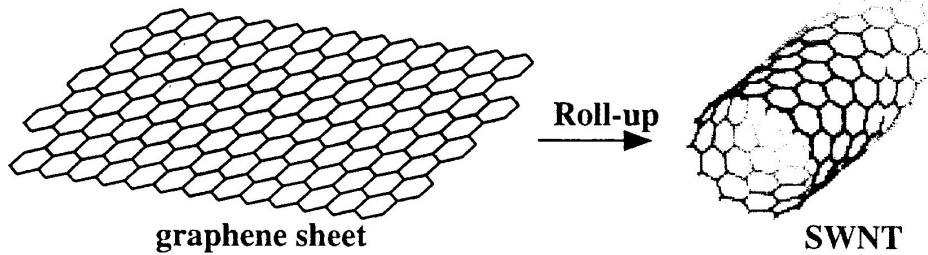


Рис. 2. (а) Кристаллическая структура графена. Две подрешетки обозначены разным цветом. (б) Зонная структура графена: зона проводимости и валентная зона соприкасаются в точках К и К'.

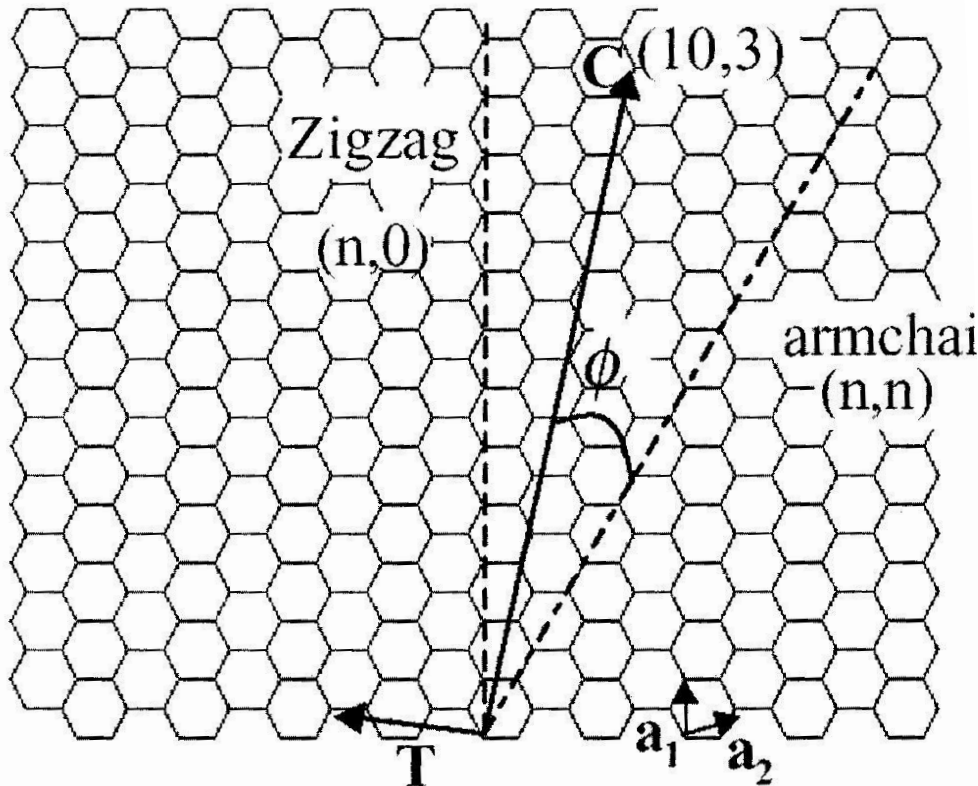
Носители в графен инжектируются из затвора: $n, p \sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$. подвижность $2 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 300К
Созданы полевые транзисторы с баллистическим транспортом и др.

Нанотрубки



Нанотрубки- свернутые спиралью слои графита Стенки- гексагены, Шапочки- пентагоны и гексагены. Очень прочные (в электронном микроскопе можно видеть термические колебания нанотрубок и из зависимости амплитуды колебаний от T определить модуль Юнга $=10^4$ ГП, сталь -200ГП).

Трубки характеризуются индексами m, n –координаты линии, перпендикулярно которой закручивается НТ. Диаметр НТ= $0,08(m^2+mn+n^2)$ нм
Если $n-m=3p$ ($p=0,1,2\dots$), трубка –металлическая, остальные полупроводниковые



Физические эксперименты, подтверждающие наличие делокализованной системы электронов в ароматических соединениях

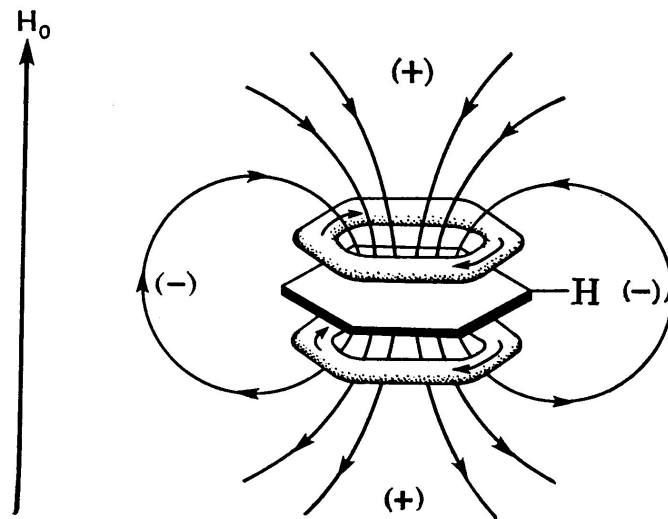
ЯМР на бензоле

Самым распространенным критерием ароматичности является возникновение кольцевого тока при приложении внешнего магнитного поля. В молекуле бензола (вследствие делокализации электронов в виде колец над плоскостью молекулы и под ней) во внешнем магнитном поле H_0 возбуждается кольцевой ток, π -электроны начинают двигаться по замкнутому кругу (Рис. 2.8). Этот ток в свою очередь, возбуждает аксиальное магнитное поле. В результате атомы H находятся в более сильном поле и вступают в ЯМР (ядерный магнитный резонанс) при меньшем внешнем поле, что приводит к сдвигу соответствующей линии ЯМР.

Величина сдвига δ , связанная с наличием кольцевого тока радиуса R:

$$\delta = -\frac{\chi_{\perp}}{3R^3}$$

где χ_{\perp} — магнитная восприимчивость в направлении перпендикулярном приложенному магнитному полю. Этот сдвиг для бензола равен 1.46 м.д. (миллионные доли от рабочей частоты спектрометра) и соответствует теории при $R=1.6\text{\AA}$ (что равно радиусу молекулы бензола)



- сама молярная магнитная восприимчивость, связанна с кольцевым током, для бензола в перпендикулярном магнитном поле равна :

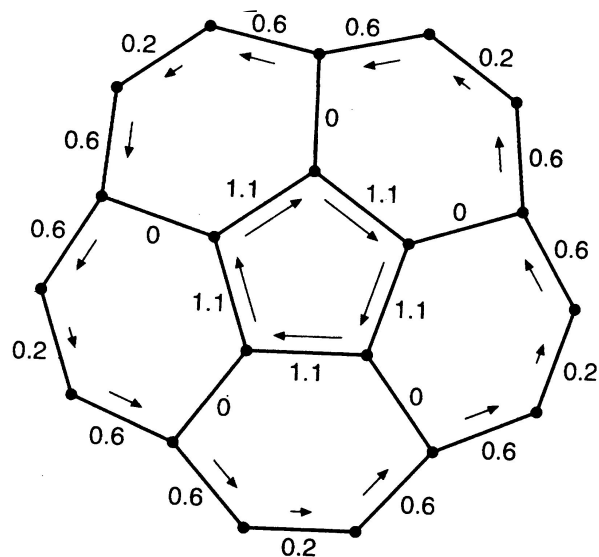
$$\chi_{\perp} = -6 \frac{Ne^2}{4mc^2} R^2$$

- где N – число Авогадро. Этот вклад в магнитную восприимчивость всегда отрицателен поскольку индуцируемый магнитный поток противоположен направлению приложенного магнитного поля. Используя значения χ_{\perp} при низкой температуре, можно рассчитать радиусы вращения □ электронов в полностью

углеродных соединений.	χ_{\perp}	χ –магн воспр.77К	δ - сдвиг ЯМР
Алмаз	0,7	-5	
бензол	1,6	-40	7,3
графит	7,8	-88	-
C ₆₀	0,7	- (5-0)	2,8 и 6,3
нанотрубки	100	-300	-

- Неожиданным оказывается тот факт, что рассчитанный радиус для C_{60} оказывается очень малым порядка атомного; при этом размер самой молекулы C_{60} порядка 7 \AA .

- Объяснение этого явления связано с тем, что в фуллеренах под действием магнитного поля проявляются как диамагнитные так и парамагнитные кольцевые токи, которые гасят друг друга.
- зафиксирована сильная анизотропия магнитной восприимчивости нанотрубок. Это значит, что кольцевые токи текут в плоскости, перпендикулярной



и радиус порядка радиуса трубки.