

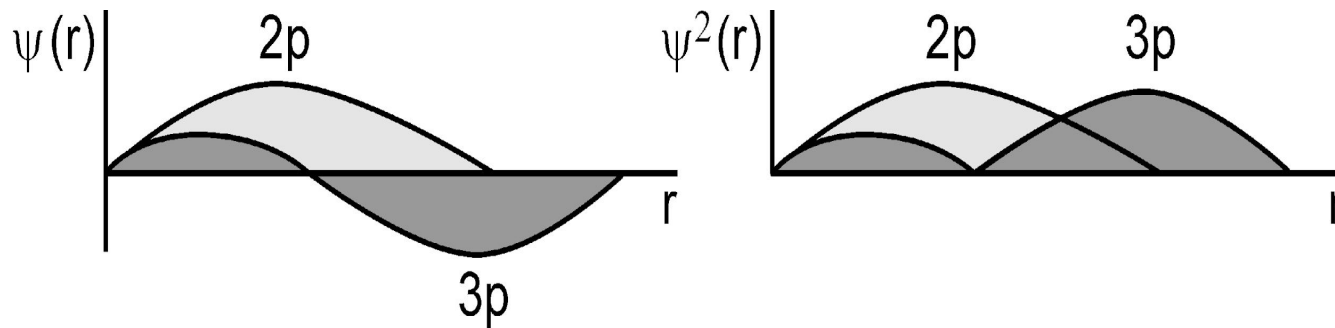
## • ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ АТОМА УГЛЕРОДА И ОТДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

**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-<br>главное | l-<br>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<sub>x</sub>, P<sub>y</sub>, P<sub>z</sub>.

- 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

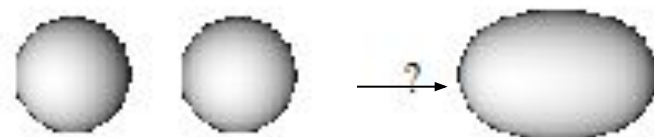
способность образовывать устойчивые соединения зависит

от величины интеграла перекрывания

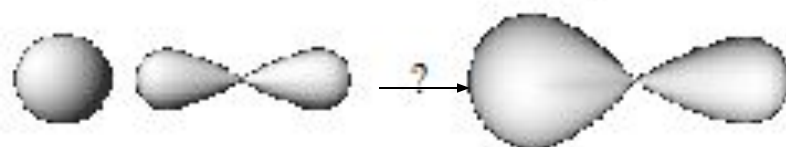
---

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

$\psi_1(r)$ ,  $\psi_2(r)$  — 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.



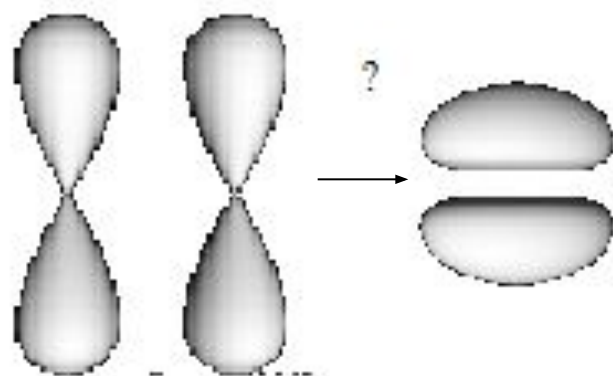
Сигма связь из двух s-АО.



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.

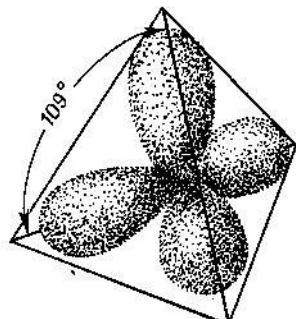
Главные оси двух p-АО - параллельны

## Гибридизация АО в С. Валентности атома С в различных соединениях

(алканы, алкены, алкины).

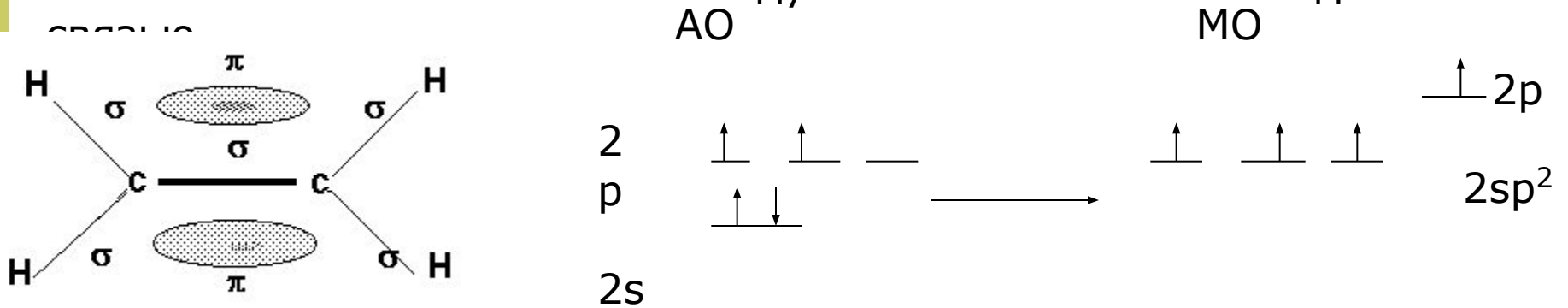
В основном состоянии атом С двухвалентен — может образовывать ковалентную связь с двумя атомами Н, однако  $\text{CH}_2$  является ~~нестабильным соединением, более стабильным оказывается метан —  $\text{CH}_4$~~ . Как можно это объяснить?

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.

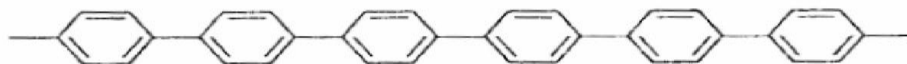


Класс соединений, в которых С выступает в  $2sp^3$  гибридизованном состоянии называется **алканы ( $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$ )**, к ним относятся **метан ( $\text{CH}_4$ )**, пропан, полиэтилен, а также алмаз

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.

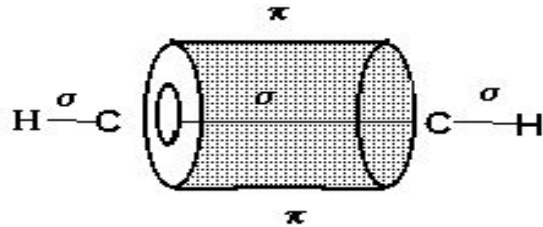


Полиацетилен  
( $CH$ )<sub>n</sub>

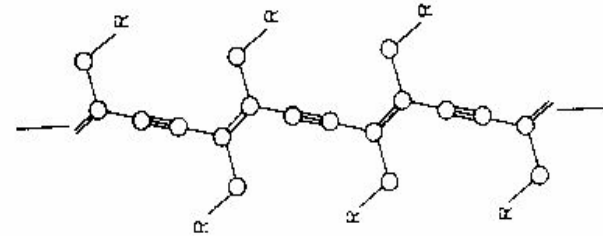


Полифенилен

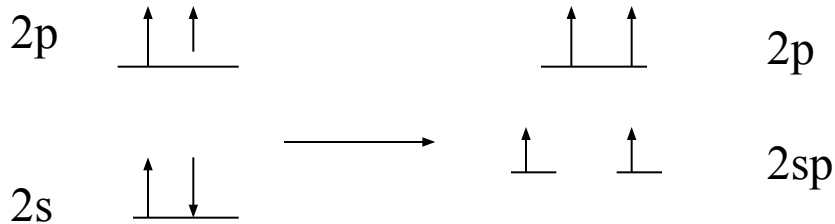
рассмотрим последнее возбужденное состояние атома углерода —  $sp$  гибризованное. В этом случае  $s$  орбиталь гибридизуется с одной  $2p$  орбиталью и остаются две заполненные  $2p$  орбитали. Две  $sp$  орбитали расположены под углом  $180^\circ$ , две  $p$ -орбитали перпендикулярны им и друг другу. 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  $\sigma$  и две  $\pi$  связи (тройная связь), причём две  $\pi$  связи образуют цилиндрическое облако  $\pi$  электронов около двух атомов  $C$



ацетилен

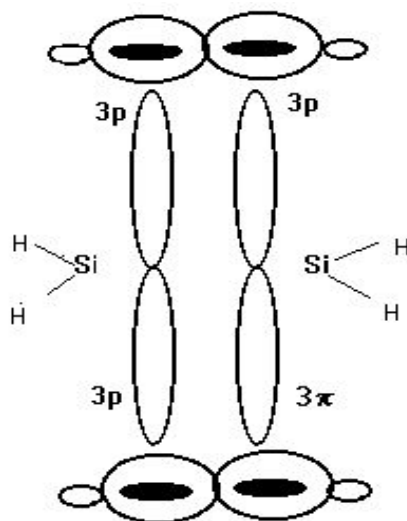
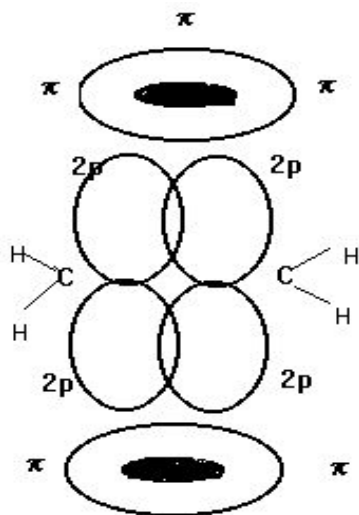


полиацетилен



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  $\pi$ -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  $\pi$ -связей), поскольку перекрытие  $3p$  АО оказывается достаточно слабым, число соединений на основе кремния можно пересчитать по пальцам

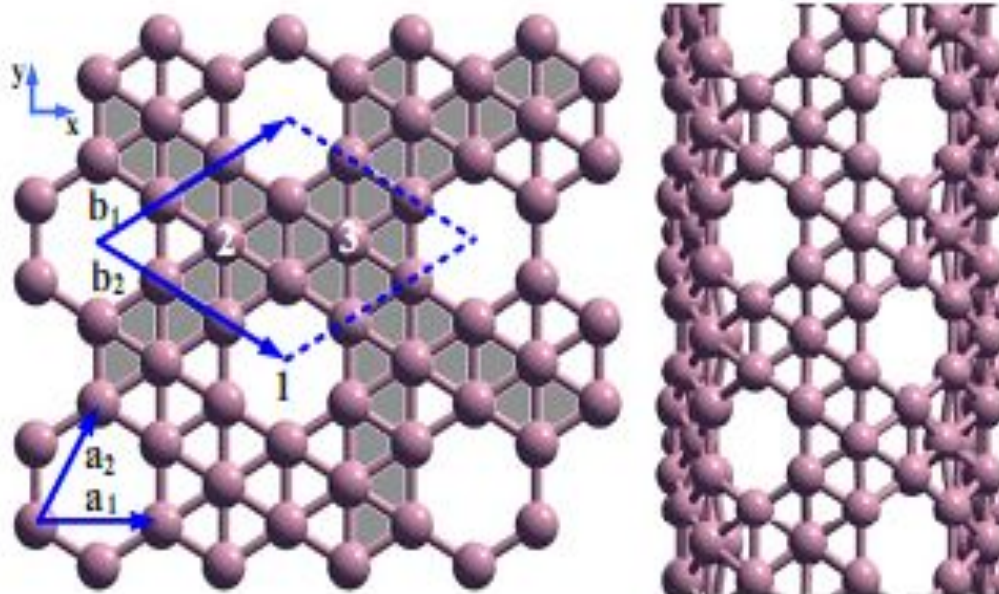


*. Пример  
образования MO из  
двух  $2p$  АО  
углерода и MO из  
двух  $3p$  АО  
кремния.  $C_2H_4$   
этилен  
(стабильное  
соединение),  $Si_2H_4$   
(нестабильное  
соединение)*



□ 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)

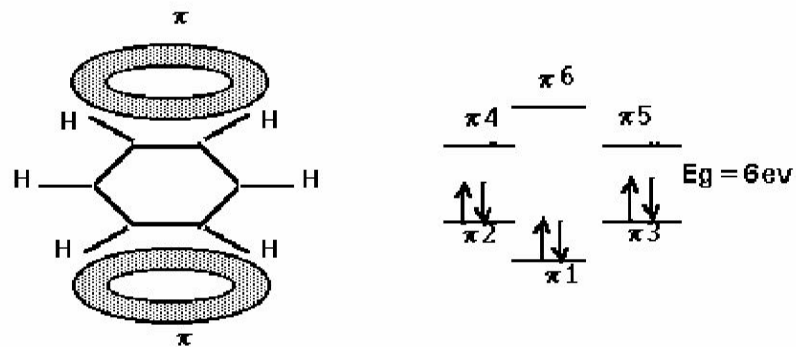
(b)

# Ароматические углеводороды

(с делокализованной системой - электронов)

Результаты

рентгеноструктурного и спектрального анализа показали, что все длины связей между атомами С в бензоле равны  $1.39 \text{ \AA}$ , (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 —  $1.4 \text{ \AA}$ . Углы между атомами С или группами С-Н составляют  $120^\circ$ . Атомные орбитали С в бензоле  $sp^3$  гибридизованы, т.е. на каждую пару атомов приходится одна  $\pi$ -связь. Электроны от 3-х таких связей делокализованы, плотность электронов равномерно распределена по двум кольцам (верхнему и нижнему).



Метод ЛКАО дает 3 связывающих  $\pi$ -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

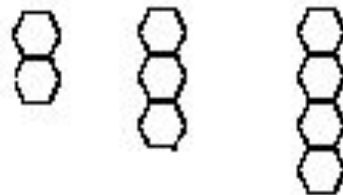
нафталин  $C_{10}H_8$  —  $E_g = 5$  эВ

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

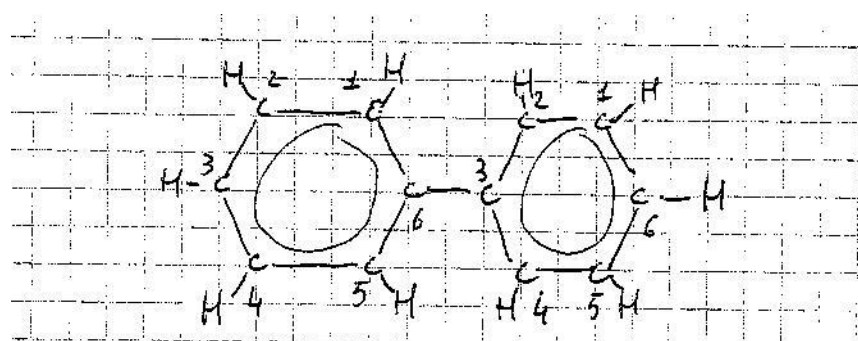
тетрацен  $C_{18}H_{12}$  -  $E_g = 2.8$  эВ

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

$E_g = 2t$

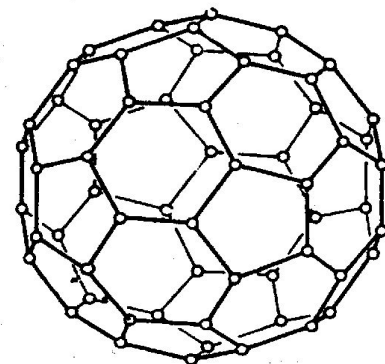


Бифенил  $E_g = 2t - t_1$

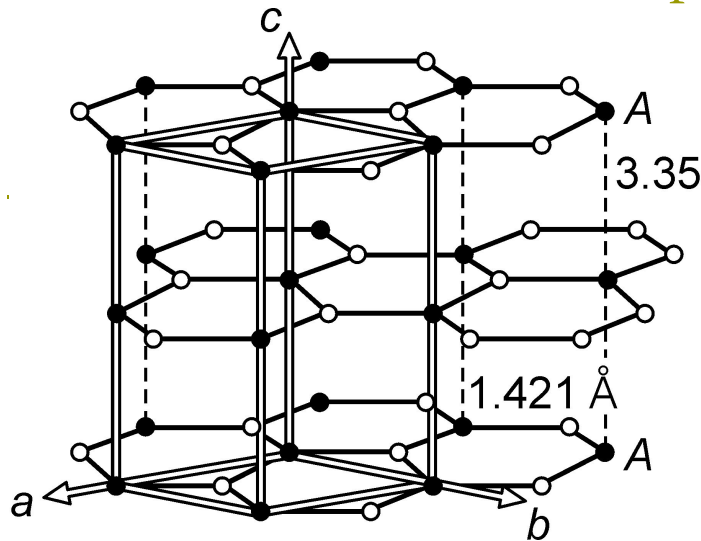


Ароматические углеводороды с другой молекулярной симметрией (круговой): Коронен  $C_{24}H_{12}$  —  $E_g = 1.0$  эВ (полупроводник, используется в фотоэлементах), , Графит, графен —  $E_g = 0$  эВ (вдоль упорядоченных двумерных слоев).

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  $1.42 \text{ \AA}$ , расстояние между слоями  $3.35 \text{ \AA}$ , т.е. взаимодействие между слоями значительно меньше, чем в плоскости слоев (соответствующие интегралы перекрытия  $0.39$  и  $3.16 \text{ эВ}$ ). 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  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

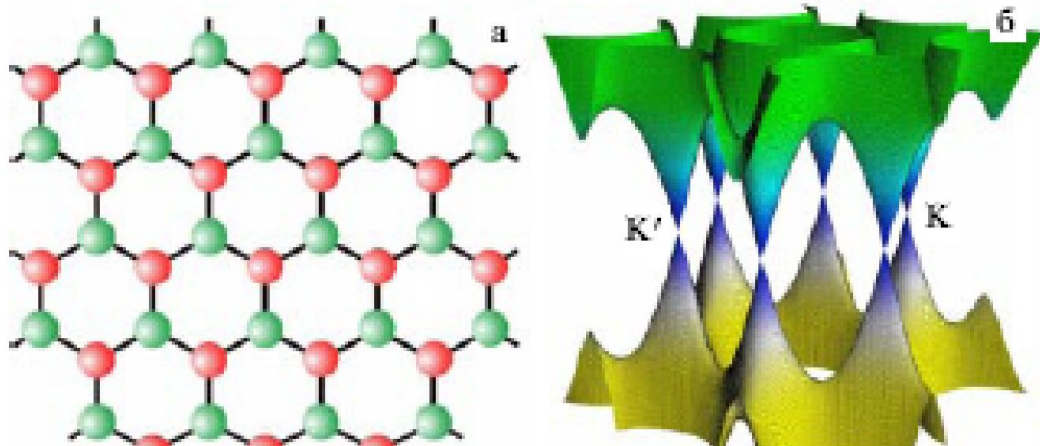
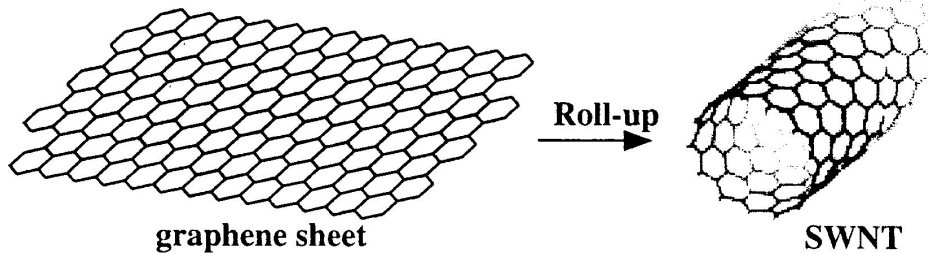


Рис. 2. (а) Кристаллическая структура графена. Две подрешетки обозначены разным цветом. (б) Зонная структура графена: зона проводимости и валентная зона соприкасаются в точках К и К'.

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  $300\text{К}$   
Созданы полевые транзисторы с баллистическим транспортом и др.

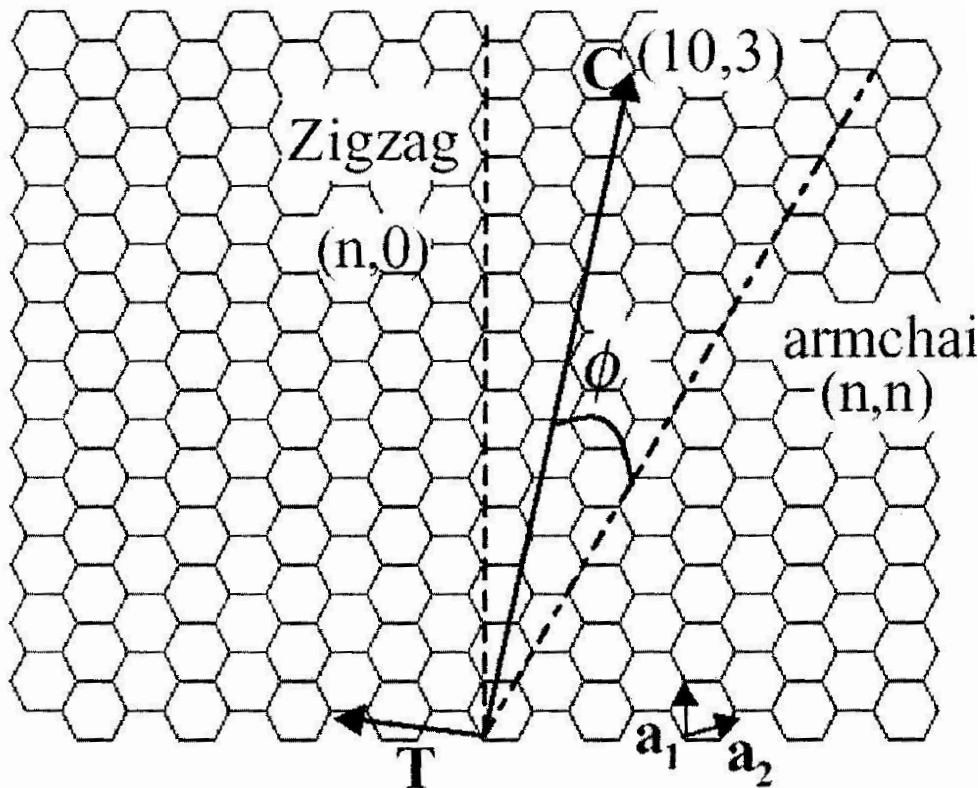


# Нанотрубки



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  $= 10^4$  ГПа, сталь - 200 ГПа).

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

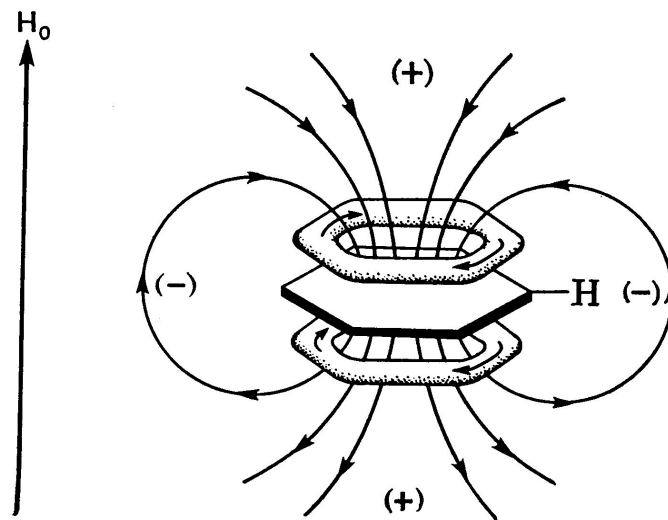
## ЯМР на бензоле

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,  $\pi$ -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  $\delta$ , связанная с наличием кольцевого тока радиуса R:

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

где  $\chi_{\perp}$  — 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 :

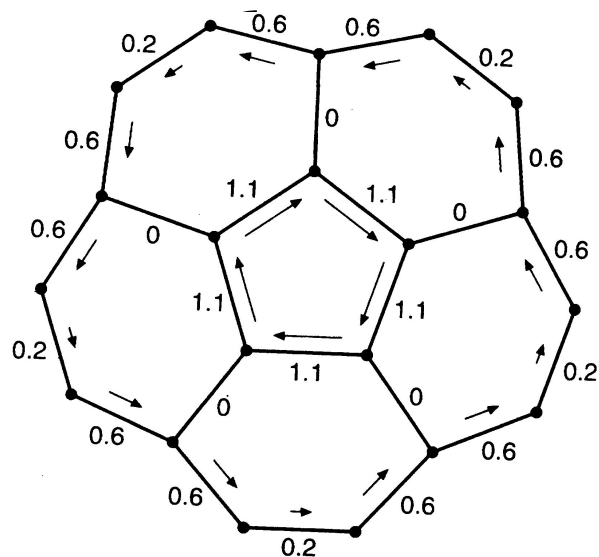
$$\chi_{\perp} = -6 \frac{Ne^2}{4mc^2} R^2$$

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

| углеродных соединений. | $\chi$ –магн воспр.77К | $\delta$ - сдвиг ЯМР |
|------------------------|------------------------|----------------------|
| Алмаз                  | 0,7                    | -5                   |
| бензол                 | 1,6                    | -40                  |
| графит                 | 7,8                    | -88                  |
| C <sub>60</sub>        | 0,7                    | -(5-0)               |
| нанотрубки             | 100                    | -                    |

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

- 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



ус порядка радиуса трубки.