

## **Лекція 3**

### **Тема лекції: “Класифікація алотропних модифікацій вуглецю”**

**Мета лекції:** познайомити студентів з алотропними модифікаціями вуглецю, їх електронною будовою.

#### **Вступ**

Гібридизація електронів вуглецевих атомів покладено в основу класифікації вуглецевих матеріалів. Сучасна схема дозволяє класифікувати всі відомі структурні різновидності вуглецевих матеріалів – карбін, графіт, алмаз, фулерени, нанотрубки, технічні матеріали (вуглецеві волокна, кокси, сажу), а також нові структурні модифікації (піподи, фулеренові конденсати і полімери, нанотрубчасті полімери тощо). З її допомогою можна передбачати нові наноструктури і фази.

#### **План лекції:**

- 1.Актуальність вуглецевих матеріалів.
- 2.Стани валентних електронів в атомах алотропних модифікаціях вуглецю.
- 3.Схеми класифікації вуглецевих матеріалів.

#### **Зміст лекції**

##### **1.Актуальність вуглецевих матеріалів**

Алотропні модифікації вуглецю такі як алмаз, лонсдейліт, гексагональний і ромбоедричний графіт, а також багаточисельні форми технічного і мінерального вуглецю - кокс, скловуглець, вуглеситал та інші, мають цінні фізико–хімічні властивості і на їх основі створені сучасні конструкційні, інструментальні, ядерні, ювелірні матеріали, які давно є об'єктами фундаментальних та прикладних досліджень.

Відкриття в 1986 і 1991 роках відповідно фулеренів і нанотрубок стало початком інтенсивних досліджень, пов'язаних з пошуком нових алотропних модифікацій вуглецю, а також масштабних проектів щодо розробки нових поліфункціональних наноматеріалів на їх основі.

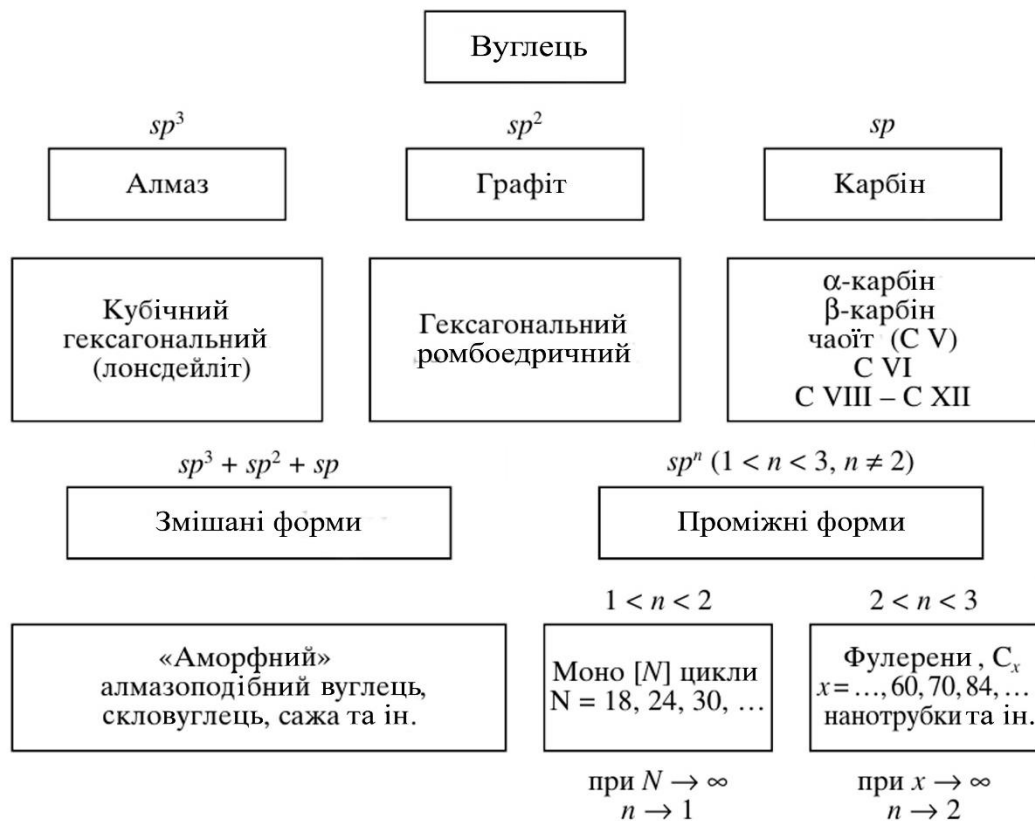


Рис. 3.1. Схема класифікації вуглецевих матеріалів в залежності від ступеню гібридизації атомів, що їх складають.

В останні роки синтезовані і передбачені відкриття великої кількості нових наноформ вуглецю і так званих вуглець-вуглецевих наноконпозицій, які мають власну атомну структуру і виявляють широке різноманіття фізико-хімічних властивостей.

Перше місце в світовій дослідницькій практиці останнього часу займають каркасні графітоподібні наноструктури: фулерени та нанотрубки, а також їхні багаточисельні різновиди. На цю пору розроблені різні методи синтезу даних наноструктур, добре вивчена їх атомна будова та фізико-хімічні властивості, частково реалізовані проекти створення і технічного використання нових наноматеріалів на основі фулеренів і нанотрубок.

## 2. Стани валентних електронів в атомах алотропних модифікаціях вуглецю

Вуглець у Періодичній системі розташований в четвертій групі, має атомну масу 12,011. Ядро ізоотопу  $^{12}\text{C}$  містить шість протонів і шість нейтронів. Даний ізоотоп вибраний основною одиницею вимірювання атомної маси. Ізоотоп  $^{14}\text{C}$  радіоактивний його період піврозпаду 5760 років. Відомий також нуклеотид  $^{13}\text{C}$ .

Нейтральний атом вуглецю в основному стані двоховалентний і має конфігурацію  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Однак в більшості хімічних сполуках вуглець чотирьохвалентний. Цей стан утворюється при переході одного електрона зі стану  $2s$  у  $2p$ . Даному збудженому стану відповідає конфігурація  $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$ . Для переходу атому вуглецю з основного стану  $1s^2 2s^2 2p^2$  у збуджений  $1s^2 2s 2p^3$  необхідна енергія  $400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , яка після утворення хімічного зв'язку.

Існують при основі валентні стани атому вуглецю, від яких залежить характер міжатомного хімічного зв'язку, утвореного перекриттям електронних оболонок. Міцність зв'язків залежить від степені їх перекриття.

Перший валентний  $sp^3$ -стан атомів вуглецю відповідає тетраедричній моделі молекул. Ця модель є характерною для молекули  $\text{CH}_4$ . У молекулі метану атоми вуглецю розташовані в центрі тетрадрів, а атоми водню розміщені на однаковій відстані від С-атомів на його вершинах. Кути між СН-зв'язками однакові і ці чотири еквівалентні зв'язки утворюються внаслідок змішування одного s-електрону і трьох p-електронів ( $sp^3$ -гібридизація). У даному випадку відсутнє чітке розмежування на s- і p- електрони. Ця модель добре пояснює конфігурацію зв'язків вуглецевих атомів в кристалі алмазу і насичених вуглеводнях.

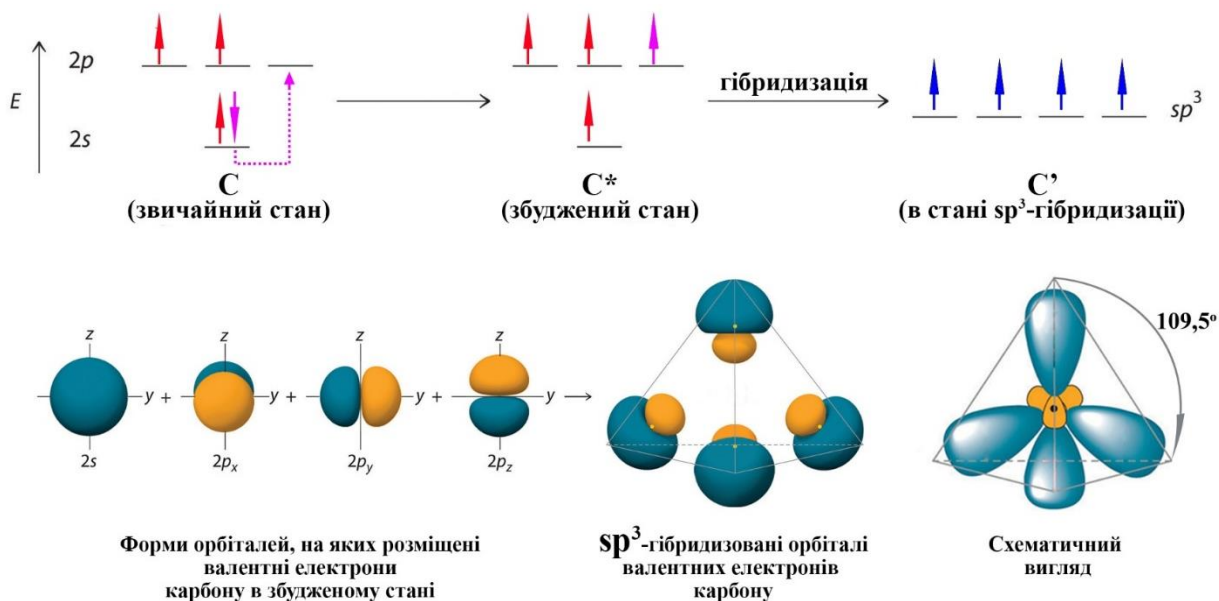


Рис. 3.2.  $sp^3$ -гібридизація валентних електронів в атомі Карбону

Другий валентний  $sp^2$ -стан вуглецевих атомів відповідає тригональній моделі молекул, яка є характерною для ароматичних алкільних сполук. У  $sp^2$ -стані атом вуглецю має три  $\sigma$ -орбіталі, розміщені в площині під  $120^\circ$  одна відносно другої. Ця  $sp^2$ -гібридизація утворюється у результаті змішування двох p-електронів і одного s-електрону. Четвертий s-електрон належить  $\pi$ -орбіталі. Його гантелевидна симетрична хмара витягнута вдовж осі  $z$ , перпендикулярно площині  $xy$ .

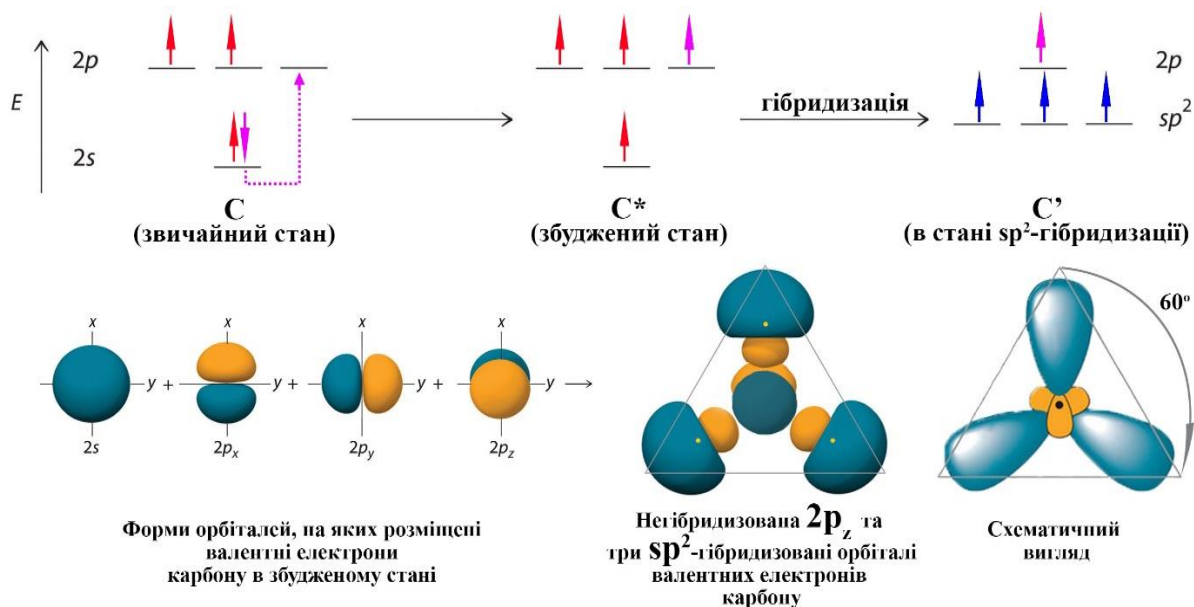


Рис. 3.3.  $sp^2$ -гібридизація валентних електронів в атомі Карбону

Третій валентний  $sp$ -стан атомів вуглицю виявляється в деяких речовинах із потрійним зв'язком між вуглецевими атомами. Ця  $sp$ -гібридизація відповідає діагональній моделі молекул, яка є характерною, наприклад, для ацетилену  $HC\equiv CH$  і синильної кислоти  $CH\equiv N$ .

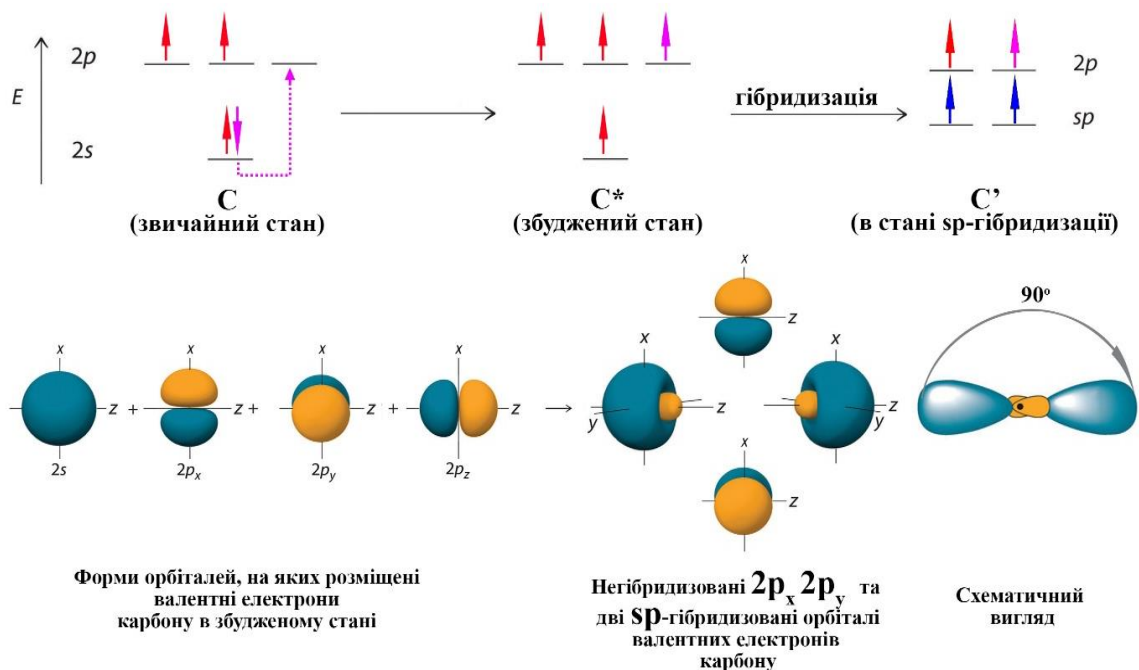


Рис. 3.4.  $sp$ -гібридизація валентних електронів в атомі Карбону

У потрійному вуглецевому зв'язку задіяні один  $\sigma$ -зв'язок і два  $\pi$ -зв'язки. Даний валентний стані в атомі вуглицю виникає при змішуванні одного  $s$ -електрона з одним  $p$ -електроном, після чого вони утворюють дві гібридні орбіталі, що мають вигляд асиметричних гантелей. Ці орбіталі приймають участь в утворенні  $\sigma$ -зв'язків, кут між якими становить  $180^\circ$ . Два інших  $p$ -електрони відповідальні за утворення  $\pi$ -зв'язків. В останнє десятиліття

синтезований карбін, поліїнова ( $-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv$ ) і полікумуленова ( $=C=C=C=C=$ ) різновидності якого утворені сукупністю ланцюжків вуглецевих  $sp$ -атомів.

Отож у вуглецевих матеріалах можуть виникати як  $\sigma$  так і  $\pi$  ковалентні міжатомні зв'язки. Перекриття електронних орбіталей у  $\pi$ -зв'язках зумовлює їх меншу міцність ніж у  $\sigma$ - зв'язках. Таким чином у вуглецьовмісних сполуках, із  $sp^3$ -гібридизацією валентних електронів, виникають чотири  $\sigma$ -зв'язки, з  $sp^2$ -гібридизацією- три  $\sigma$ - зв'язки і один  $\pi$ - зв'язок, а при  $sp$ -гібридизації –два  $\sigma$ - і два  $\pi$ -зв'язки.

### 3.Схеми класифікації алотропних модифікацій вуглецю

Гібридизація електронів вуглецевих атомів лягла в основу сучасної класифікації алотропних модифікацій вуглецевих матеріалів. Згідно схеми приведеної на рисунку кожний з трьох основних валентних атомів характеризує конкретну і єдину алотропну модифікацію:  $sp^3$ -гібридизація притаманна алмазу (3D-структура);  $sp^2$ -гібридизація – графіту (2D-структура);  $sp$ -гібридний стан – лінійно-ланцюговому карбіну (1D-структура). Згідно цієї схеми фулерени повинні мати нульову розмірність (відноситься до квазіноль- мірної структури – 0D), а нанотрубки являються квазіодномірними (1D) алотропами. Інші форми елементарного Карбону рахуються перехідними і їх розділяють на дві великі групи – змішані і проміжні форми. До першої групи відносять форми зі змішаним ближнім порядком із випадково організованих атомів вуглецю різної гібридизації. Друга група об'єднує проміжні форми Карбону. Степінь гібридизації вуглецевих атомів у них проміжня –  $sp^n$ , де  $n$  не ціле число  $1 < n < 3$ . Дану групу у свою чергу ділять на дві підгрупи. До першої підгрупи, з  $1 < n < 2$ , входять вуглецеві моноцикли. Друга підгрупа об'єднує вуглецеві фази з  $2 < n < 3$ : різні замкнутокаркасні структури, такі як фулерени та нанотрубки.

Приведена схема класифікацій вуглецевих матеріалів є приблизною, оскільки деякі структури їй не відповідають. Так у фулерені  $C_{70}$  є п'ять різних атомних позицій для яких характерними є різні типи гібридизації.

Щоб класифікувати такі матеріали систему вуглецю розділили на дві взаємодоповнюючі класифікаційні схеми. Перша схема стосується станів вуглецевих електронів (рис. 2), а друга – враховує можливі стани гібридизації окремого атому вуглецю в різних сполуках (рис.3).

У першій схемі проміжні стани атомів вуглецю не враховуються, тому структурних атомів тільки три. Причому стан окремого атому визначають за кількістю ковалентних зв'язків, тобто за кількістю атомів у першій координаційній сфері (2,3 або 4). Тоді люба точка на діаграмі для відповідної структурної модифікації дає однозначну інформацію про співвідношення

атомів вуглецю, які мають ковалентні зв'язки з двома, трьома або чотирма сусідніми атомами.

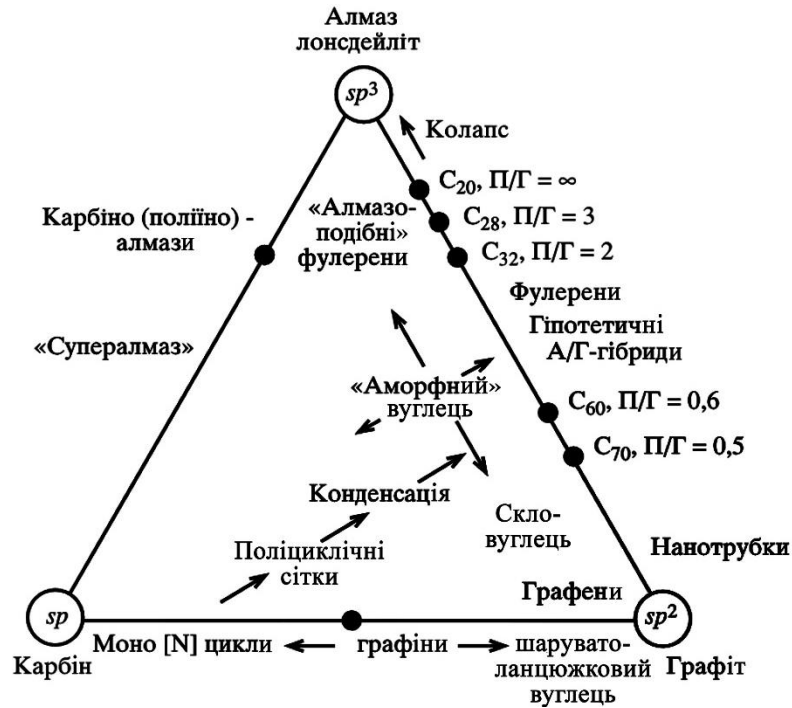


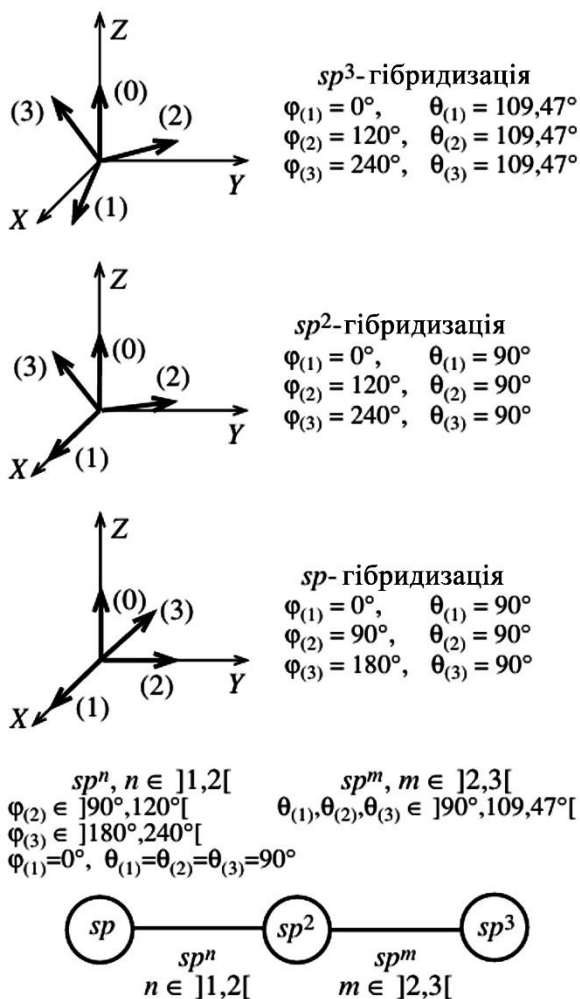
Рис. 3.5. Конфігураційна діаграма алотропних форм вуглецю за схемою їх класифікації



Рис. 3.6. Схема класифікації вуглецевих матеріалів за кількістю сусідніх атомів в першій координаційній сфері (курсив - гіпотетичні структури)

Відмінності у гібридизованих станах полягають в різному взаємному просторовому розподілі чотирьох орбіталей і їх розмірах.

Якщо прийняти для орієнтації однієї з орбіталей вісь Z, то для опису



орієнтації інших трьох орбіталей (відносно основної) в сферичній системі координат достатньо шість змінних:  $f_1, \Theta_1; f_2, \Theta_2$  і  $f_3, \Theta_3$ . У процесі електронної перебудови кути між орбіталями можуть приймати різні значення і сам перехід здійснюється за різними траєкторіями в просторі шістьох змінних. Якщо за основу цієї схеми взяти форму орбіталей, то можливе спрощення. Орбітали можуть мати форму симетричної або асиметричної гантелі. У стані  $sp$  дві орбітали симетричні і дві асиметричні, в стані  $sp^2$  - одна орбіталь симетрична і три асиметричні, в стані  $sp^3$  - всі орбітали асиметричні. Тому проміжні стани атомів можна розділити на два класи – стани з однією симетричною орбітальною і стани, в яких симетричних

орбіталей не має.

Рис. 3.7. Схема гібридизованих станів вуглецевих атомів в різних сполуках.

Тоді до першого класу відносяться стани проміжні між  $sp$  і  $sp^2$ , а до другого - між  $sp^2$  і  $sp^3$ . В результаті діаграма класифікації атомних станів у спрощеному варіанті є лінійною.

Вона дозволяє класифікувати всі відомі структурні різновиди вуглецевих матеріалів – карбін, графіт, алмаз, фулерени, нанотрубки, технічні матеріали (вуглецеві волокна, кокси, сажу тощо), нові структурні модифікації (фулеренові конденсати і полімери, нанотрубчасті полімери). З її допомогою можна передбачити нові наноструктури і фази.

## Висновки

В атомі вуглецю, на відміну від всіх інших елементів (крім водню), кількість валентних електронів рівна кількості валентних орбіталей, що обумовлює високу міцність зв'язку C—C та унікальну здатність до утворення карбонових ланцюжків, площин та просторових пакетів. Ця здатність, у залежності від гібридизації орбіталей валентних електронів атомів вуглецю, сприяє утворенню різноманітних структур та численних сполук.

## Контрольні питання

1. Гібридизація яких електронних орбіталей приводить до утворення  $sp$ -,  $sp^2$ - і  $sp^3$ - станів атомів вуглецю? Назвіть вуглецеві матеріали яким відповідають ці стани.
2. Які вуглецеві структури утворюються при конденсації атомів вуглецю в  $sp^2$ - стані?
3. До якого стану належить  $\sigma$ - і  $\pi$ - зв'язки у вуглецевих матеріалах?
4. Скільки  $\sigma$ -зв'язків утворює атом вуглецю в  $sp^3$ -стані?
5. Для чого необхідна класифікація алотропних модифікацій вуглецю?
6. Скільки симетричних і асиметричних орбіталей має атом вуглецю в  $sp^2$ - стані?

## Література

1. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное моделирование. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.-169с.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. "Фуллерены и структуры углерода" //УФН,1993. Т.163. С.2.
3. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки //УФН ,1997. Т.167. с.945.
4. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур — фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов//УФН,1997. Т.167. с.75.
5. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии,2002. Т.69. с.41.
6. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. Кристаллохимия фуллеренов // Успехи химии,2004. Т.73. с.492.