ÓBUDAI EGYETEM
ANYAGTUDOMÁNYI SZEMINÁRIUMOK,
2014. MÁJUS 12.

PEKKER SÁNDOR
MTA WIGNER SZFI

KONJUGÁLT KÖTÉSŰ POLIMEREK ÉS SZÉN-NANOSZERKEZETEK *I. FULLERÉNEK*

KONJUGÁLT KÖTÉSŰ POLIMEREK ÉS SZÉN-NANOSZERKEZETEK
I. FULLERÉNEK

Motiváció

Az elmúlt 20 év fullerénkutatásainak bemutatása

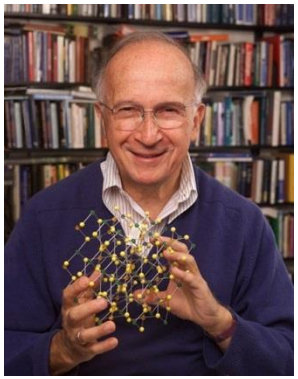
A fullerének elhelyezése a konjugált kötésű szerkezetek között

A konjugált kötésű szénszármazékok általános tulajdonságainak ismertetése

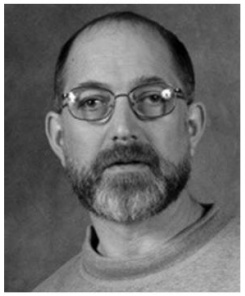
KONJUGÁLT KÖTÉSŰ POLIMEREK ÉS SZÉN-NANOSZERKEZETEK *I. FULLERÉNEK*

Irodalomjegyzék helyett

Roald Hoffman



Kajtár Márton



Kertész Miklós

Robert Haddon

Eric Clar

Áttekintés

A szén kötéstípusai, egyszerűbb szénszármazékok rendszerezése

A háromszöges koordinációjó szén származékai

- **Metil gyök**
- **Etilén, π-kötés**

Lineárisan konjugált poliének

- **Butadién, allil rendszer, páros-páratlan C-atomszám hatása**
- **Poliacetilén**

Gyűrűs poliének, annulének

- **Benzol és ciklobutadién, aromás-antiaromás jelleg**
- **Aszimptotikus viselkedés növekvő C-atomszámnál**

Többgyűrűs rendszerek

- **Poli-p-fenilén: lineárisan konjugált benzoid rendszer**
- **Kinoidális szerkezetek**

Áttekintés

Kondenzált aromások: benzoid és kinoid jelleg keveredése

- **Poliacének, Fenantrén**
- **Trifenilén, Hexabenzokoronén: tiszta benzoid rendszerek**

Grafén

Grafénból származtatott szerkezetek

- **Nanocsövek, Fullerének**

A fullerének szerkezete és tulajdonságai

- **Molekulaszerkezet**
- **Ionos, kovalens és szupramolekuláris származékok**
- **Alkálifém-fulleridek**
- **Polimerek**
- **Kokristályok**
- **Topokémiai reakciók**

A SZÉN KÖTÉSÁLLAPOTAI

$1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$

promóció

$1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$

C-atom

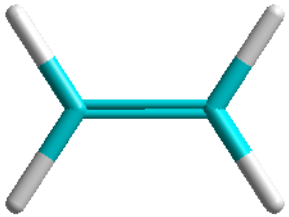
hibridizáció

$1s^2 2h_1 2h_2 2p_y 2p_z$

sp C, q_C=2,
lineáris

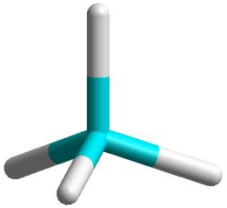
$1s^2 2h_1 2h_2 2h_3 2p_z$

sp^2 C, q_C=3,
háromszöges

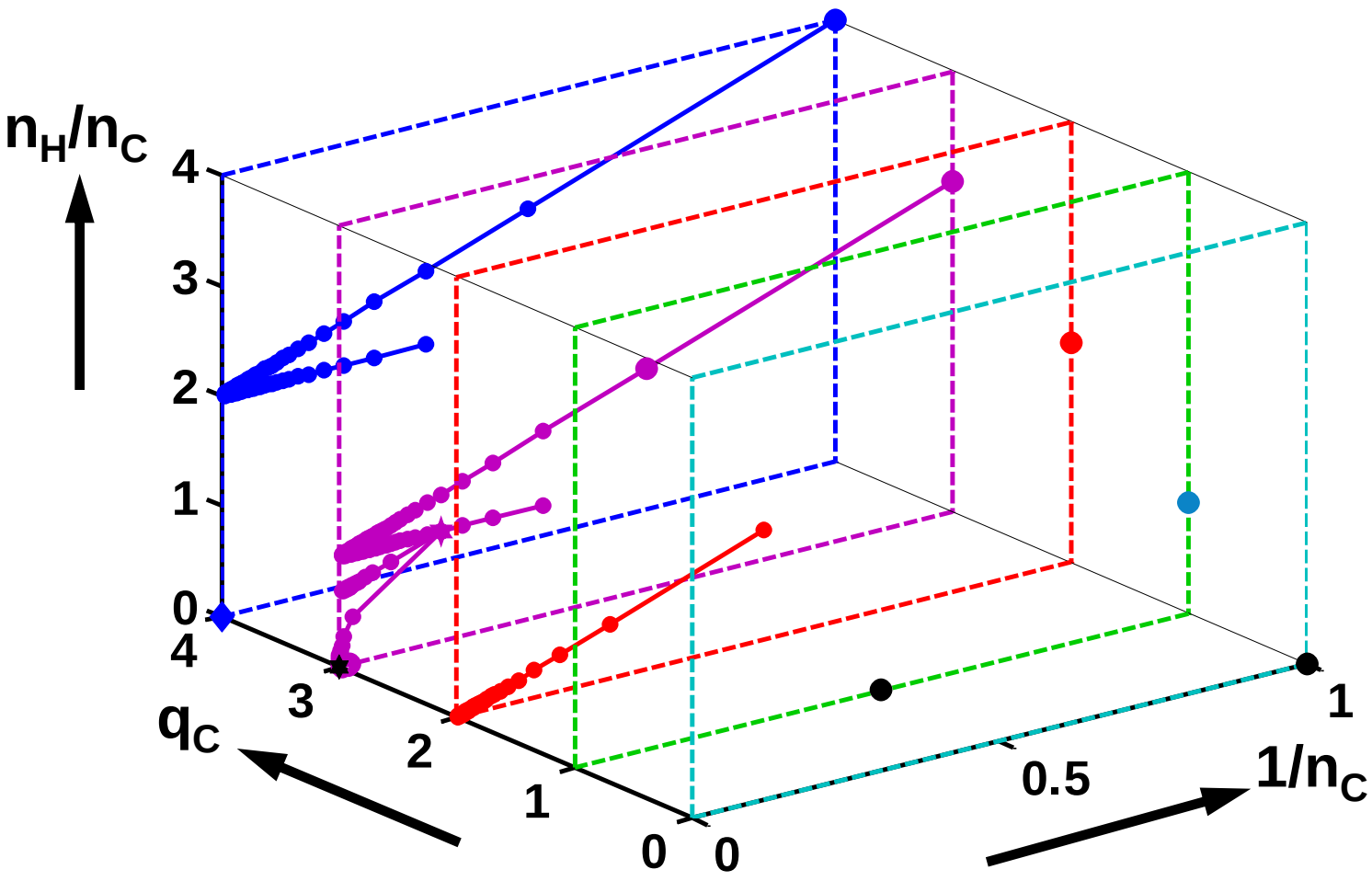


$1s^2 2h_1 2h_2 2h_3 2h_4$

sp^3 C, q_C=4,
tetraéderes

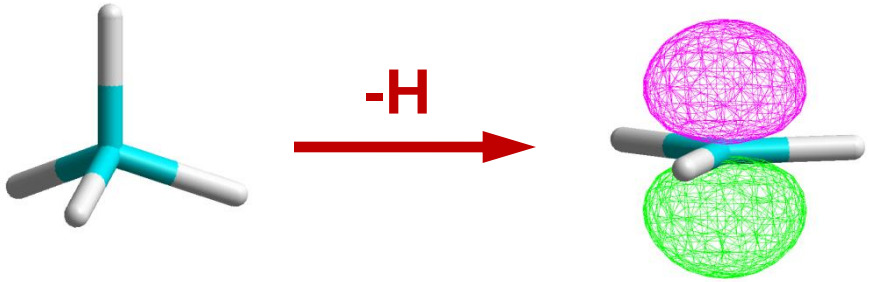


SZÉNSZERKEZETEK ÉS SZÉNHIDROGÉNEK ÖSSZETÉTEL-KOORDINÁCIÓS SZÁM DIAGRAMJA



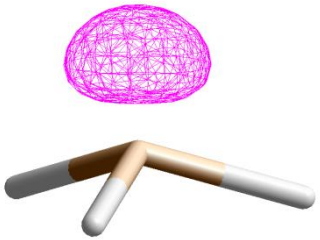
A HÁROMSZÖGES KÖTÉSÁLLAPOTÚ SZÉN

ARCHETÍPUS: CH_3 gyök
Származtatás metánból:

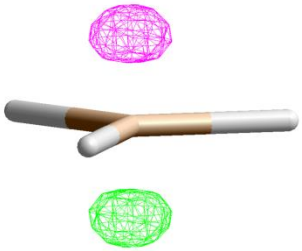


$1s^2 2h_1 2h_2 2h_3 2p_z$

Összehasonlítás:
SiH_3 gyök: sp^3 tetraéderes



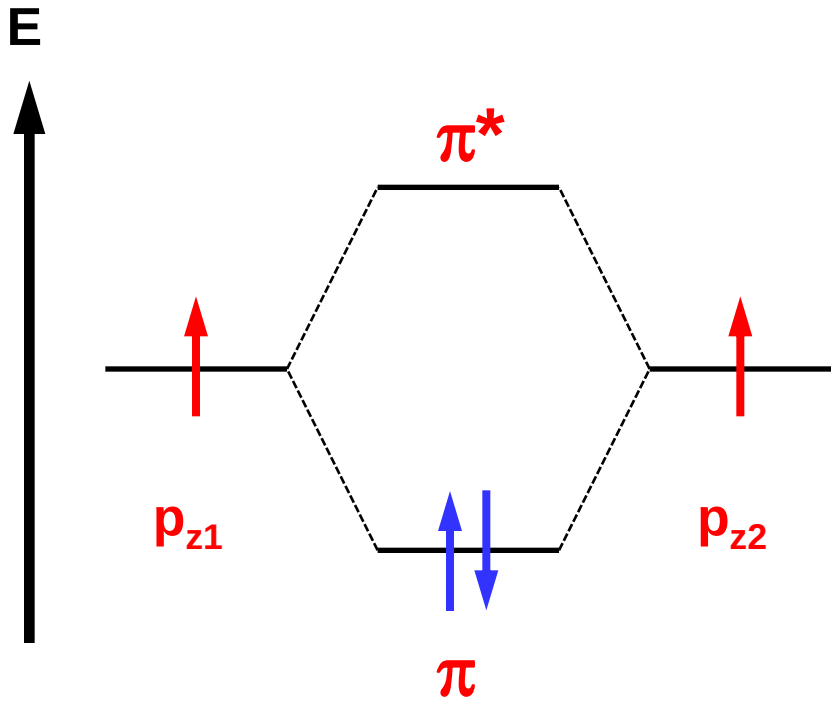
$1s^2 2s^2 2p^6 3h_1 3h_2 3h_3 3h_4$

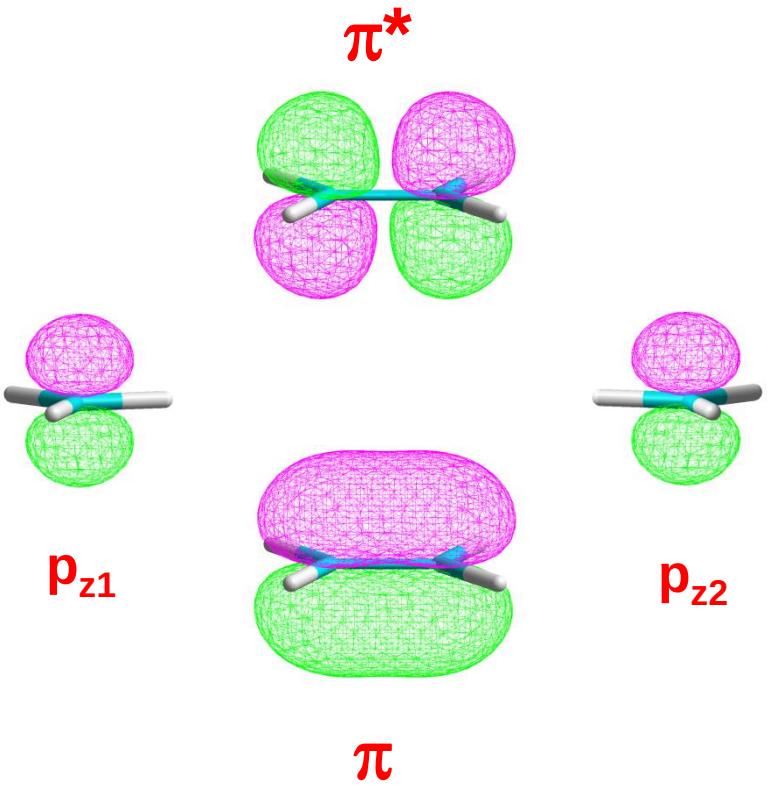


Háromszöges kötésállapotú, sp^2 Si energetikailag kedvezőtlen, nem létezik

AZ ETILÉN ÉS A π-KÖTÉS

Formális származtatás: $2CH_3 - H_2 \rightarrow C_2H_4$

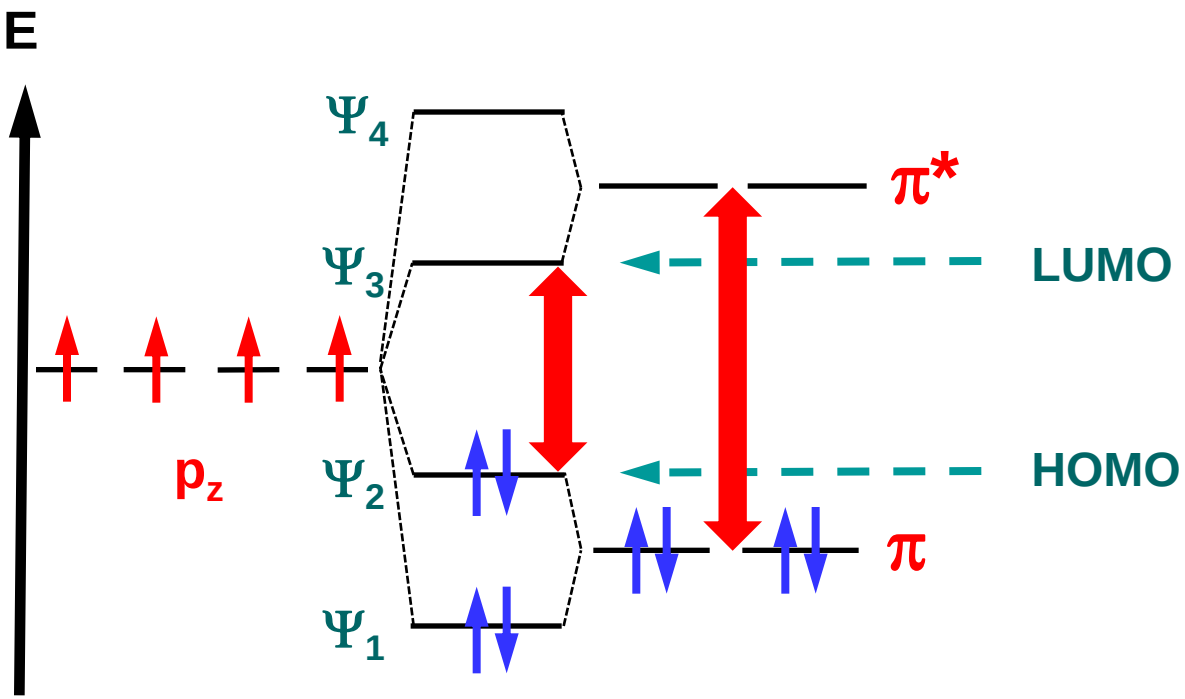


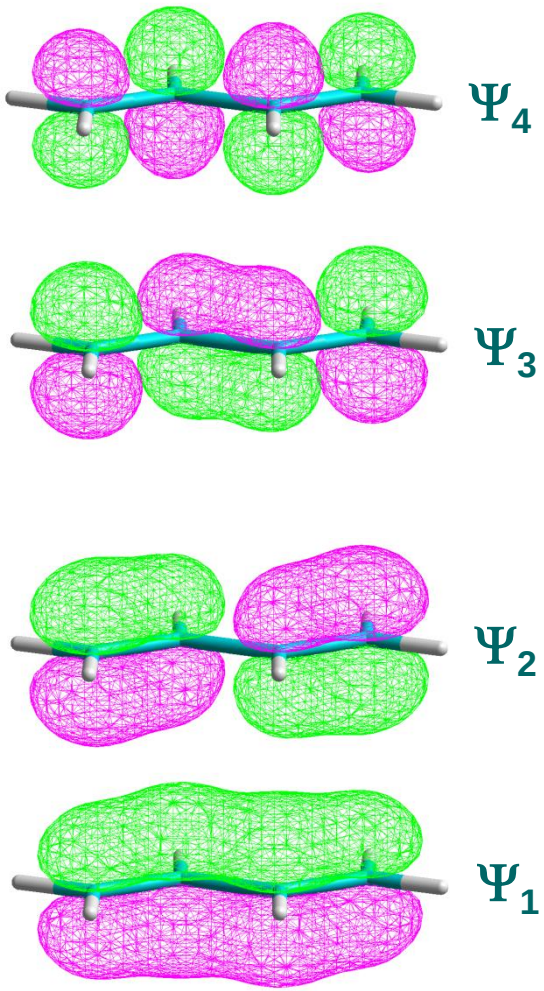


Sík alkatú molekula
Rövidebb CC kötés

A BUTADIÉN SZERKEZETE, KONJUGÁLT π-KÖTÉSEK

Formális származtatás: $2C_2H_4 - H_2 \rightarrow C_4H_6$



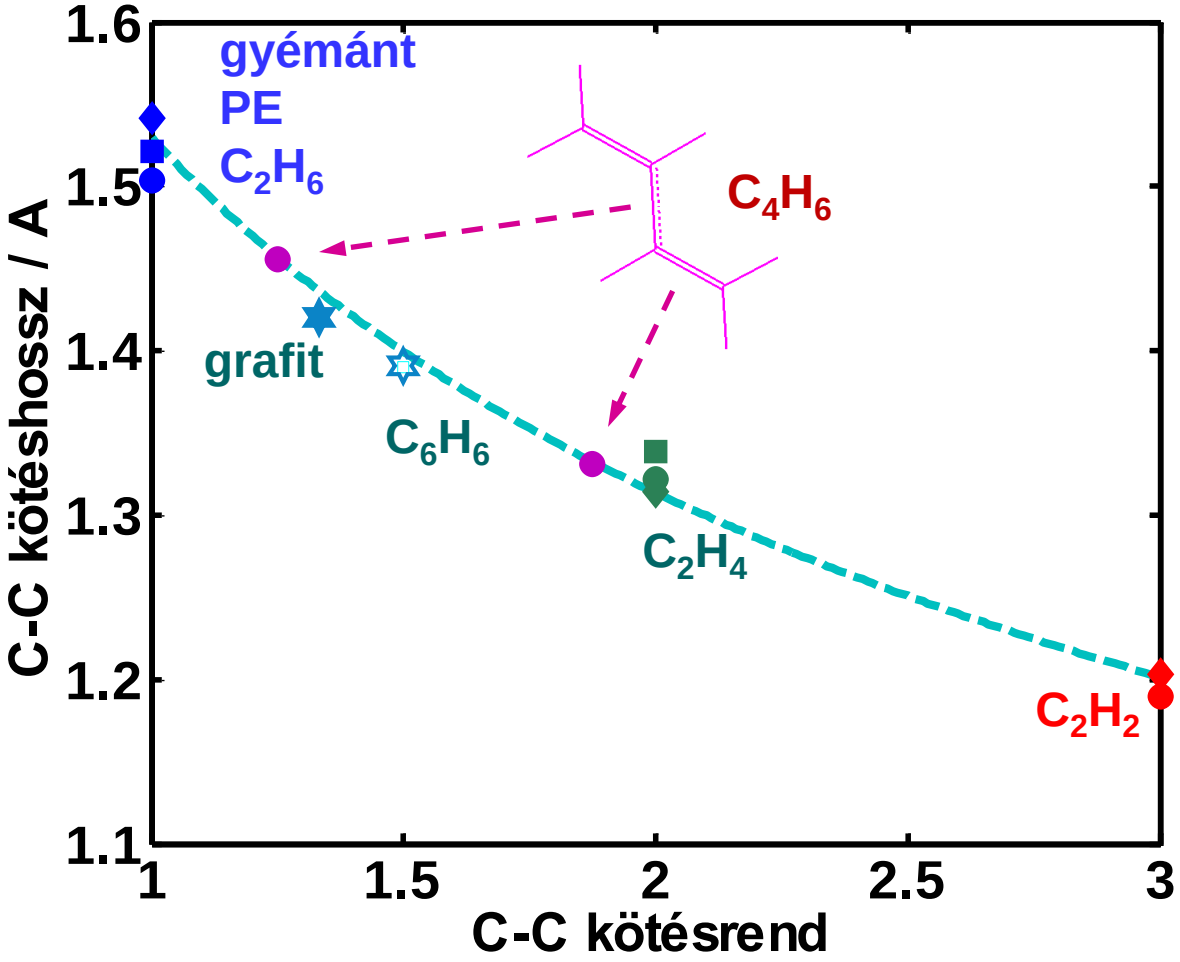


Sík alkatú molekula

Konjugáció hatása:

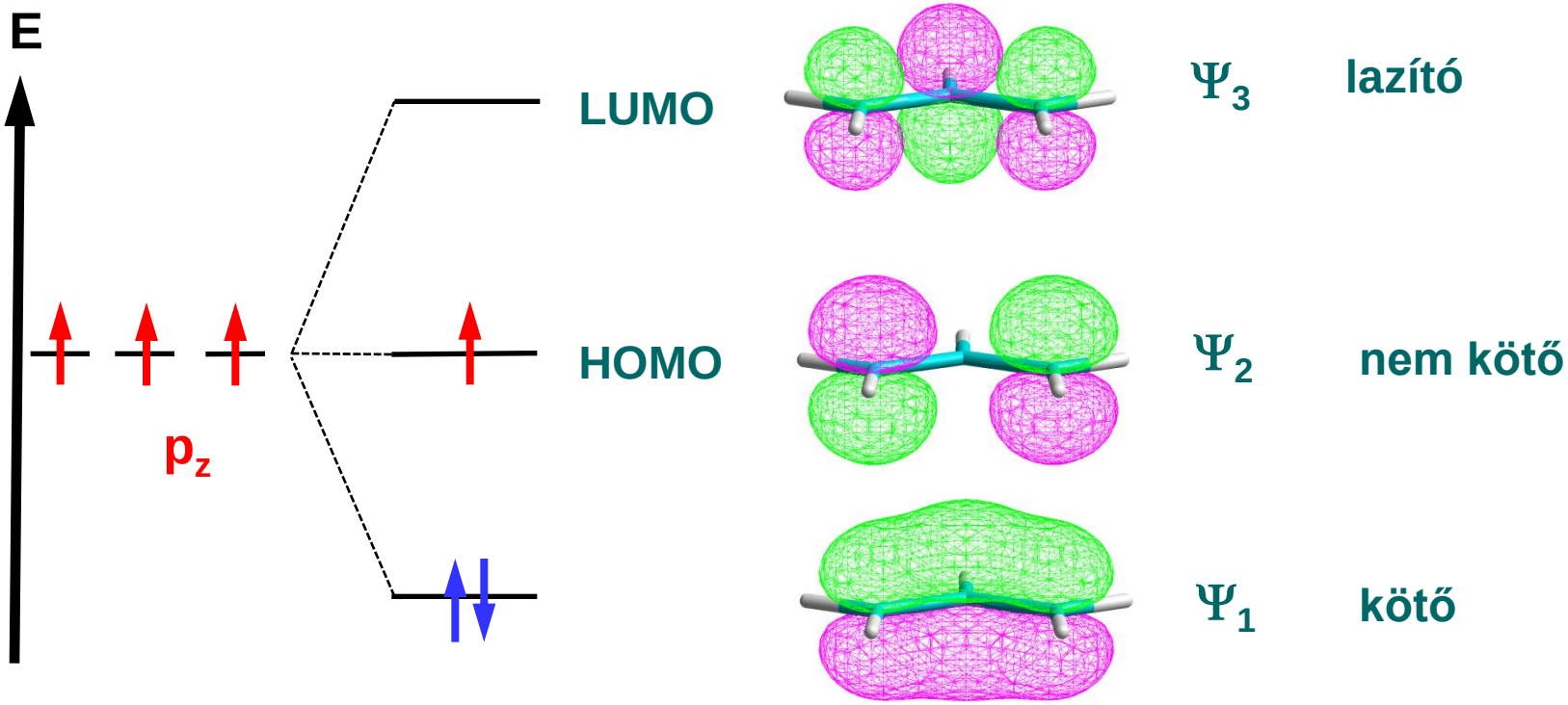
- **2 rövidebb + 1 hosszabb CC kötés**
- **összetett kötésrend**
- **kisebb HOMO-LUMO különbség**

KÖTÉSREND-KÖTÉSHOSSZ ÖSSZEFÜGGÉS SZÉNSZÁRMAZÉKOÉBAN



PÁRATLAN C-ATOMSZÁMÚ POLIÉNEK: AZ ALLIL GYÖK

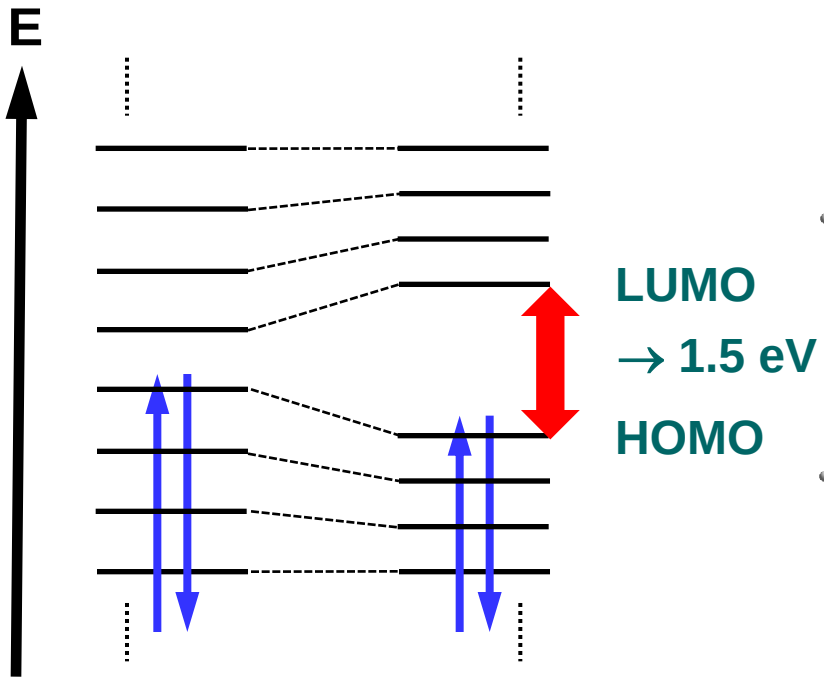
Formális származtatás: $C_2H_4 + CH_3 - H_2 \rightarrow C_3H_5$



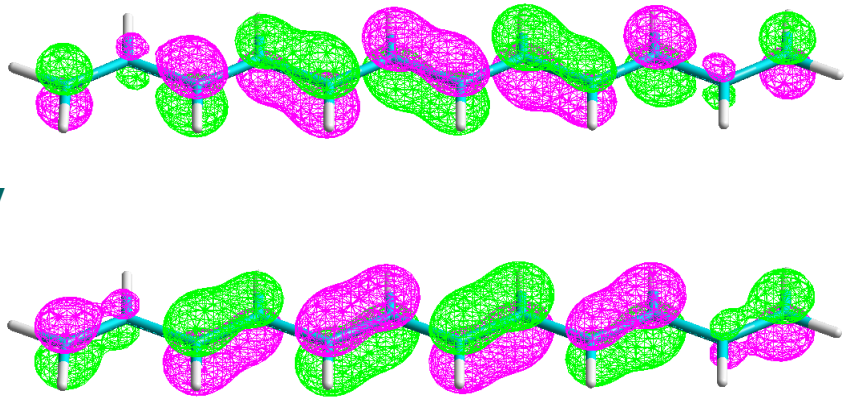
Nyílt héj → nagy reakcióképesség
Ekvidisztáns: rCC=1.37Å, θCCC=123º

A NÖVEKVŐ C-ATOMSZÁM HATÁSA: KÖLCSÖNHATÓ MOLEKULAPÁLYÁK

Páros C-atomszám



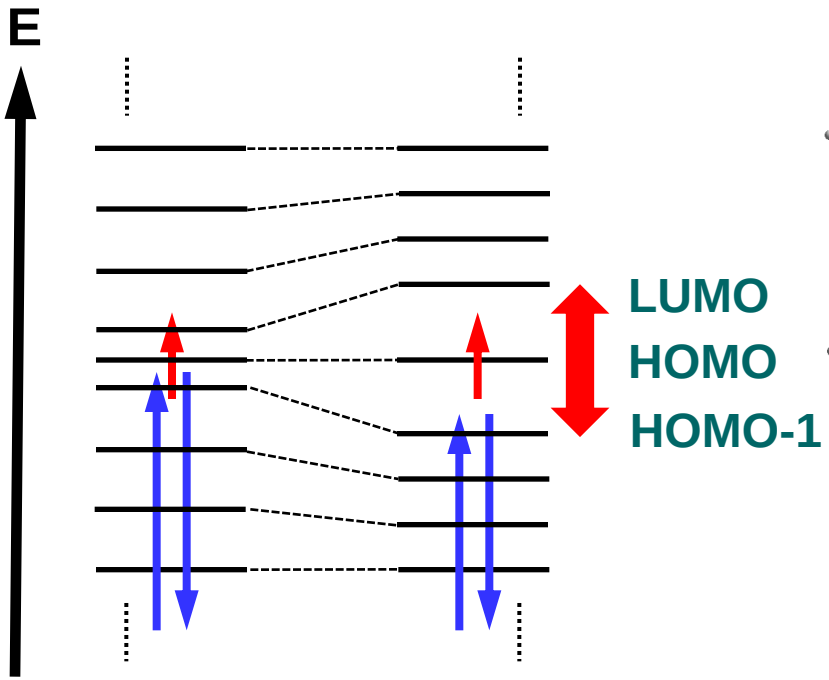
Pl: $C_{12}H_{14}$



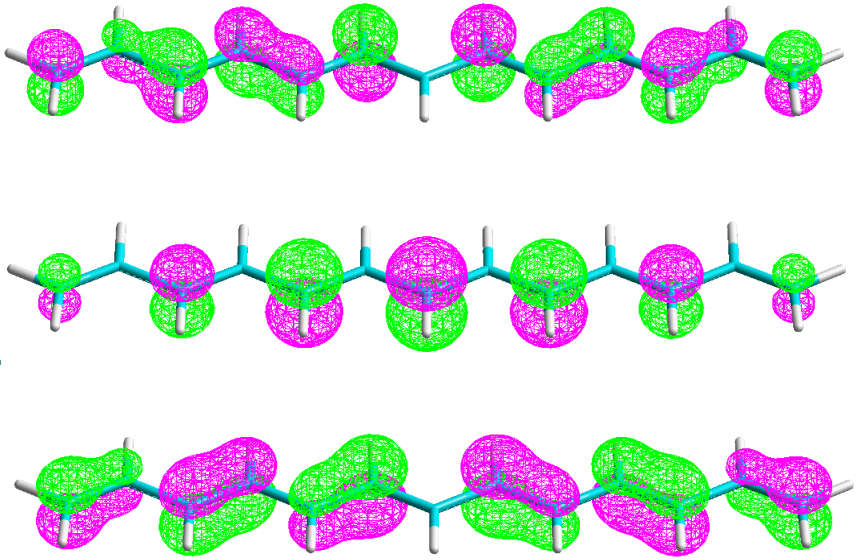
Sűrűsödő energiaszintek → egymáshoz hasonló MO párok
Kötésalternálás hatása → további felhasadás, nagyobb stabilitás
Véges molekulák: pszeudo-Jahn-Teller effektus
Végtelen polimerek: Peierls-torzulás

A NÖVEKVŐ C-ATOMSZÁM HATÁSA: KÖLCSÖNHATÓ MOLEKULAPÁLYÁK

Páratlan C-atomszám

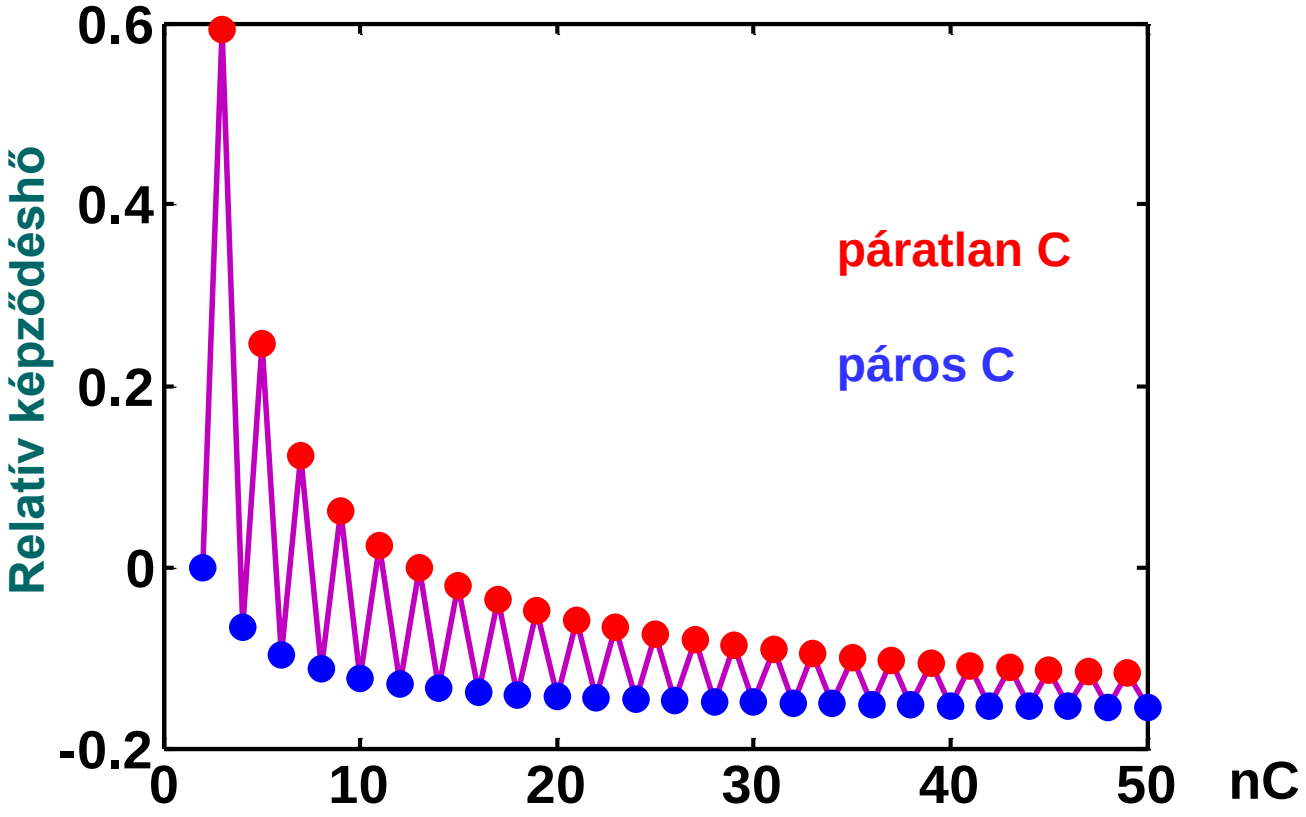


Pl: $C_{13}H_{15}$



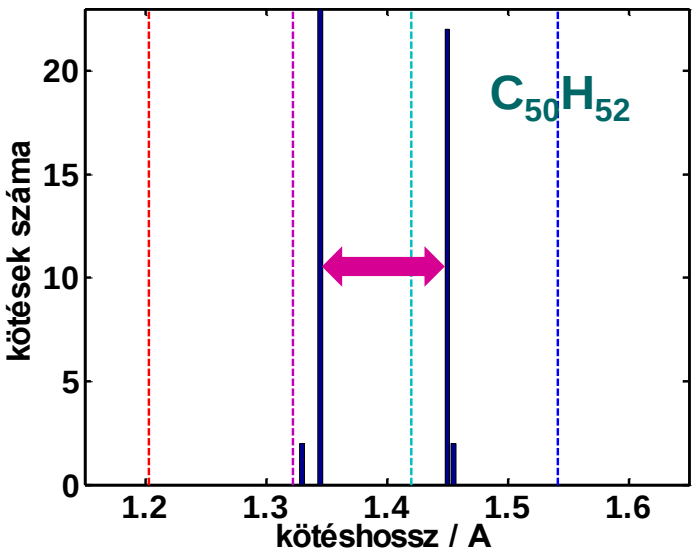
A HOMO nem kötő→ a kötésalternálásnak nincs rá hatása
A további MO párok a pároshoz hasonlóan változnak
A páros-páratlan különbségek relatíve csökkennek a C-atomszám növekedésével

POLIÉNEK RELATÍV STABILITÁSÁNAK VÁLTOZÁSA A C-ATOMSZÁMMAL

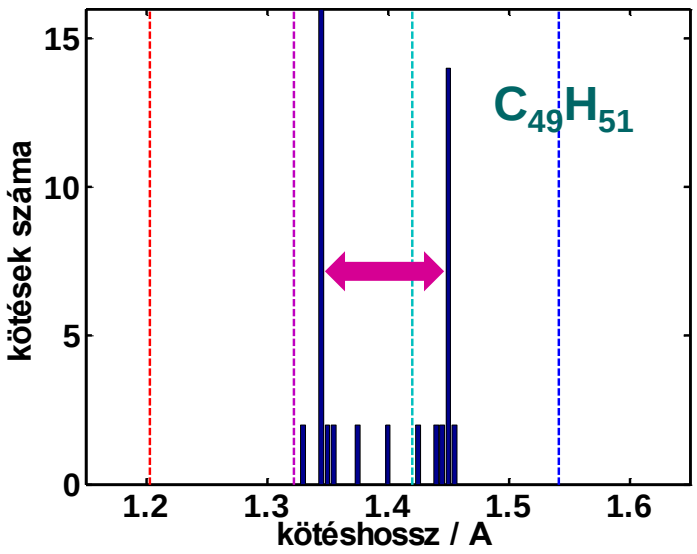


KÖTÉSHOSSZAK ELOSZLÁSA NAGY C-ATOMSZÁMÚ POLIÉNEKBEN

páros



páratlan

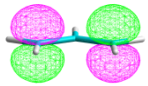


A NÖVEKVŐ C-ATOMSZÁM HATÁSA: SZOLITONOK ÉS SZOLITON-ANTISZOLITON PÁROK

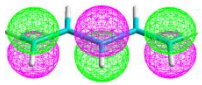
Páratlan C-atomszám: Szoliton:

k.b. 15 CC kötésre delokalizált
mozgékony szabad gyök

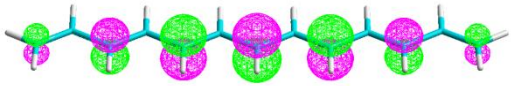
C_3H_5



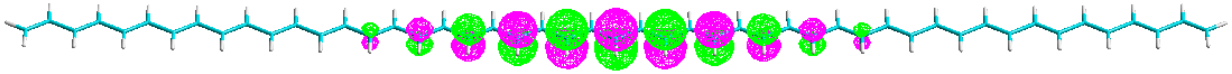
C_5H_7



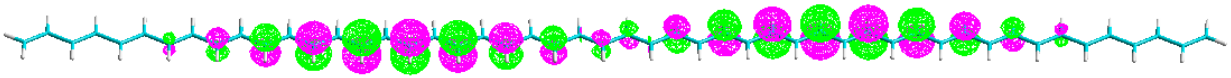
$C_{13}H_{15}$



$C_{49}H_{51}$



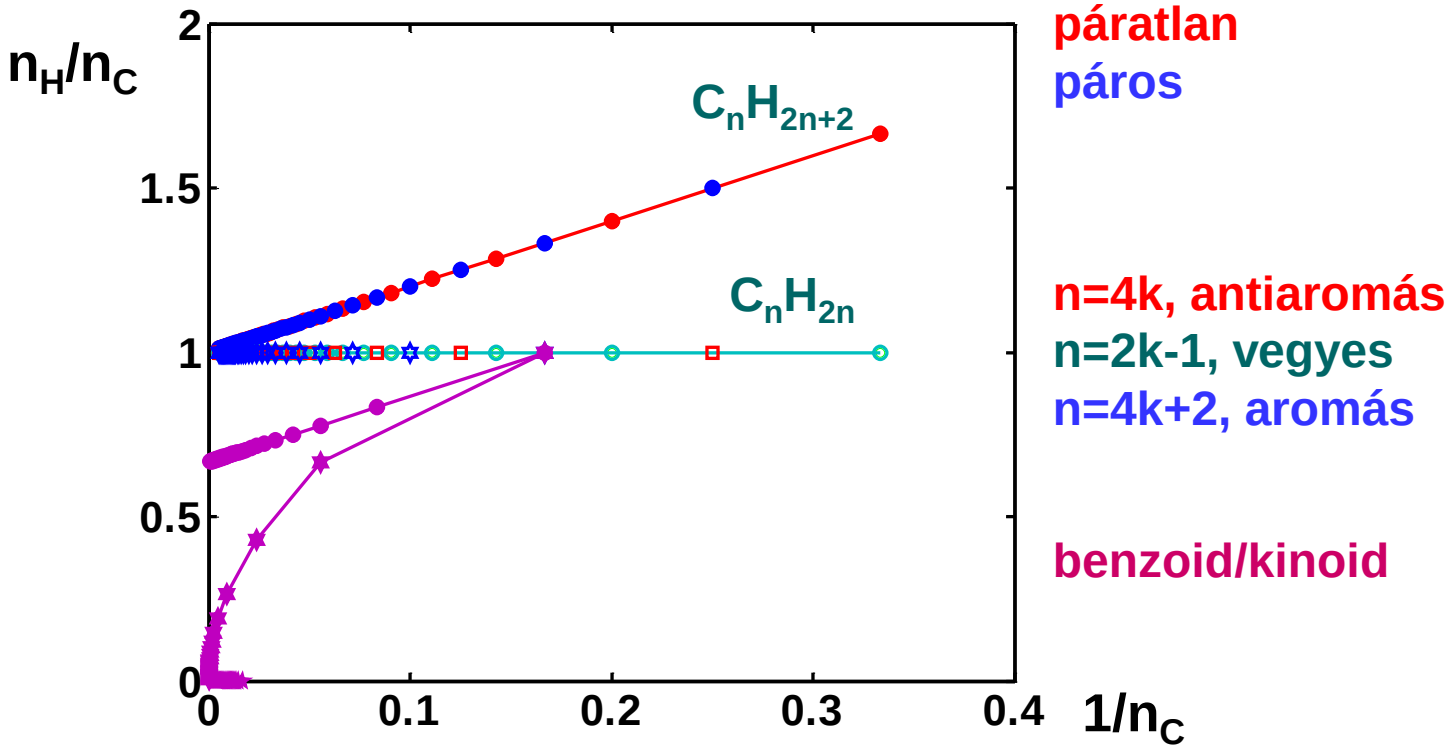
$C_{50}H_{52}$



Páros C-atomszám: Szoliton-antiszoliton pár:

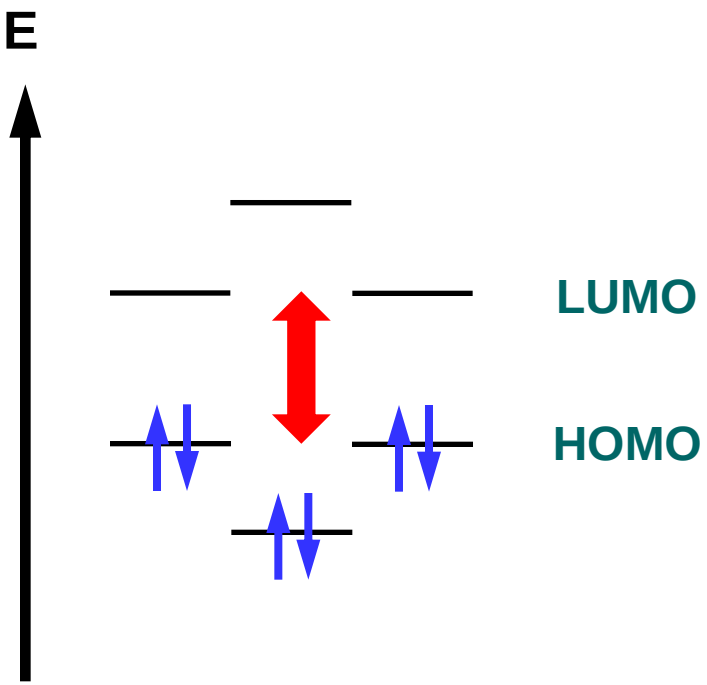
gerjesztés → 1 kötés felhasad: bipolaron
delokalizáció → 2 ellentétes fázisú szoliton
hosszú láncokban függetlenül mozoghatnak

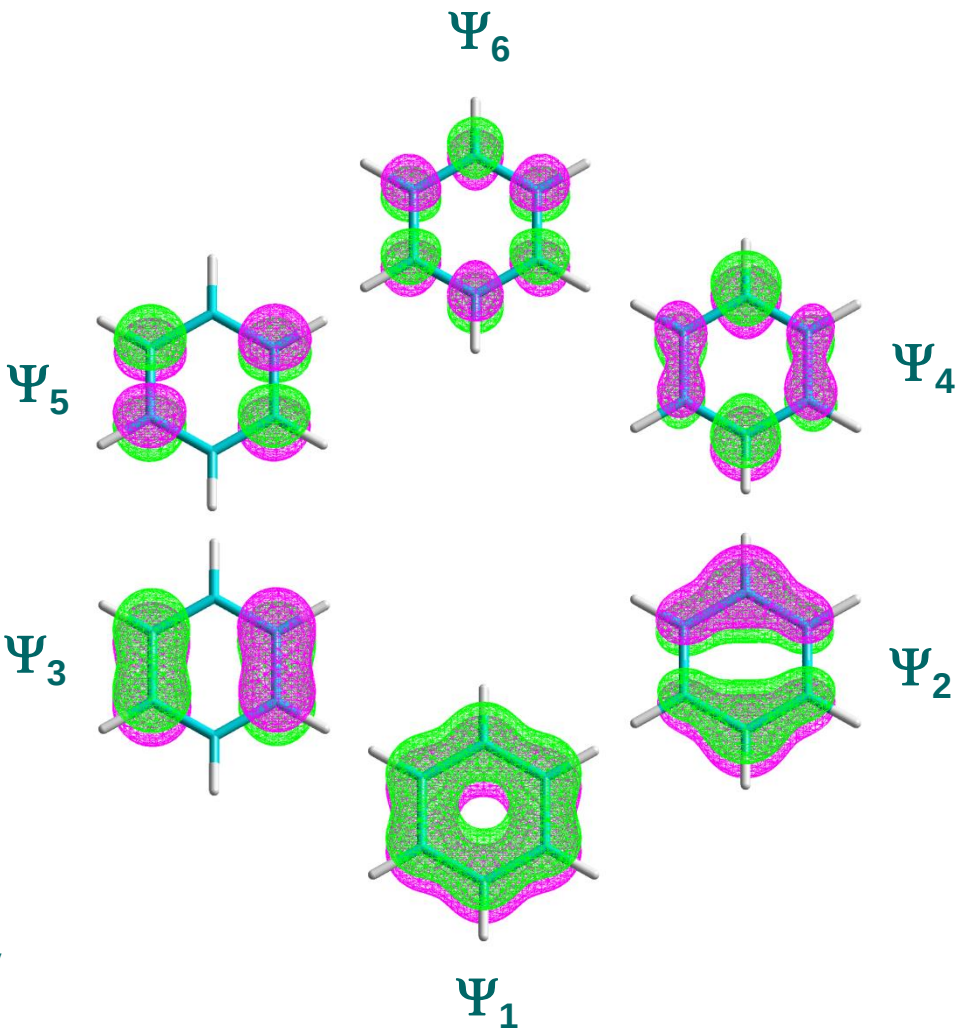
ANNULÉNEK, GYŰRŰS KONJUGÁLT POLIÉNEK



A BENZOL ÉS AZ AROMÁS SZERKEZET

4k+2 p elektron (k=1)

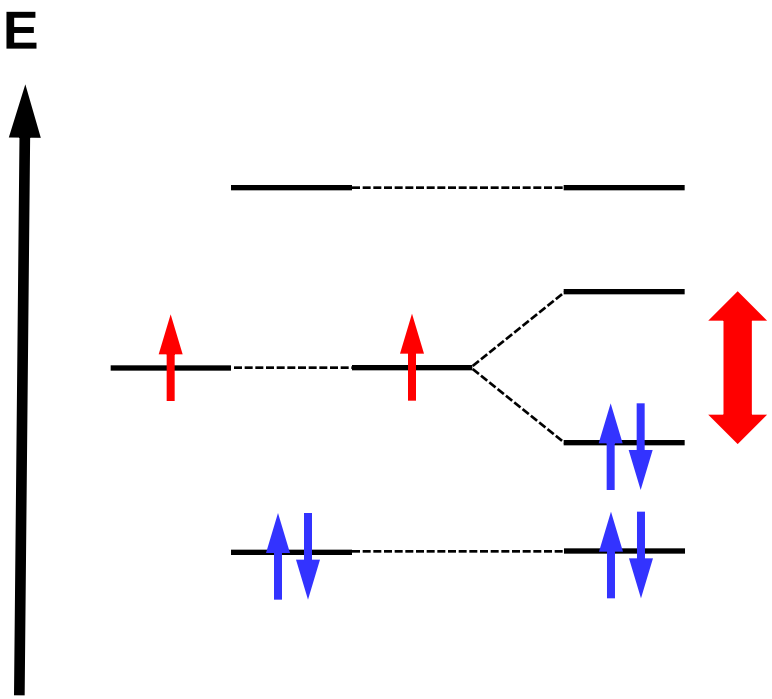


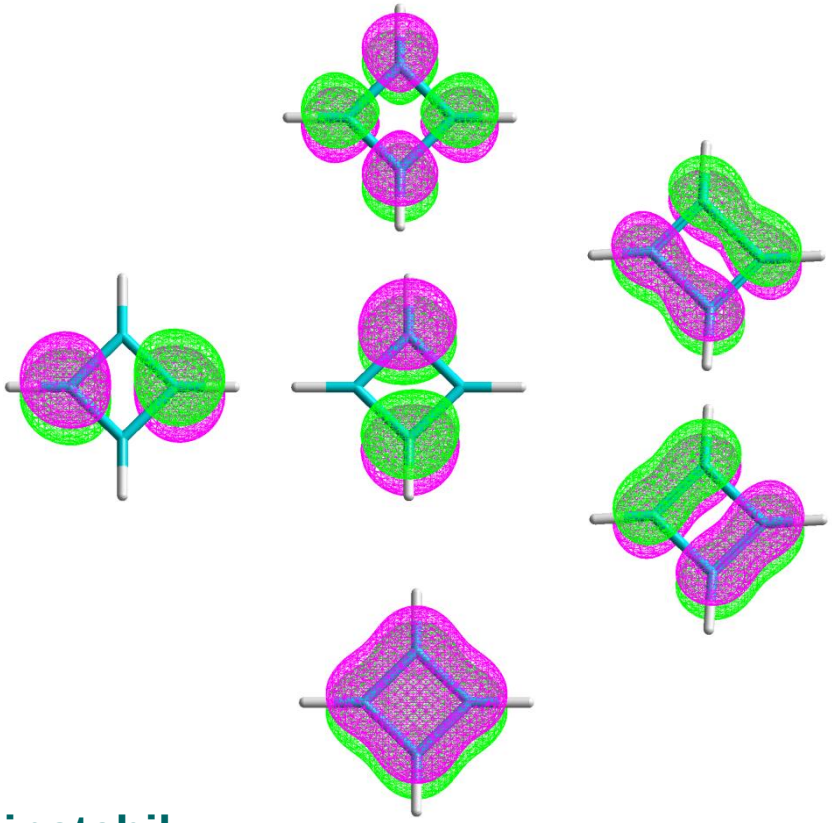


2x degenerált HOMO betöltött
2x degenerált LUMO üres
nagy stabilitású, kevéssé reaktív
szigetelő
ekvidisztáns

A CIKLOBUTADIÉN ÉS AZ ANTIAROMÁS SZERKEZET

4k p elektron (k=1)



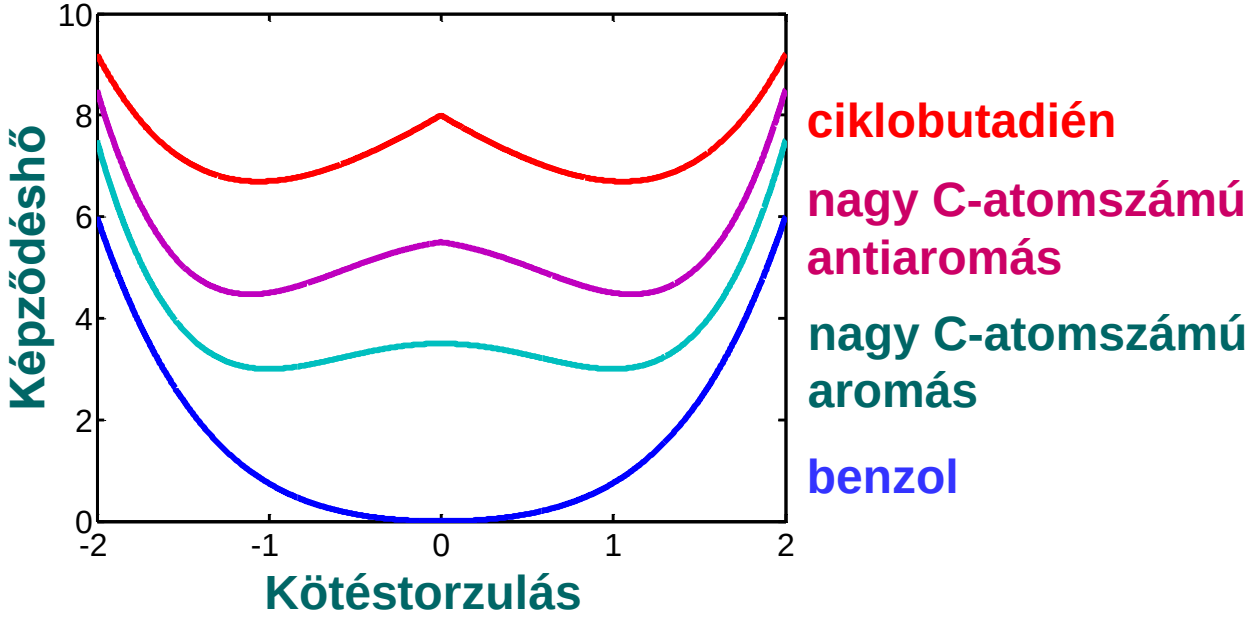


Ekvidisztáns állapotban nyílt héjú, instabil
Jahn-Teller torzulás → erős kötésalternálás
antiaromás → nem aromás

1.39Å → 1.35Å
1.54Å

A NÖVEKVŐ C-ATOMSZÁM HATÁSA AROMÁS ÉS ANTIAROMÁS SZERKEZETEKRE

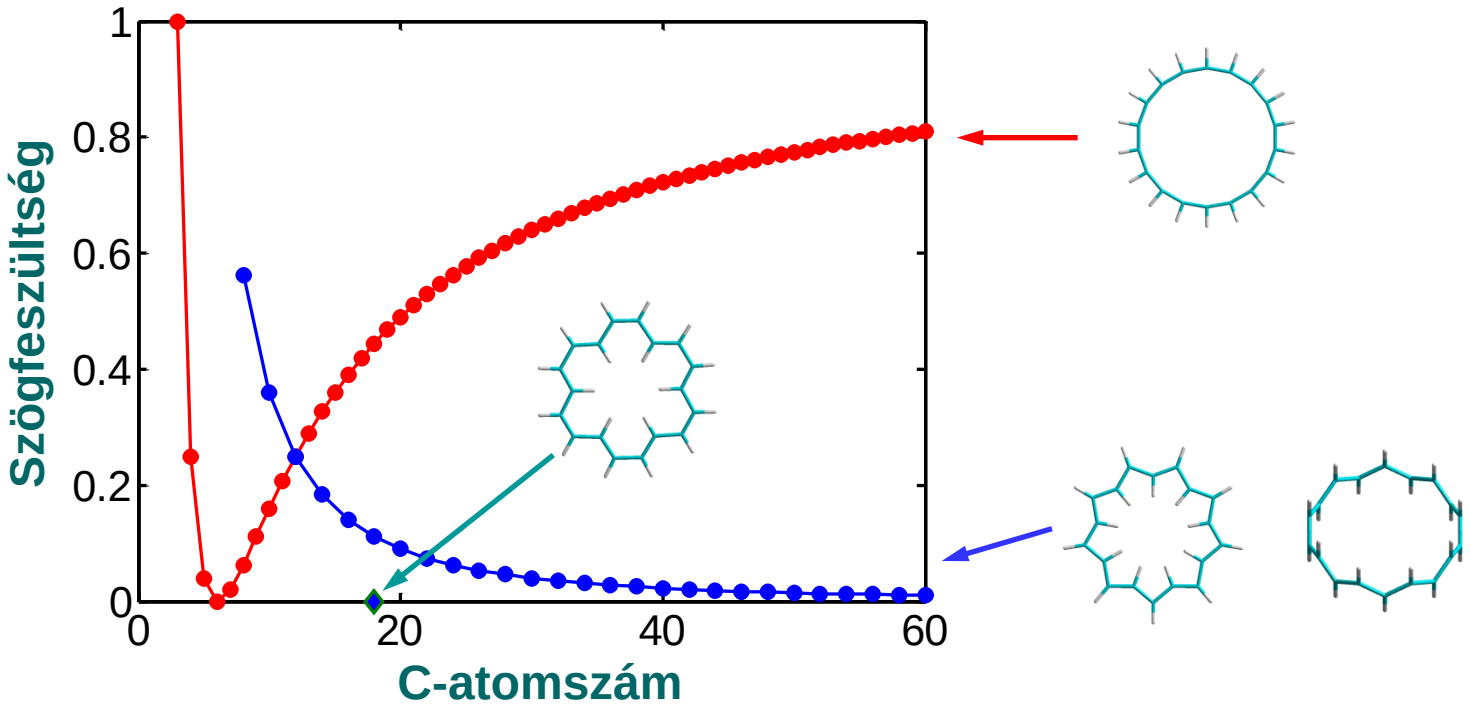
Nagy C-atomszámoknál az aromás-antiaromás különbségek csökkennek
A nyílt láncúakhoz hasonló nem aromás viselkedés alakul ki



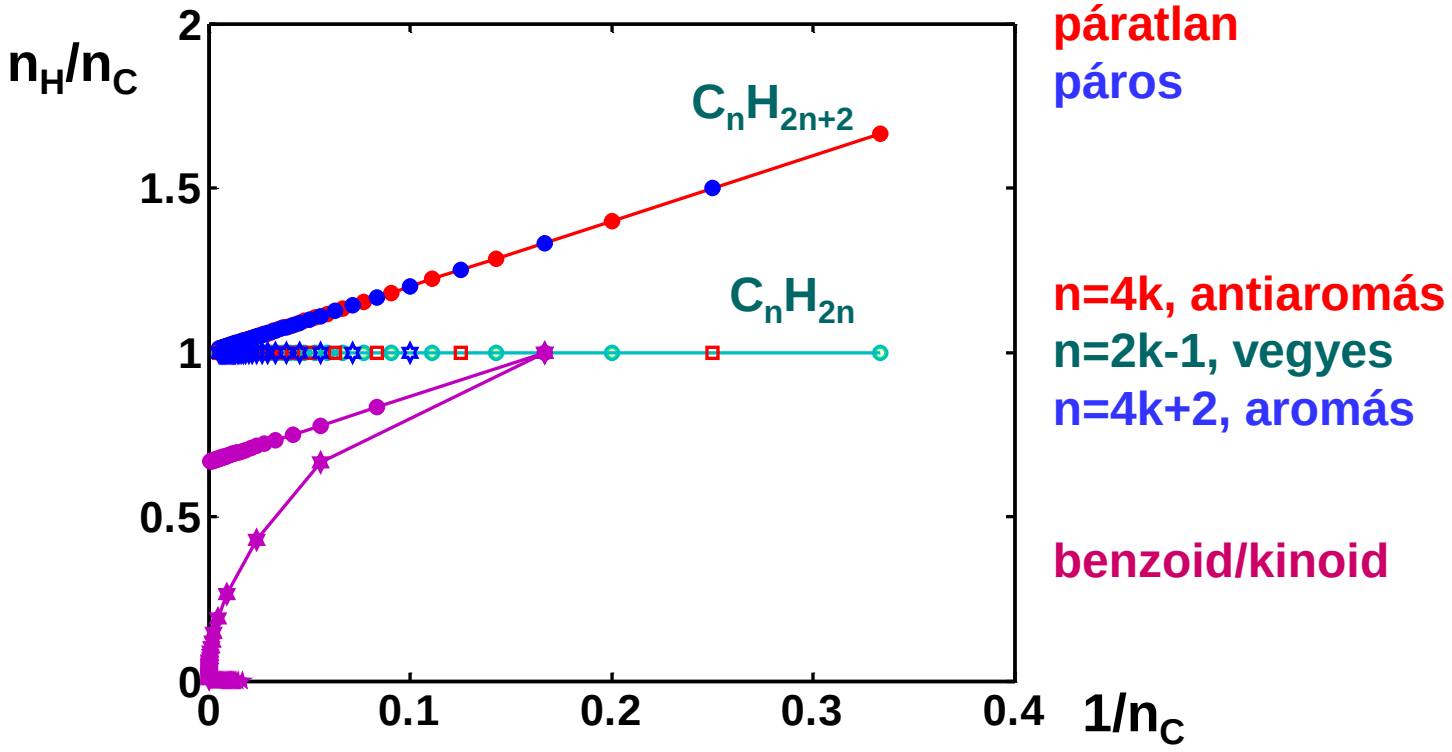
Magyarázat: Jahn-Teller torzulás (antiaromás)
pszeudo-Jahn-Teller torzulás (mindkét eset)
nem ideális geometria (aromás)

A NÖVEKVŐ C-ATOMSZÁM HATÁSA AROMÁS ÉS ANTIAROMÁS SZERKEZETEKRE

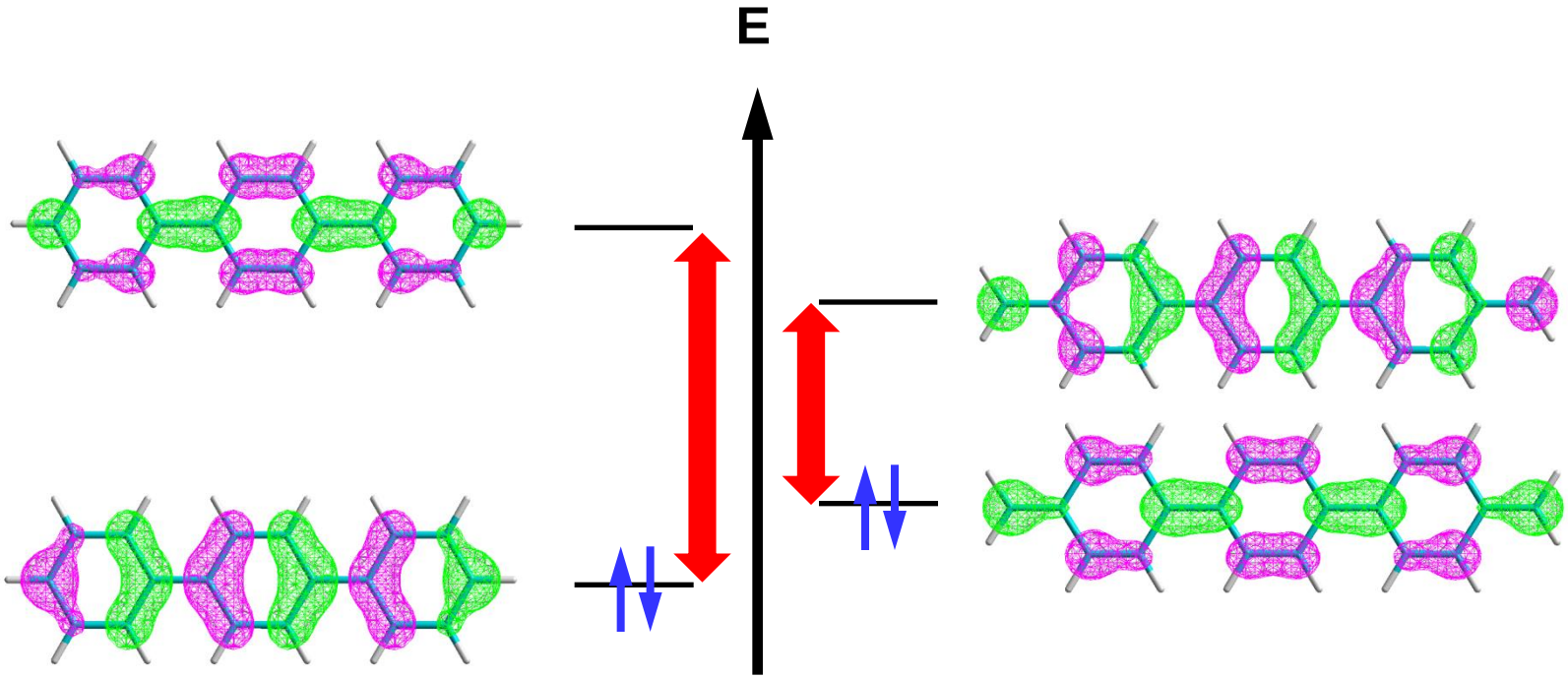
Zavaró körülmények: közepes C-atomszámoknál a nagy szögfeszültség miatt a geometria erősen torzul
lecsökken a konjugáció, sem kísérletileg, sem elméletileg nem vizsgálható a probléma
nagy C-atomszámú gyűrűk nem állíthatók elő



BENZOID ÉS KINOID SZERKEZETEK A POLI-PARAFENILÉN ÉS SZÁRMAZÉKAI



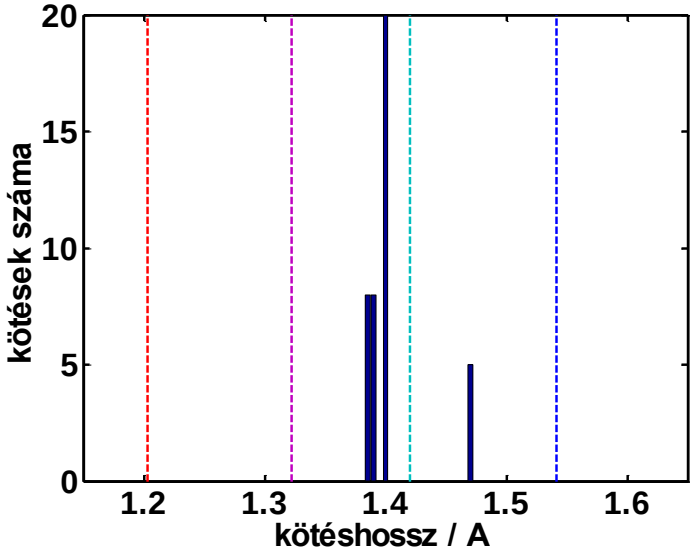
BENZOID ÉS KINOID SZERKEZETEK, A TERFENIL ÉS A TERFENIL-KINODIMETÁN HOMO-LUMO PÁLYÁI

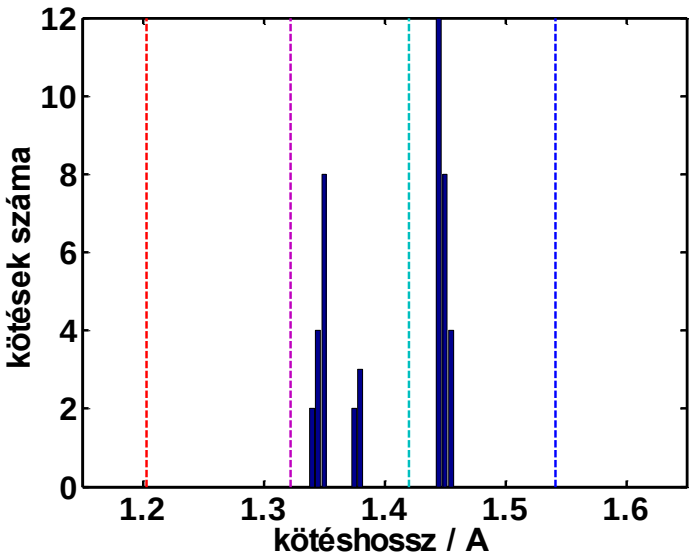


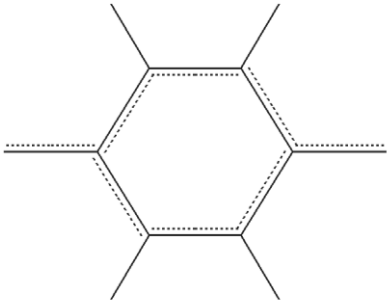
Lineárisan konjugált benzoid
Stabil, Szigetelő
Aromás jellegű

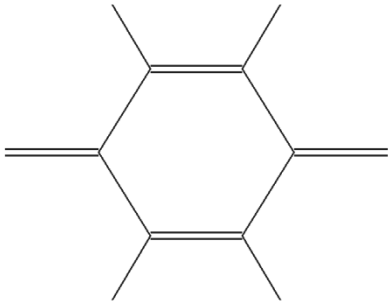
Lineárisan konjugált polién
Reakcióképes, Félvezető
Nem aromás jellegű

BENZOID ÉS KINOID SZERKEZETEK, KÖTÉSHOSSZAK ELOSZLÁSA

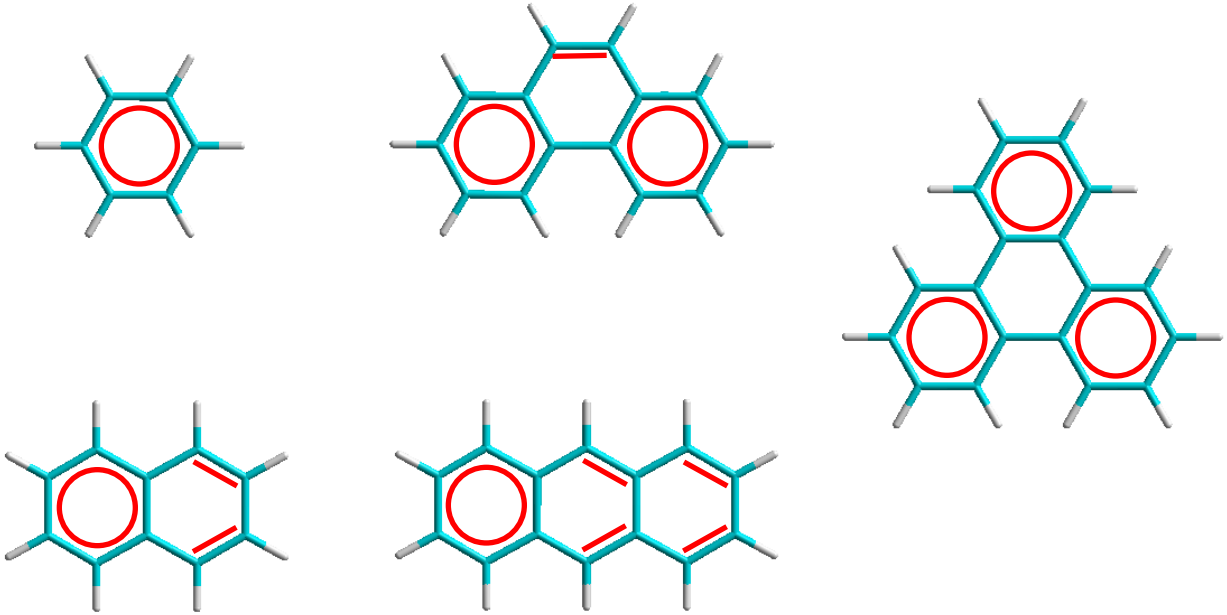








KONDENZÁLT AROMÁS MOLEKULÁK, BENZOID ÉS KINOID JELLEG KEVEREDÉSE



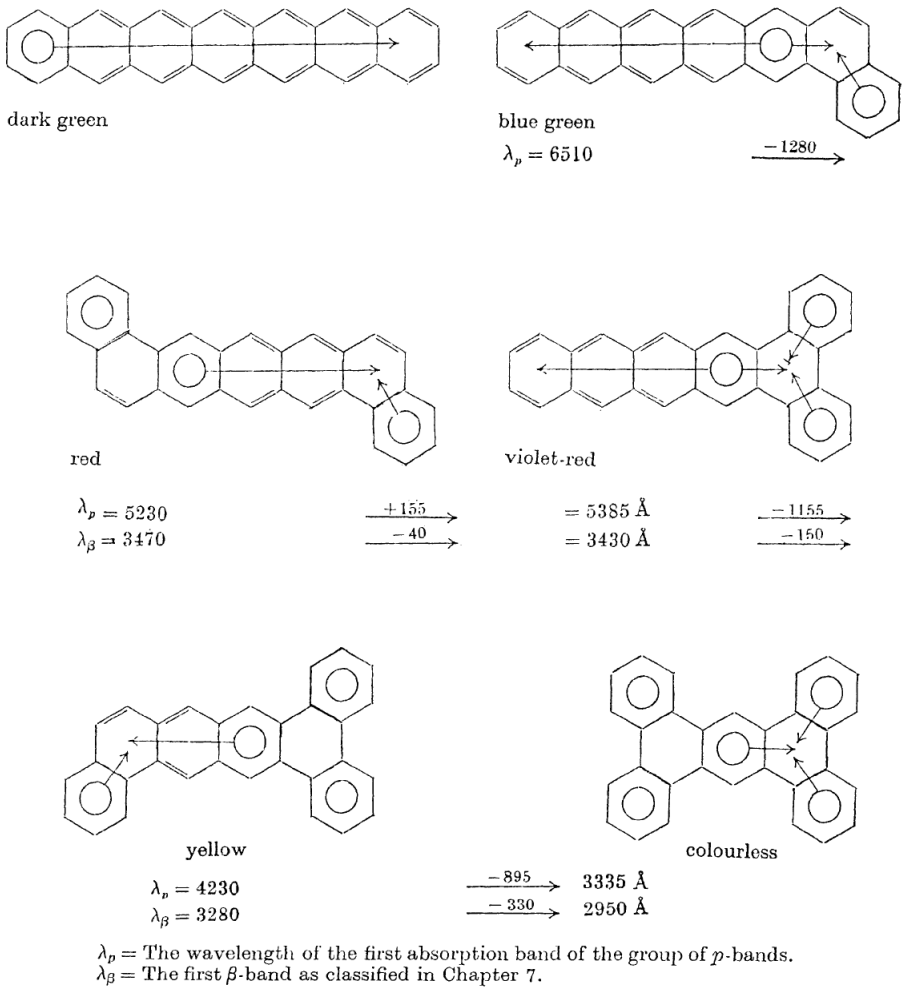
FIZIKAI ÉS KÉMIAI TULAJDONSÁGOK:

egyedi, a benzoid/kinoid aránytól függ

Tisztán benzoid: valódi aromás rendszer

OPTIKAI TULAJDONSÁGOK VÁLTOZÁSA A BENZOID GYŰRŰK SZÁMÁVAL

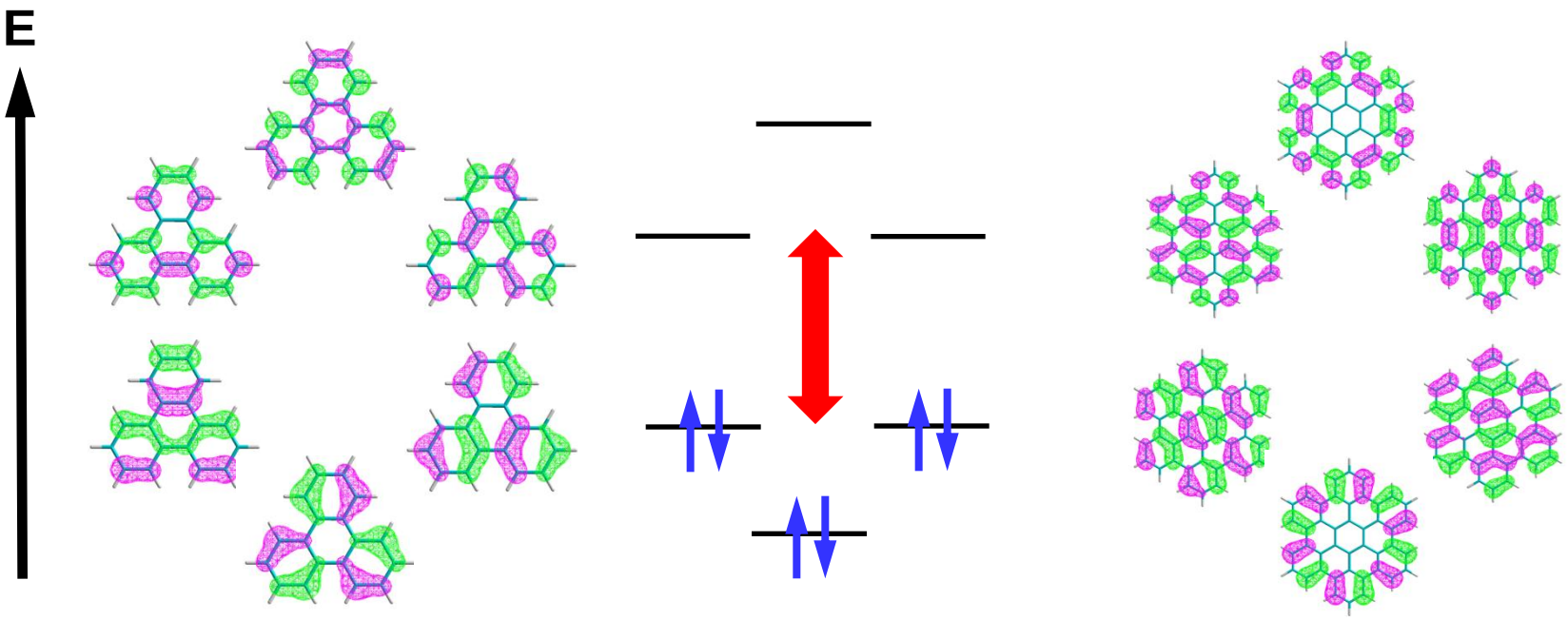
Clar, 1964



λ_p = The wavelength of the first absorption band of the group of p-bands.
λ_β = The first β-band as classified in Chapter 7.

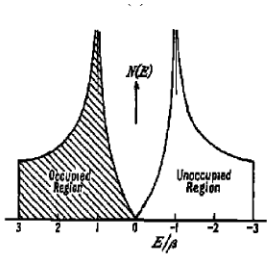
TISZTÁN BENZOID RENDSZEREK: TRIFENILÉN ÉS HEXABENZO-KORONÉN

Háromszögesen konjugált benzoid szerkezetek
Benzolra és grafénra is emlékeztető MO-k
Aromás tulajdonságok
Átmenet a nano-grafén felé



A GRAFÉN ELEKTRONSZERKEZETE

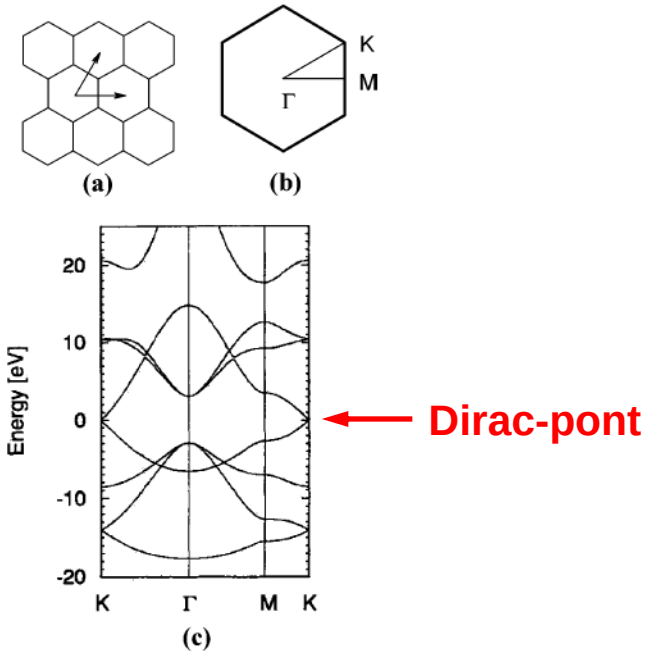
Coulson, 1952:
sávszerkezet
állapotsűrűség



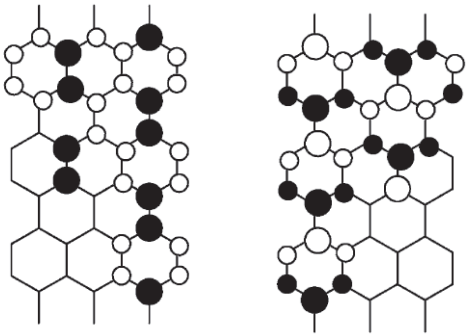
(d)

Figure 2. Geometrical and electronic properties of graphene. (a) Graphene unit cell, (b) BZ, and (c) band structure. Reprinted with permission from ref 30. Copyright 1992 American Physical Society. (d) DOS at the Hückel level. Reprinted with permission from ref 20b. Copyright 1952 Institute of Physics and IOP Publishing Ltd.

(Kertesz et al.) Chemical Reviews, 2005, Vol. 105, No. 10 **3451**



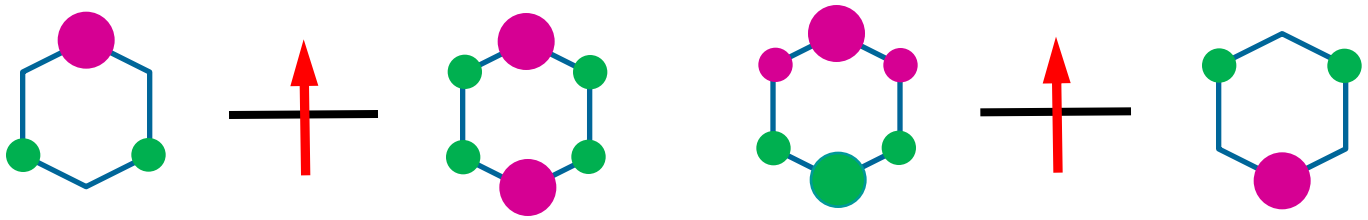
Degenerált HOMO-LUMO pár



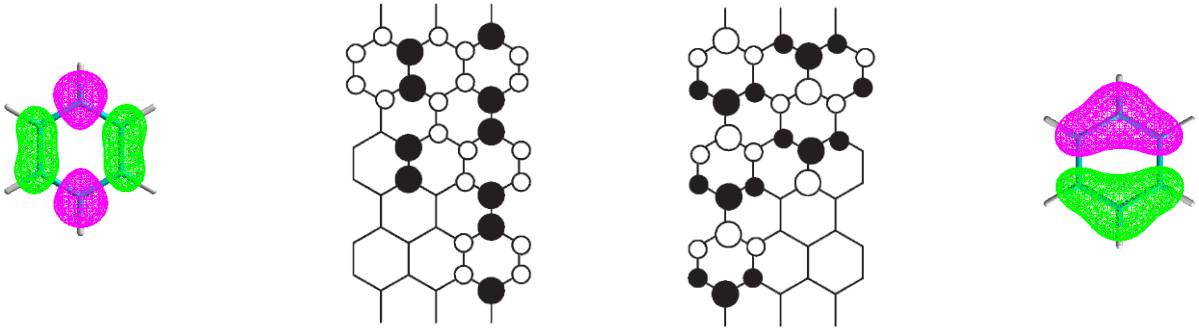
(Haddon et al. 2011)

A GRAFÉN MOLEKULAPÁLYÁI A DIRAC-PONTBAN, DEGENERÁLT HOMO-LUMO PÁR

Ψ_A és Ψ_B : nemkötő jellegű MO-k

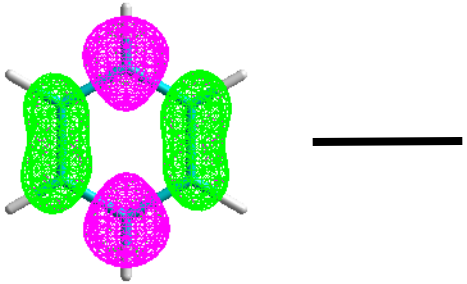


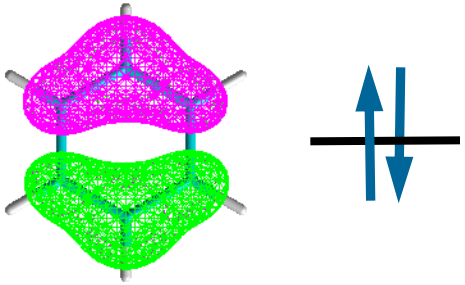
Ψ_A $\Psi_A+\Psi_B$ $\Psi_A-\Psi_B$ Ψ_B



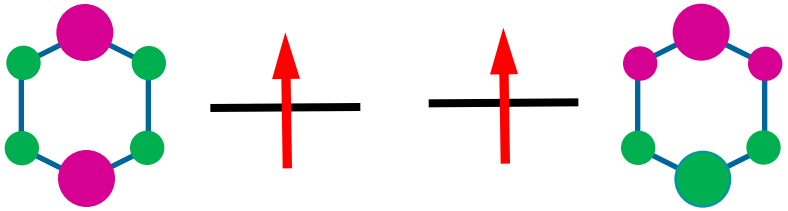
A GRAFÉN MOLEKULAPÁLYÁINAK SZÁRMAZTATÁSA A BENZOLÉIBÓL

LUMO, Ψ_4



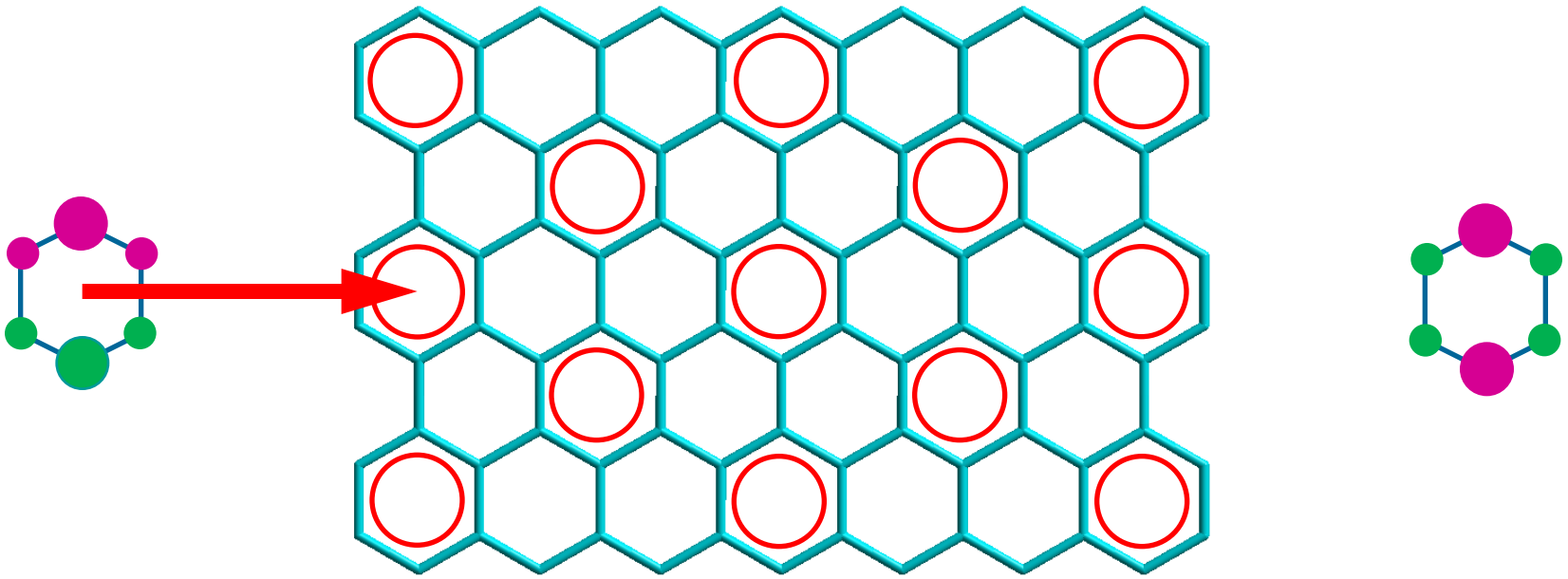


HOMO, Ψ_2

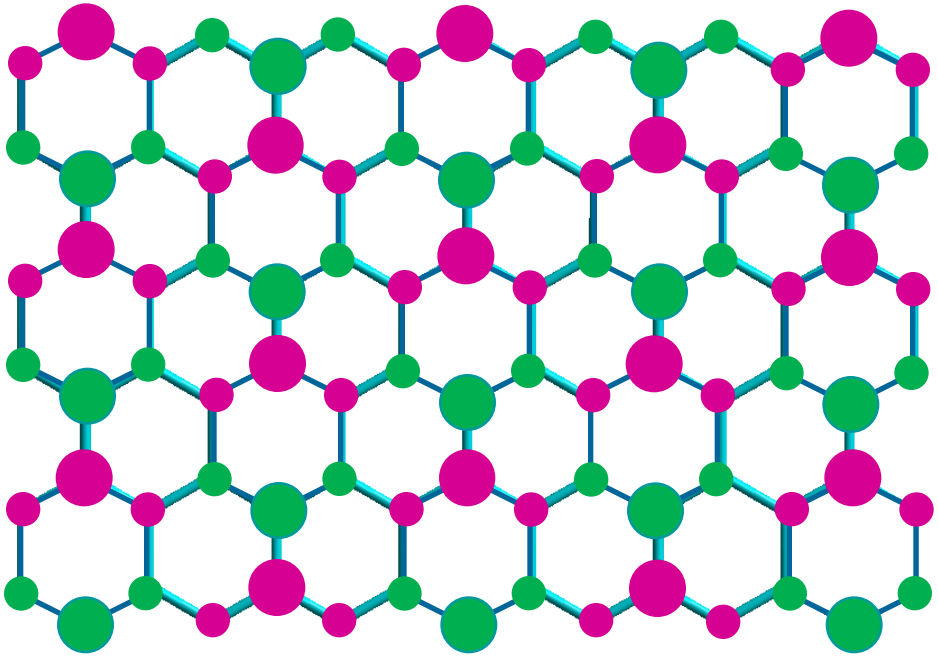


$\Psi_A+\Psi_B$ $\Psi_A-\Psi_B$

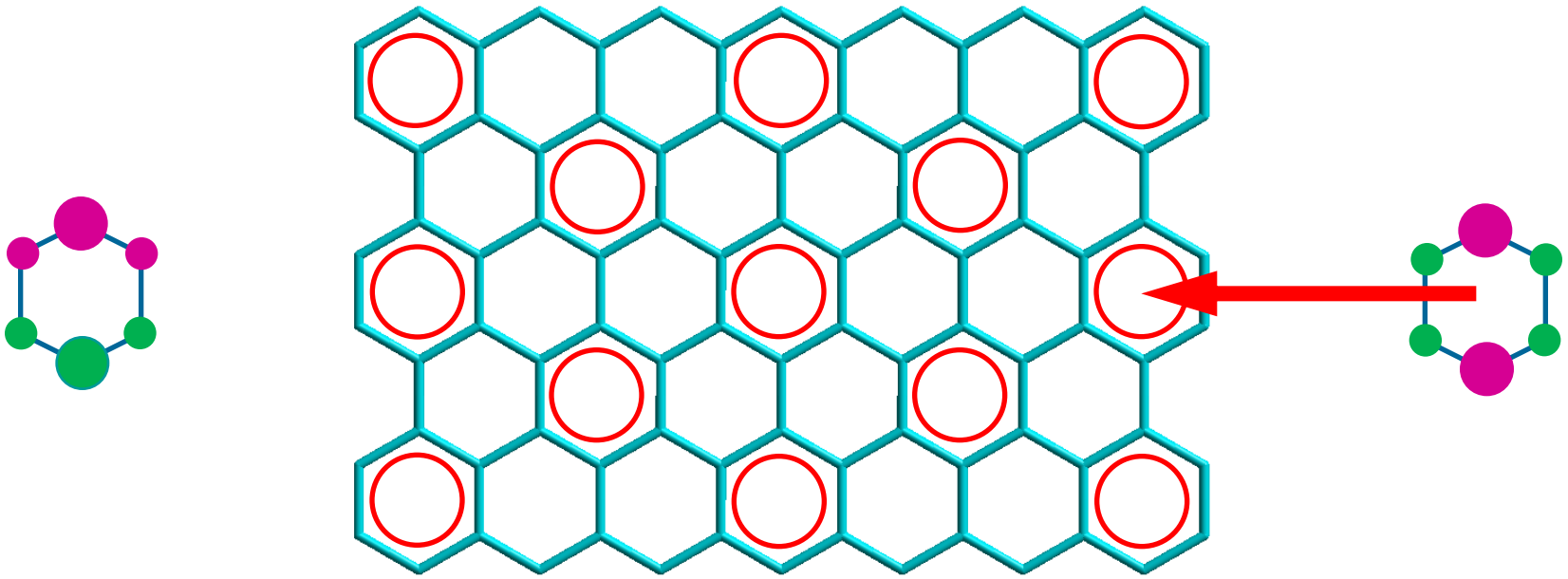
A GRAFÉN MOLEKULAPÁLYÁINAK SZÁRMAZTATÁSA A BENZOLÉIBÓL



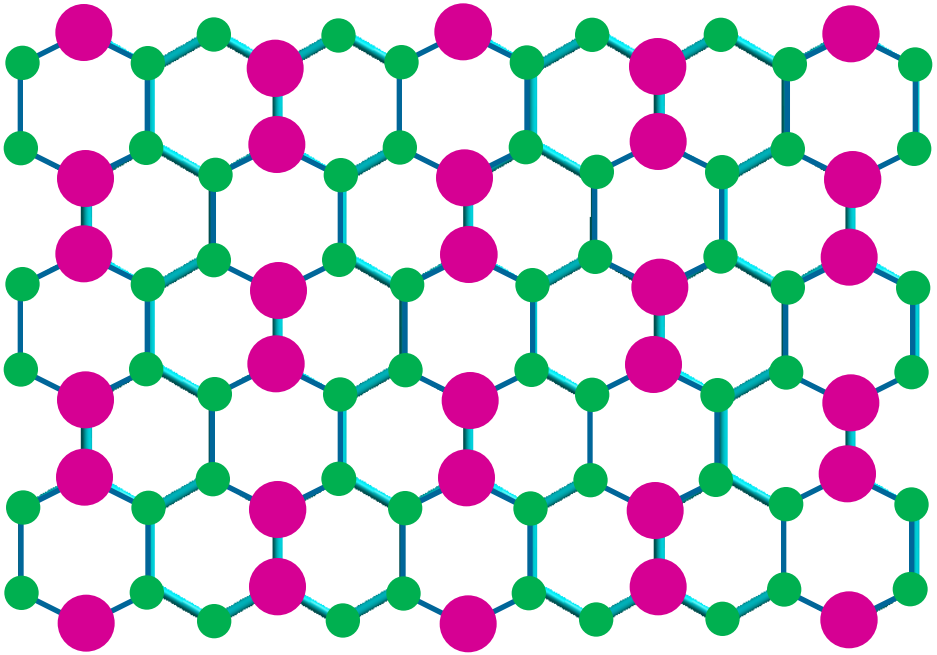
A GRAFÉN MOLEKULAPÁLYÁINAK SZÁRMAZTATÁSA A BENZOLÉIBÓL



A GRAFÉN MOLEKULAPÁLYÁINAK SZÁRMAZTATÁSA A BENZOLÉIBÓL



A GRAFÉN MOLEKULAPÁLYÁINAK SZÁRMAZTATÁSA A BENZOLÉIBÓL



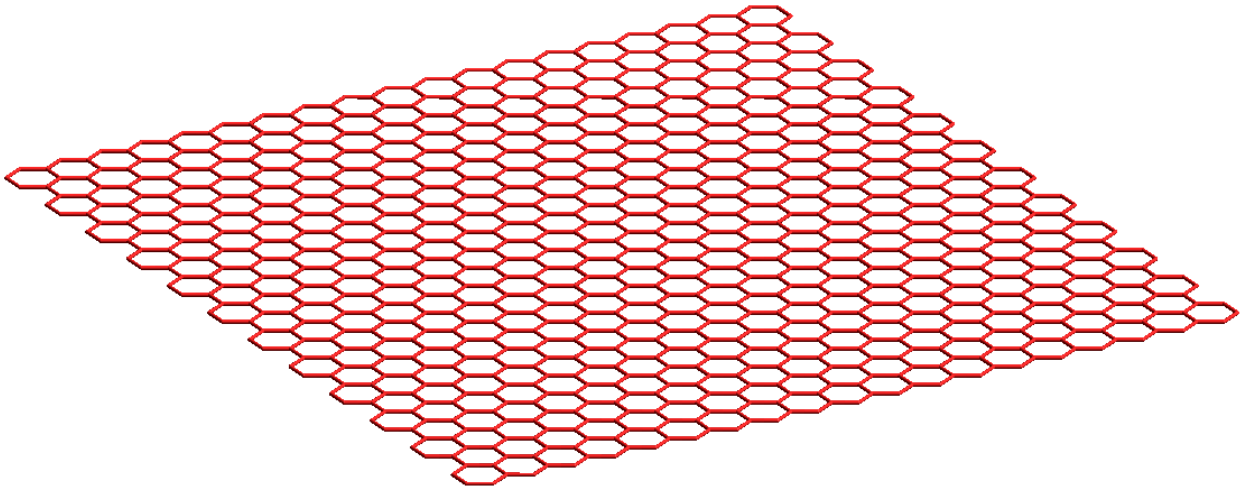
A GRAFÉN SZERKEZETÉVEL ÉS TULAJDONSÁGAIVAL KAPCSOLATOS PROBLÉMÁK

Hogyan jöhet létre a leginkább aromás szerkezetű, tisztán benzoid rendszerekből nagy C-atomszámú határesetben az antiaromás grafén?

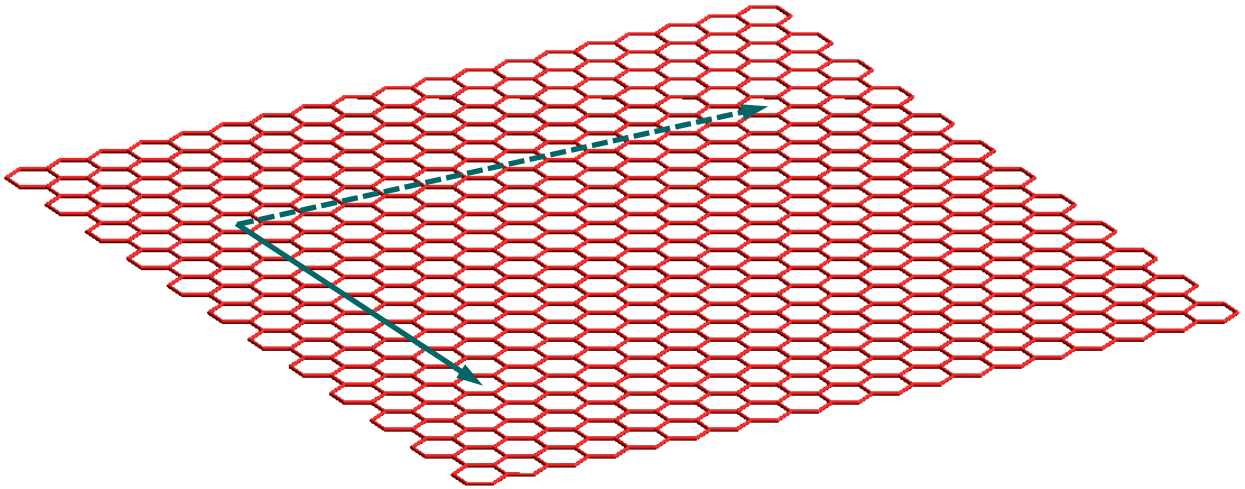
Tényleg antiaromás-e a grafén?

Miért nem történik a grafén szerkezetében Jahn-Teller torzulás?

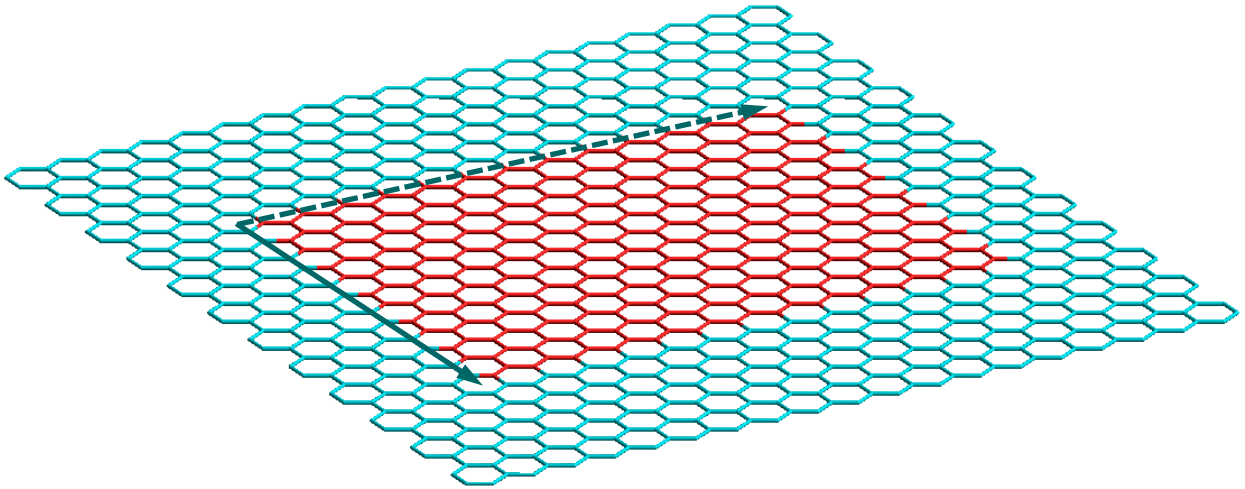
SZÉN NANOCSÖVEK SZÁRMAZTATÁSA GRAFÉN FELCSAVARÁSÁVAL



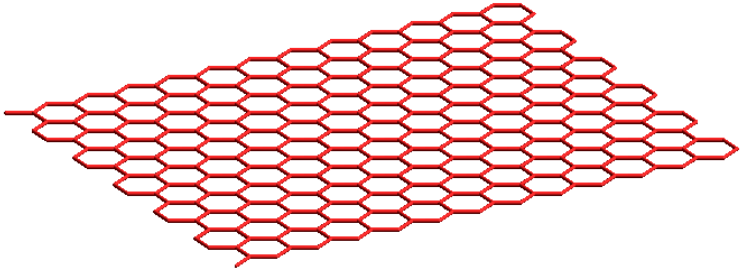
SZÉN NANOCSÖVEK SZÁRMAZTATÁSA GRAFÉN FELCSAVARÁSÁVAL



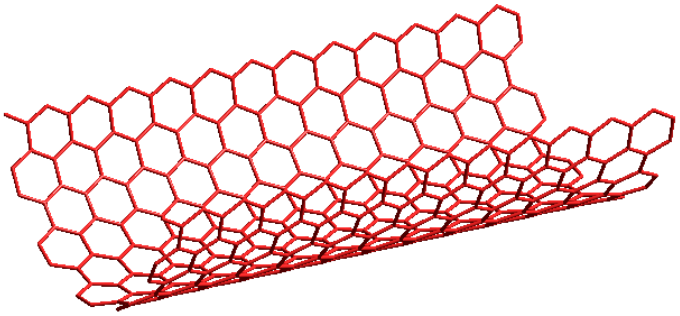
SZÉN NANOCSÖVEK SZÁRMAZTATÁSA GRAFÉN FELCSAVARÁSÁVAL



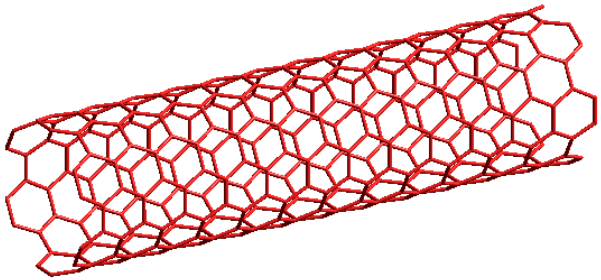
SZÉN NANOCSÖVEK SZÁRMAZTATÁSA GRAFÉN FELCSAVARÁSÁVAL



SZÉN NANOCSÖVEK SZÁRMAZTATÁSA GRAFÉN FELCSAVARÁSÁVAL

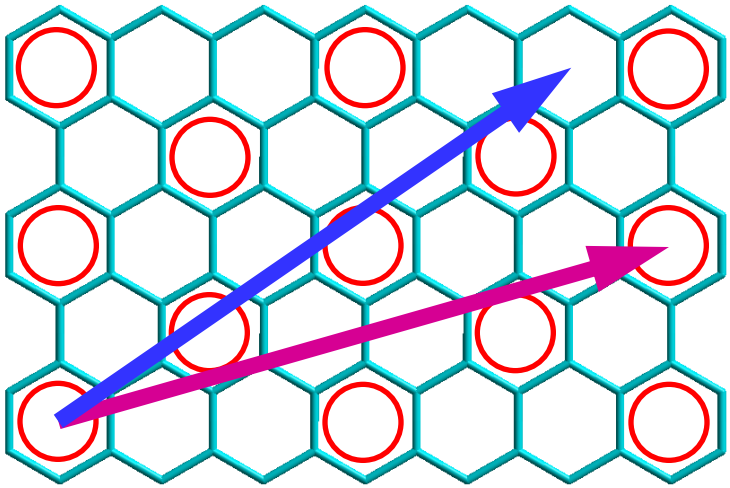


SZÉN NANOCSÖVEK SZÁRMAZTATÁSA GRAFÉN FELCSAVARÁSÁVAL



SZÉN NANOCSÖVEK OSZTÁLYOZÁSA A FELCSAVARÁSI VEKTOR (KIRALITÁSVEKTOR) ALAPJÁN

Azonos fázisú benzoidok illesztése:
A háromszögesen konjugált benzoid szerkezet a felcsavarás után is megmarad
A grafén tulajdonságai minimális mértékben módosulnak
A nanocső is fémes marad

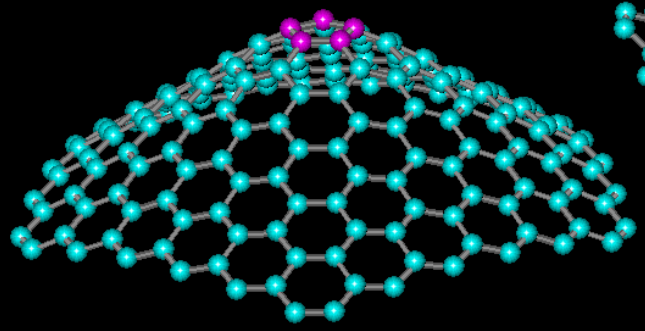


Eltérő fázisú benzoidok illesztése:
A benzoid szerkezet mellett kinoidális elemek is megjelennek a felcsavarás után
A grafén tulajdonságai lényegesen módosulnak
A nanocső félvezető lesz

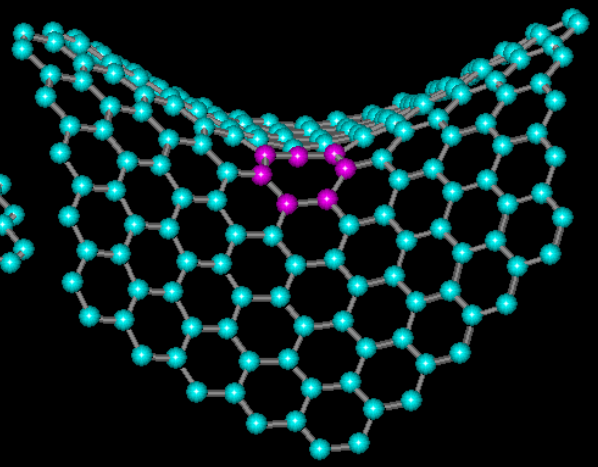
Véletlen képződés esetén a fémes és félvezető csövek számaránya: 1:2

Görbült felületek kialakulása grafén rétegen

Ponthibák beépítése



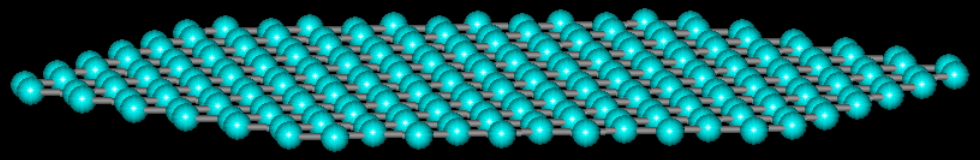
1 ötszög:
kúp



1 hétszög:
nyereg

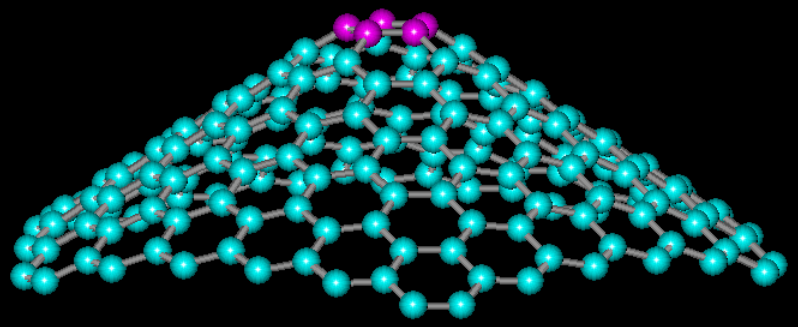
A fullerének származtatása grafénből

ötszögek beépítése



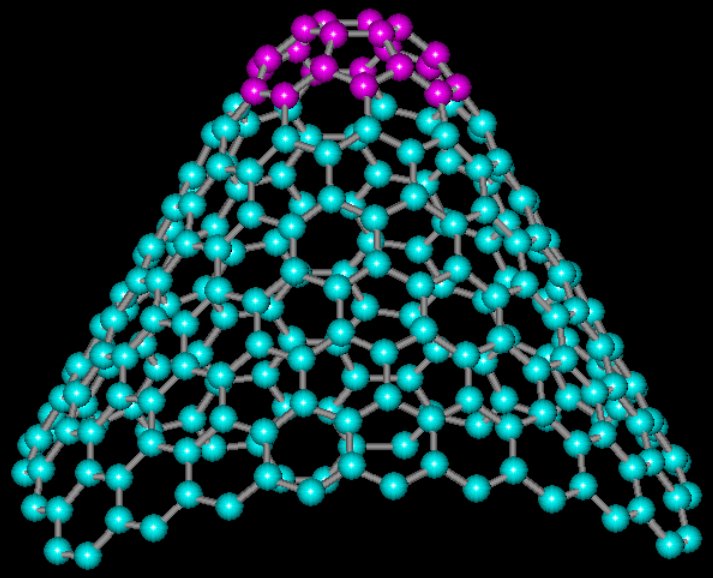
A fullerének származtatása grafénből

1 ötszög: nagy nyílásszögű nanokónusz



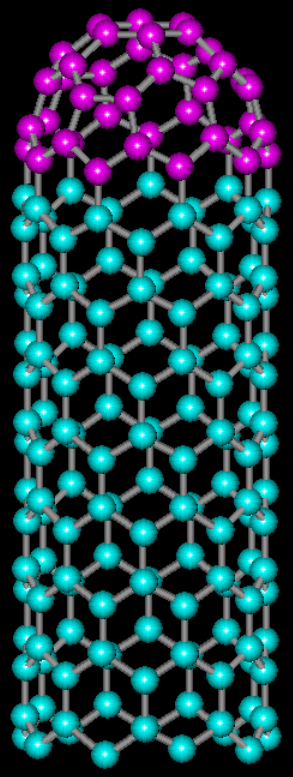
A fullerének származtatása grafénből

3 ötszög: kis nyílásszögű nanokónusz



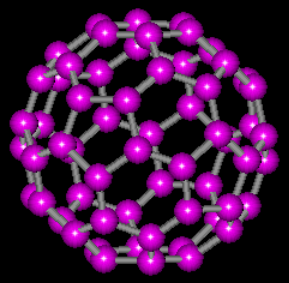
A fullerének származtatása grafénből

6 ötszög: nanocső fullerén sapkával



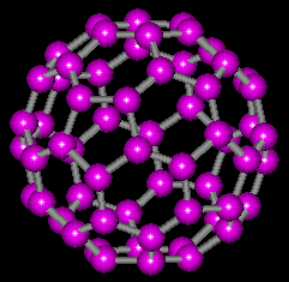
A fullerének származtatása grafénből

12 ötszög: fullerén



A fullerének származtatása grafénből

12 ötszög: fullerén

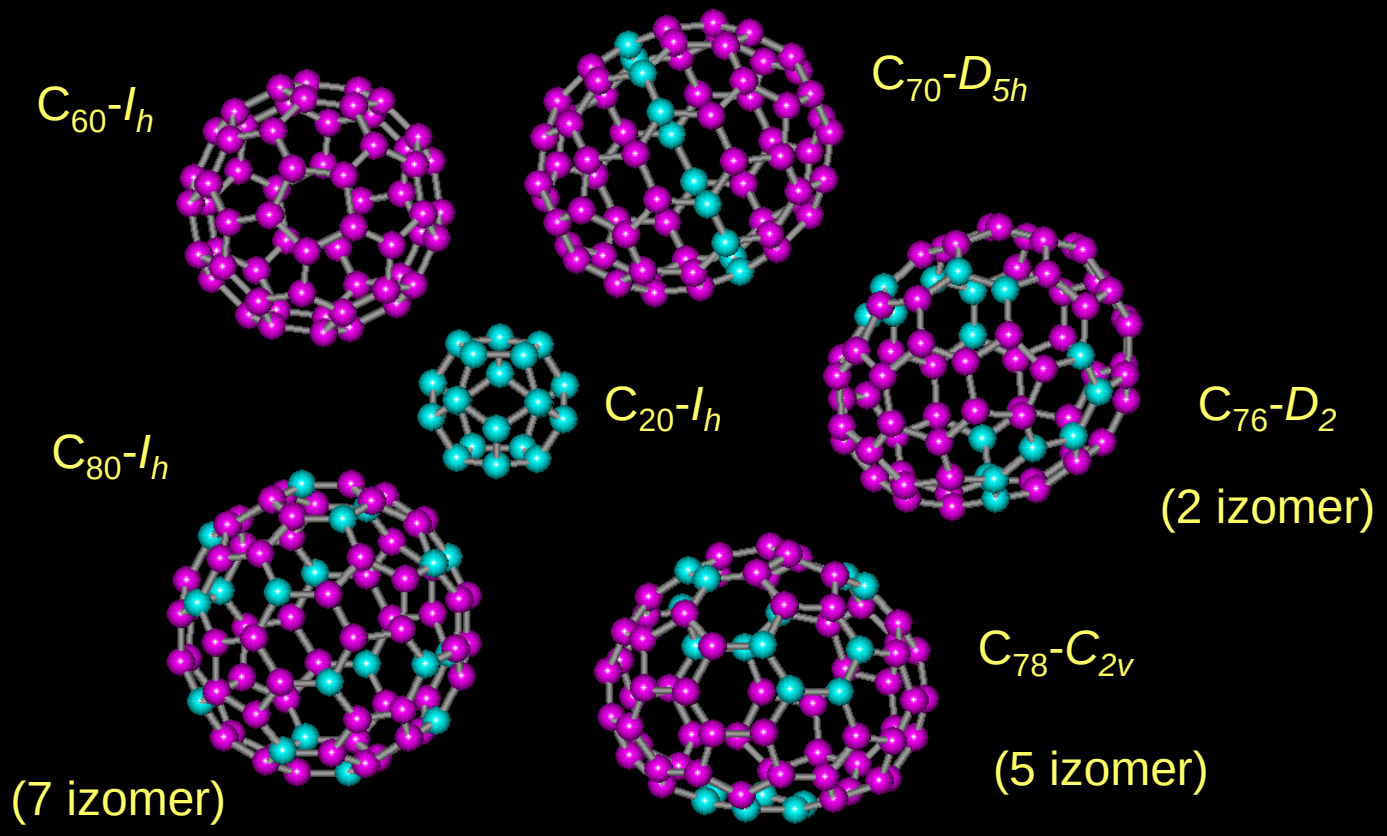


Geometria: (Euler-tétel)
12 ötszög
+ k=0, 2, 3, 4,...hatszög
C_{20}, C_{24}, C_{26}, C_{28},...

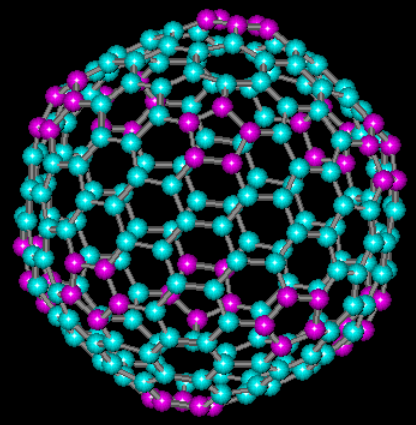
Kémia: (izolált ötszög szabály)
12 ötszög
+ k=20, 25, 28, 29, 30,...hatszög
C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{80},...

Stabil fullerének: a szén 3. (molekuláris) allotróp módosulata

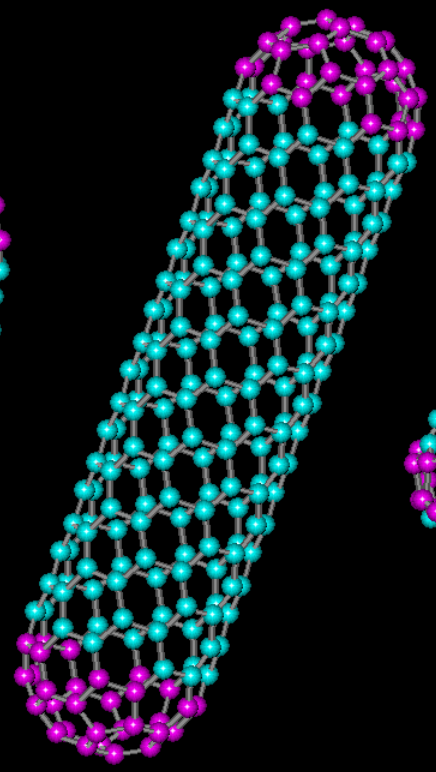
Néhány fullerén molekula



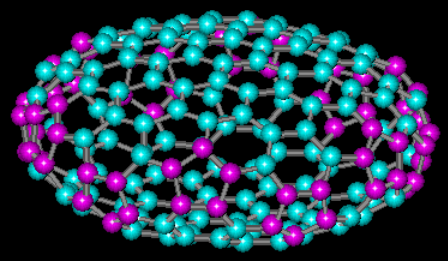
Nagy szimmetriájú óriás fullerének



C_{240}-I_h
ikozaéder



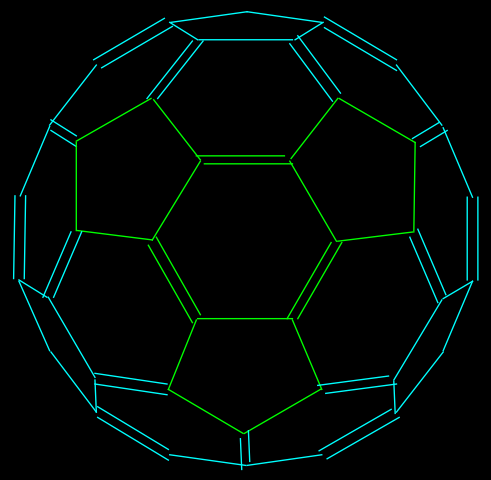
C_{240}-D_{5d}
cső

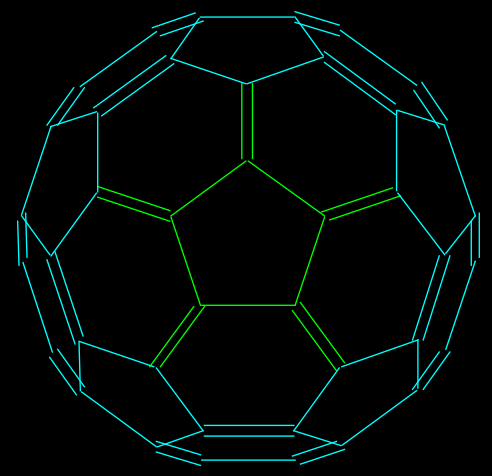


C_{192}-D_{6d}
diszk

A C_{60} molekula szerkezete

60 sp^2 C, 12 ötszög, 20 hatszög, csonka ikozaéder, I_h





R=3.5 Å r(5,6)=1.46 Å r(6,6)=1.40 Å

gyengén konjugált π-elektron rendszer:
kinoidális szerkezet és tulajdonságok $\rightarrow$ nagy reakcióképesség