

Міністерство освіти і науки України

Національна академія наук України

Мала академія наук України

Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»

Секція
«Академічна й університетська наука»

Збірник наукових праць
за матеріалами

Всеукраїнської науково-практичної конференції
«Сучасні рецепції світоглядно-ціннісних
орієнтирів Григорія Сковороди»

02 грудня 2022 року

Том 2

Полтава 2022

Новоселова І.А.
iness@ionc.kiev.ua

Омельчук А.П.
omelchuk@ionc.kiev.ua

*Інститут загальної та неорганічної
хімії ім. В.І.Вернадського НАН України*

Соловійов В.В.
*Національний університет
«Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»
k23@nipp.edu.ua*

КЛАСИФІКАЦІЯ КОНДЕНСОВАНИХ СПОЛУК КАРБОНУ НА ОСНОВІ ГІБРИДНИХ СТАНІВ ТА ОСОБЛИВОСТІ ЇХ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ

Карбон, шостий елемент П/С та 15-й за поширеністю в земній корі, є унікальним елементом, оскільки може утворювати велику кількість стійких у конденсованому стані простих речовин (алотропів). Багато алотропів карбону, такі як графіт, алмаз, сажа знаходяться в природі у великих кількостях, відомі людям з давніх-давен і знайшли широке застосування, як у повсякденному житті, так і в різних технологічних процесах. Деякі нанозаходи карбону відкриті порівняно недавно: у 1985 році були відкриті фулерени [1], у 1991 році - вуглецеві нанотрубки (УНТ) [2], а на початку 21 століття – графен [3]. Дослідження з синтезу та вивчення властивостей алотропів карбону продовжується і існує велика ймовірність відкриття його нових форм. Термін карбон буде використовуватися для 6-ого елементу періодичної таблиці; а прості сполуки, які складаються тільки із атомів карбону та матеріали на їх основі будуть позначатися як вуглецеві сполуки та матеріали.

Після Менделєєва більшість дослідників відносять конденсовані фази карбону до полімерних високомолекулярних сполук [4]. Будова різноманітних просторово-зшитих полімерів карбону великою мірою залишається нез'ясованою досі навіть на рівні міжатомних (С–С) зв'язків, тобто структурної хімії. Існує досить чіткий критерій для визначення наявності, чи відсутності зв'язку між двома атомами карбону, тобто про їхню приналежність до однієї молекули. Це – відстань (r , нм) між ядрами атомів. За наявності міжатомного зв'язку відстань (С–С) дорівнює $0,120 \div 0,170$ нм [5]. Відстань менше $0,120$ нм неприпустима при зближенні двох атомів через взаємне відштовхування. Інтервал $0,120 \div 0,170$ нм називають «зоною валентних відстаней». Потім йде «заборонена зона», що лежить в межах $0,170 \div 0,280$ нм, що змінюється новою зоною можливих відстаней вуглець-вуглець при $r > 0,280$ нм. Це вже зона міжмолекулярних взаємодій. Молекулою можна назвати будь-яку безліч атомів, в якій кожен атом хімічно пов'язаний хоча б з одним з атомів цієї множини. З цієї точки зору весь кристал алмазу є однією гігантською полімерною просторово-зшитою макромолекулою. Моноатомний шар в ідеальному графіті є однією полімерною двовимірною зшитою макромолекулою графену. Відповідно до сучасної структурної хімії карбону, атом може бути хімічно пов'язаний з двома, трьома або чотирма найближчими сусідніми атомами, що знаходяться від нього не обов'язково на однакових відстанях. Полімерний вуглець (проста речовина) - це деяка ажурна сітка хімічно зшитих один з одним ланцюжкових (одномірних), шарувато-трубкових (двовимірних), алмазоподібних (тривимірних) фрагментів атомів карбону.

Для здійснення цілеспрямованого синтезу простих вуглецевих речовин на основі карбону методом високотемпературної електрохімії та для їх ідентифікації, необхідно визначитися з класифікацією, особливостями електронної будови та властивостями алотропів карбону.

У сучасній літературі існує декілька підходів, які стали основою класифікації простих речовин карбону. Однією з основних вимог класифікації є її спроможність пояснювати існуюче різноманіття структурних модифікацій карбону та передбачати його нові алотропи.

Класифікація на основі гібридних станів валентних електронів атомів карбону. Широкий діапазон властивостей вуглецевих матеріалів визначається можливістю знаходження валентних електронів атомів карбону у різних станах гібридизації, і саме вона покладена в основу класифікації алотропів карбону в роботі [6]. Згідно з цією схемою (рис. 1а) залежно від того, в якому стані знаходяться валентні електрони атомів карбону у вуглецевій речовині, існують три великі групи алотропів карбону.

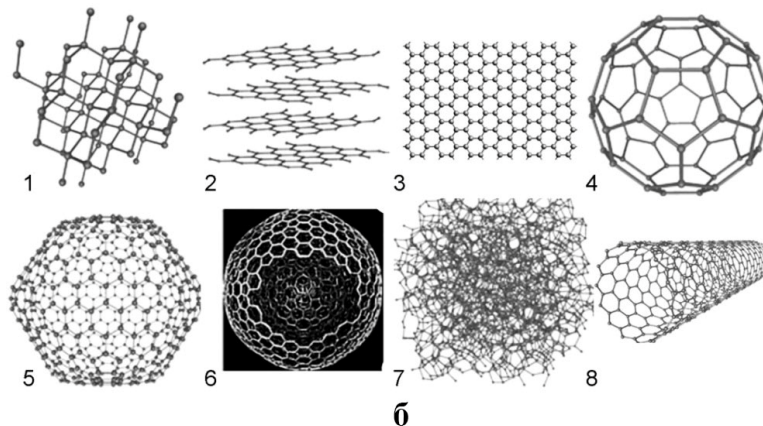
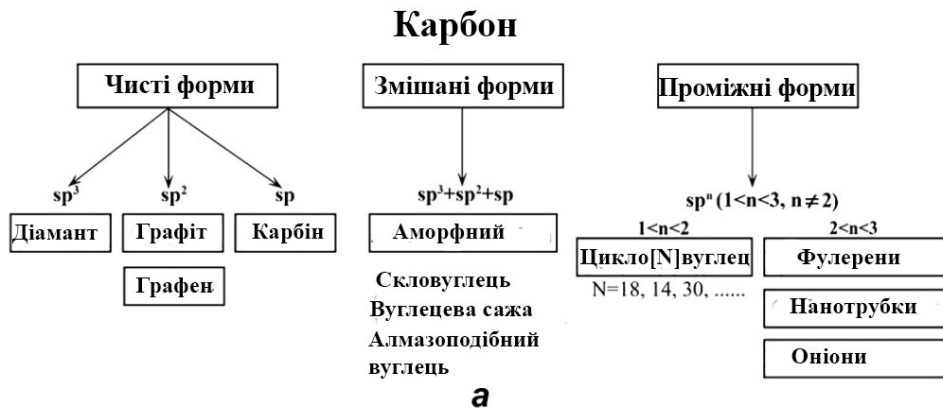


Рис. 1 Схема класифікації алотропів карбону на основі гібридних станів валентних електронів (а) та їх структурні типи (б): 1 – алмаз; (2) графіт; (3) графен; (4) фулерен C₆₀; 5 – фулерит C₅₄₀; (6) оніон; (7) аморфний вуглець; (8) зигзагоподібна одностінна вуглецева нанотрубка.

Перша – це, згідно з [6], - «чисті», або моновалентні форми алотропів. В них електрони карбону знаходяться тільки в одному із sp -, sp^2 - або sp^3 - станах гібридизації: sp^3 -гібридизація відповідає алмазу (3D розмірна структура); sp^2 - гібридизація - шаровому графіту і одношаровому графену (2D розмірні структури); sp -гібридний стан - лінійно-ланцюжковий карбін (1D розмірна структура). Відповідно до цієї схеми фулерени повинні мати нульову розмірність (належать до квазі-нульмерних алотропів - 0D), а нанотрубки є квазі-одномірними (1D) алотропами. Інші форми карбону вважають «перехідними» згідно з [6], або полівалентними, та їх поділяють на змішані та проміжні. У змішаних формах електрони атомів карбону знаходяться у різних станах гібридизації. До змішаної групи відносять так званий «аморфний» карбон, якій складається із суміші фрагментів кластерів атомів карбону з різними станами гібридизації. До неї відносять скловуглець, вуглецеву сажу, алмазоподібний вуглець. Третя група - проміжні форми алотропів, які поєднують фази і наноструктури з проміжним ступенем sp^n - гібридизації атомів, де n - дробове число: $1 < n < 3, n \neq 2$. Цю групу в свою чергу

поділяють на дві підгрупи. Перша, з $1 < n < 2$, включає карбонові моноцикли. Друга поєднує різні замкнуто-каркасні структури карбону з $2 < n < 3$, такі як фулерени, оніони та вуглецеві нанотрубки.

Було запропоновано графічне уявлення класифікації вже відкритих, гіпотетичних та передбачуваних форм твердих фаз карбону (як чистих, так і перехідних форм) у вигляді потрійної "фазової", або конфігураційної діаграми (рис. 2). Графічно ця схема є аналогом фазової діаграми стану потрійних систем. Чисті форми алотропів з sp -, sp^2 - та sp^3 -гібридизацією атомів карбону, які відповідні карбіну, графіту і алмазу, перебувають у вершинах трикутника, а перехідні форми (як змішані, так і проміжні) розташовані по ребрах і всередині трикутника.

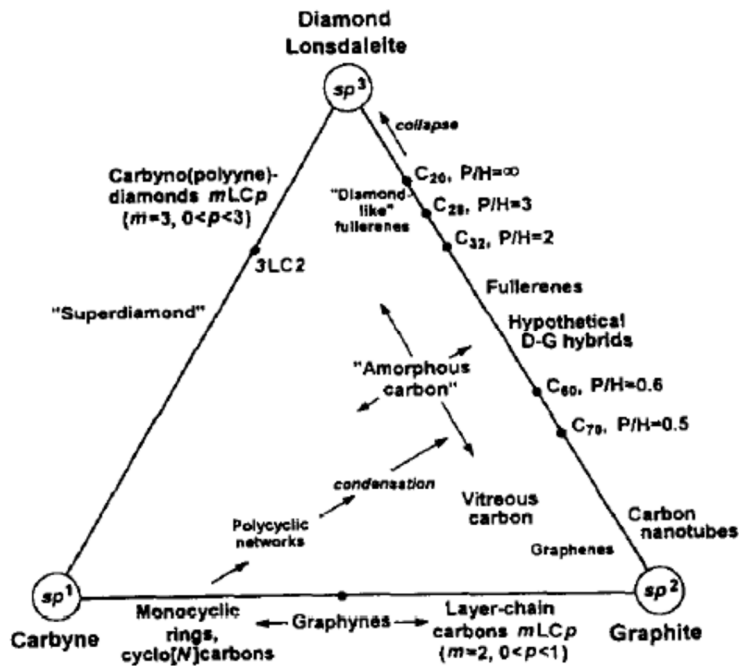


Рис. 2 Потрійна "фазова", або конфігураційна діаграма алотропів карбону, взята з [6].

Потрійна конфігураційна діаграма алотропів карбону досить наочна та зручна у користуванні, проте має серйозний недолік - точки на конфігураційній діаграмі поза кутами трикутника не мають однозначного сенсу. Їх можна трактувати подвійно: (1) - такі, що задають співвідношення атомів вуглецю, що знаходяться в різних станах sp -, sp^2 - і sp^3 -гібридизації, (2) як інформацію про середній ступінь гібридизації всіх атомів, що входять до складу вуглецевої речовини. Однак багато вуглецевих речовин містять атоми карбону в декількох різних станах гібридизації, причому не тільки в sp , sp^2 і sp^3 , але і в проміжних станах sp^n . Наприклад, у фулерена C_{70} є п'ять різних атомних позицій, що відповідають різним типам гібридизації, і для подібних структур схема [6] не дуже коректна.

Розглянута схема класифікації зручна у користуванні і досить повно описує відкриті прості сполуки карбону. Роботи з квантово-хімічного прогнозування, синтезу та характеристики нових форм алотропів карбону інтенсивно проводяться у багатьох світових дослідницьких центрах, тому продовжується робота щодо вдосконалення їх класифікації [7].

Література

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C_{60} : Buckminsterfullerene // *Nature*. – 1985. – V. 318. – P. 162–163.
2. Iijima S. Synthesis of carbon nanotubes // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56-58.
3. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva

I. V., Firsov A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. – 2004. – V. 306, issue 5696. – P. 666–669.

4. Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ю.Н. Строение полимерного углерода // *Успехи химии.* – 1982. – т. 51, № 5. – С. 736-763.

5. Матрюков В. С, Дорофеева О. В., Вилков Л. Б. Межъядерные расстояния в карборанах // *Успехи химии.* – 1980. – т. 49, № 12. – С. 2377-2388.

6. Heiman R.B., Evsyukov S.E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization // *Carbon.* – 1997. - V. 35, № 10-11. – P. 1654-1657.

7. Belenkov E. A. Classification of carbon structures. 8 International Conference "Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials". Sudak - Crimea - Ukraine, Sept. 2003. *Proceeding ICHMS'2003, P. 730-733.*