

Hargittai Magdolna
az MTA levelező tagja

MOLEKULASZERKEZETEK A SZERVETLEN KÉMIÁBAN

Elhangzott 2004. szeptember 14-én

A XX. század kémiájának egyik nagy eredménye volt a kémiai kötés természete és a molekulaszervezet, a molekulageometria közötti összefüggések felismerése és feltárása. Azt is viszonylag hamar felismerték, hogy a molekulaszervezet, a molekulaszimmetria, valamint az anyagok kémiai viselkedése és a kémiai tulajdonságok között szoros és meghatározó összefüggés van. Gondoljunk csak a kiralitás fontosságára a gyógyszerek körében, mennyire más tulajdonságú lehet ugyanannak a molekulának a jobbra és a balra forgató változata.

A molekulaszervezet fontosságának felismerése, természetesen, maga után vonta a szerkezetvizsgálati módszerek fejlődését és egyre több vegyület molekulaszervezetét határozták meg, elsősorban szerves vegyületekét. Ebből a szempontból a szerves kémia különbözik a szerves kémiától. A szerves molekulák szerkezetének meghatározását és megértését nagy mértékben elősegíti az, hogy a legtöbb esetben gázfázisú és szilárd fázisú szerkezetük lényegében azonos; legfeljebb kis szerkezeti eltérések utalnak a szilárd fázisban fellépő intermolekuláris kölcsönhatások következményeire. A szerves kémia viszont nagyrészt olyan anyagokkal foglalkozik, amelyek közönséges körülmények között nem molekuláris felépítésűek. Gondoljunk csak az ásványokra, például a szilikátokra és a zeolitokra, de ugyanúgy gondolhatunk különböző oxid, szulfid vagy halogenid ásványokra. Vegyük a legegyszerűbb példát, a közönséges konyhasót. Ennek kristályában nincsenek molekulák, a kristály nátrium és klorid ionokból épül fel. Minden nátrium iont hat klorid ion vesz körül és ugyanúgy minden klorid iont hat nátrium ion; kétatomos NaCl egységeket nem találunk benne. Ahhoz, hogy a nátrium-klorid molekuláit vizsgálhassuk, a konyhasót el kell párologtatnunk. A gázfázis az, ahol ezek a rendszerek molekuláris állapotban léteznek. Pályám során elsősorban ezzel foglalkoztam, szerves vegyületek molekuláinak gázfázisú szerkezetvizsgálatával.

Mielőtt rátérek a molekulaszervezetek tárgyalására, szeretnék említést tenni arról is, hogy a fém-halogenid molekulák szerkezetének ismerete nem csak az alap kutatás szempontjából fontos. Sok ipari folyamat során képződnek fém-halogenid gőzök, példaként említhetem a halogénmetallurgiát. A fémek viselkedésének ismerete halogén-gőzök jelenlétében, a képződő molekulák szerkezetének és termodinamikai tulajdonságainak, valamint stabilitási viszonyaiknak az ismerete egyaránt fontos. Az utóbbi időben fontossá vált a lámpaiparban a fém-halogenidek szerepe, amennyiben a halogén lámpák előtérbe kerültek a más típusú lámpákkal szemben mutatott pozitív tulajdonságaik miatt.

Az alkalmazott szerkezetvizsgálati módszerek

A szerves molekulák szerkezetének meghatározásához kísérleti és elméleti módszereket alkalmaztam. A kísérleti módszerek között elsősorban a gázfázisú elektrondiffrakciót kell említenem.¹ Ennek a módszernek a lényege az, hogy az elpárologtatott molekulák nyalábját bevezetjük a diffrakciós készülékbe, ahol azok gyors elektronok nyalábjával találkoznak, az elektronok szóródnak a molekulákon és ezt a szórási képet lefényképezzük. Az elektronszórás kép, amely diffúz koncentrikus gyűrűkből áll, minden geometriai és rezgési információt tartalmaz a gőzben levő valamennyi molekula szerkezetéről. A mi feladatunk

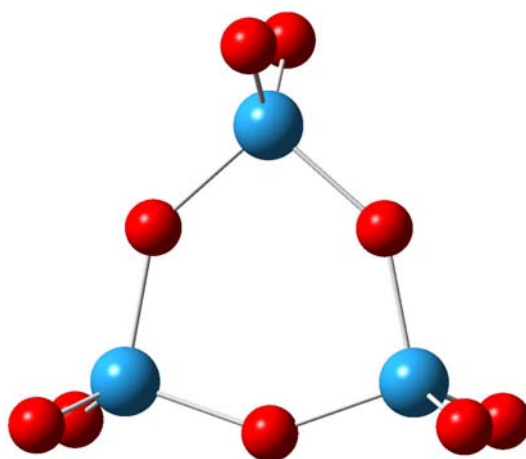
csupán az, hogy ezt az információt kinyerjük belőle. Az elektrondiffrakció mellett alkalmaztunk még kvadrupólusos tömegspektrometriát és amikor csak lehetséges rezgési spektroszkópiai információt is a minél teljesebb szerkezetmeghatározás céljából. Az utóbbi időben egyre intenzívebben foglalkozunk elméleti, kvantumkémiai számításokkal is és ezen módszerek együttesével határozzuk meg a lehető legpontosabban és részletesebben a molekulák szerkezetét. A kutatás befejező részében a felhalmozott információból következtetünk a molekulászerkezeteket jellemző törvényszerűségekre és a szerkezeti és más tulajdonságok összefüggéseire.

Vizsgált rendszerek

Kutatói munkásságom során a következő molekulacsoportokkal foglalkoztam: szervetlen oxidokkal, kén-vegyületekkel, donor-akceptor komplexekkel, szervetlen azidokkal, karbén analógokkal, és fém-halogenidekkel. Ezek közül három témát említek itt, a szervetlen oxidokat, a donor-akceptor komplexeket, és a fém-halogenideket. Az első kettőről csak néhány szót szólok, részletesebben a fém-halogenidek szerkezetéről számolok be.

Szervetlen oxidok

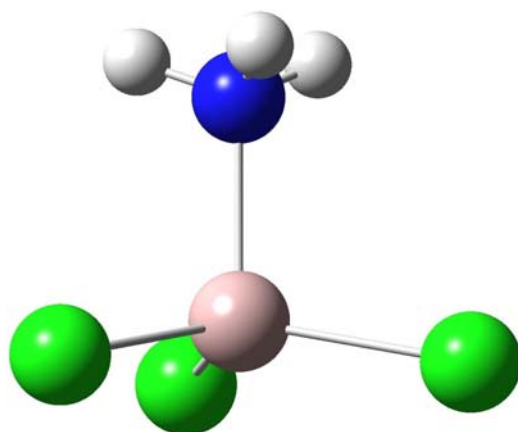
A szervetlen oxidok köréből a volfrám-trioxid vizsgálatát említem.² Erre a vizsgálatra az ipar részéről merült fel igény, annak idején a Tungstam kérésére foglalkoztunk vele. A volfrám fémet oxid ércekből magas hőmérsékletű gőzökben történő redukálással állítják elő, és éppen ezért fontos volt tudni, hogy milyen formában létezik a volfrám-trioxid a gőzben. Tömegspektrométeres vizsgálatok megállapították, hogy főleg trimer molekulákként van jelen, de arról nem volt semmilyen információ, hogy milyen ennek a trimernak a szerkezete. Többféle lehetséges modellt is megvizsgáltunk, és megállapítottuk, hogy az 1. ábrán látható hatos gyűrűs szerkezet valósul meg.



1. ábra. *A volfrám trioxid trimer molekulászerkezete*

Donor-akceptor komplexek

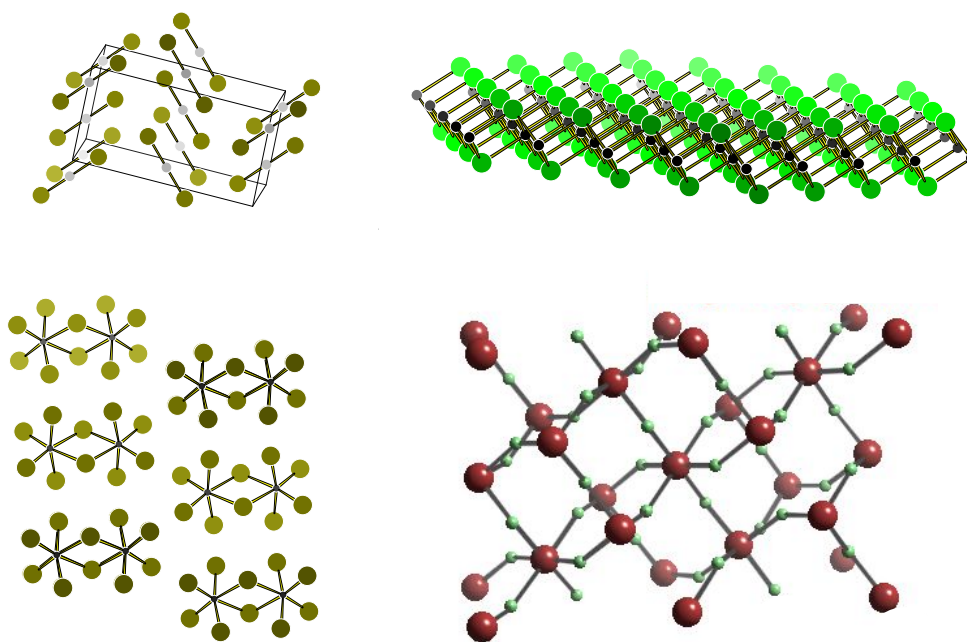
Hat ide tartozó molekula szerkezetét határoztam meg: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{GaBr}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ és $\text{BCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Egy donor-akceptor komplex két, önmagában is létező semleges molekula egyesülésével jön létre, egy donor, mint például az ammónia, és egy akceptor, mint például az alumínium-klorid egyesüléséből, a donor-akceptor kötés képződése révén. A 2. ábra az $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ molekula szerkezetét mutatja be. Nem csak a molekulák szerkezetét határoztam meg, hanem általánosan érvényes összefüggéseket is állapítottam meg arra vonatkozóan, hogy hogyan változik meg a két kiindulási molekula, tehát a donor és az akceptor szerkezete a donor-akceptor kötés létrejötte következtében. A bekövetkező változások közül talán a legfontosabb az, hogy az akceptor molekula, amely önmagában sík alakú, a donor-akceptor kötés létrejötte következtében piramisossá válik.³



2. ábra. Az $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ donor-akceptor komplex

Fém-halogenidek

A fém-halogenidek szerkezetével foglalkoztam a legintenzívebben az elmúlt húsz év során.^{4,5,6} A 3. ábra néhány tipikus fém-halogenid szerkezetet mutat be kristályos fázisban. Ritka az az eset, amikor a kristályban molekulák léteznek, erre példa az ábra bal oldalán látható két szerkezet, a higany-diklorid és a nióbbium pentahalogenidjei. A legtöbb fém-halogenid közösleges körülmények között ionkristály, amire példák az ábra jobb oldalán látható szerkezetek, kétdimenziós rétegrácsok és háromdimenziós térrácsok, amelyekben a fémionokat általában nagy koordinációban veszik körül a halogén ionok. Ahhoz, hogy a fém-halogenidek molekulás szerkezetét meghatározzuk, el kell őket párologtatnunk, amihez, kis illékonyaságuk miatt, magas kísérleti hőmérsékletre van szükség. Nem egyértelmű, hogy a hevítés hatására milyen formában párolognak el ezek a rendszerek; monomer molekulákként, dimerként, vagy akár nagyobb asszociátumokban, esetleg többféle egység keveréként jelentkeznek a gőzükben. Lehetséges, hogy a hevítés hatására szétbomlanak, tehát nem élik túl a molekulák a hevítést, ilyenkor természetesen nem lehet a szerkezetüket a gázfázisban meghatározni. Végül, épp erős reakciókészségük miatt az is előfordulhat, hogy a



3. ábra. Fém-halogenidek kristályszerkezetei

mintatartó anyagával reakcióba lépnek. Így például teljesen egyértelmű volt az első próbálkozás után, hogy rozsdamentes acélból nem célszerű készíteni a mintatartó ampullákat, mert a vasat nagyon könnyen megtámadják a fém-halogenidek, aminek az eredménye az, hogy a gőzben vas-halogenideket találunk. Összességében megállapítható, hogy a fém-halogenidek gőzeire jellemző a bonyolult összetétel. Megbízható vizsgálatukhoz a csoportunkban megvalósított kombinált elektrondiffrakciós-kvadropólus tömegspektrométeres módszer bevezetése fontos lépés volt.⁷ Segítségével az egyébként eléggé időigényes elektrondiffrakciós analízis megkezdése előtt meg lehet bizonyosodni arról, hogy a gőzben valóban annak a fém-halogenidnek a molekulái léteznek, amelyek szerkezetvizsgálata volt a vizsgálat célja, és az is hasznos információ, ha látjuk előre, hogy azok monomerként, dimerként vagy egyáltalában milyen összetételben párolognak el.

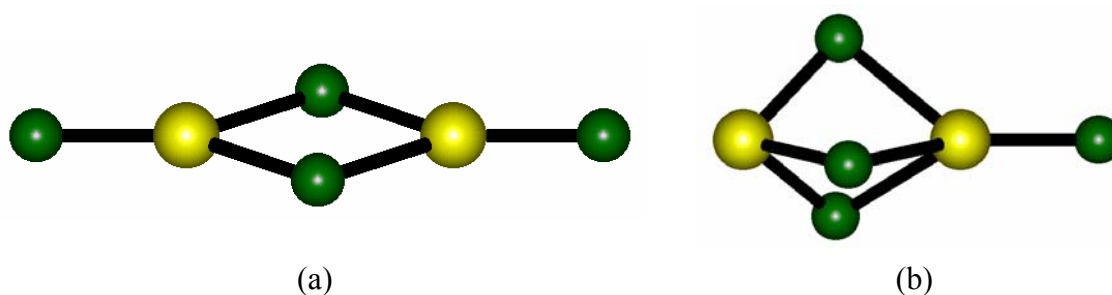
A fém-halogenid gőzökben létező molekulák másik jellegzetessége a kis frekvenciájú, nagy amplitúdójú mozgás. Ennek következtében a molekulák átlagos szerkezetének a szimmetriája általában kisebb, mint az egyensúlyi szerkezetük szimmetriája. A kísérleti módszerek átlagszerkezetet mérnek, míg a kvantumkémiailag számítások eredménye az ún. egyensúlyi geometria, ami a molekulák potenciális-energia felülete minimumának felel meg. A kettő még viszonylag merev többatomos molekulák esetében sem teljesen azonos, a különösen mozgékony és erősen anharmonikus rezgéseket végző fém-halogenidek esetében pedig jelentősen eltérhet egymástól, mind a molekulák szimmetriájában, mind pedig a kötéshosszaikban.⁸

A továbbiakban néhány fém-halogenid csoport molekuláinak a szerkezetét mutatom be. Ezek csupán egy kis részét képezik az általunk vizsgált rendszereknek. Főleg olyan szerkezetek szerepelnek, amelyek valamilyen szempontból meglepetést okoztak.

Alkáliföldfém-dihalogenidek és dimerjeik

Az alkáliföldfém-dihalogenidek egyszerű háromatomos molekulák, mégis szerkezetük mind a mai napig kihívást jelent a szerkezeti kémikus számára. Korábban az volt az általános elképzelés, hogy az összes ide tartozó molekula lineáris. Ma már tudjuk, hogy csak a könnyebb fémek halogenidjei, tehát elsősorban a berilium és a magnézium dihalogenidjei lineárisak, a nehezebb fémeké, különösen a stronciumé és a báriumé viszont hajlított. A kalcium halogenidek között a fluorid hajlított, a klorid és a bromid pedig lineáris. Néhányra közülük, éppen a rendkívül lapos hajlítási potenciáljuk miatt a kvázi-lineáris elnevezés a helyes.⁹

Dimerjeik szerkezetéről egész a legutóbbi időkig az volt az elképzelés, hogy ezek a molekulák D_{2h} -szimmetriájúak (4a. ábra), két halogén-híd által létesített négyes gyűrűvel. Néhány éve megvizsgáltuk, hogy vajon ez az elképzelés érvényes-e az összes alkáliföldfém-halogenidre. Számításaink azt mutatják, hogy azokban az esetekben, amikor a monomer lineáris, tehát a berilium és a magnézium-dihalogenidek esetében, a dimernek valóban D_{2h} szimmetriájú a szerkezete. Ugyanakkor, nem kis meglepetésre azt tapasztaltuk, hogy az összes hajlított monomer, mint például a SrF_2 vagy a BaCl_2 , egészen más szerkezetű dimert alkot. Ahogy a 4b. ábra mutatja, ez egy C_{3v} szimmetriájú szerkezet, amelyben a kapcsolatot három halogén-híd létesíti. Ezt a meglehetősen poláris szerkezetet legegyszerűbb $[\text{MX}_3]^- \text{MX}^+$ ionos formában elképzelni. Azt is érdemes megemlíteni, hogy a hajlított monomerekből képzett dimerek esetében az általánosan elfogadott D_{2h} szimmetriájú szerkezet nem is felel meg minimumnak a potenciális-energia felületen, hanem az csak egy másodrendű nyeregpontra. Ugyanakkor, a C_{3v} szimmetriájú szerkezet stabilis még azon dimerek esetében is, amelyek minimum-szerkezete D_{2h} szimmetriájú, igaz, nagy energiával, tehát kísérletileg nem reális a megvalósulása.¹⁰

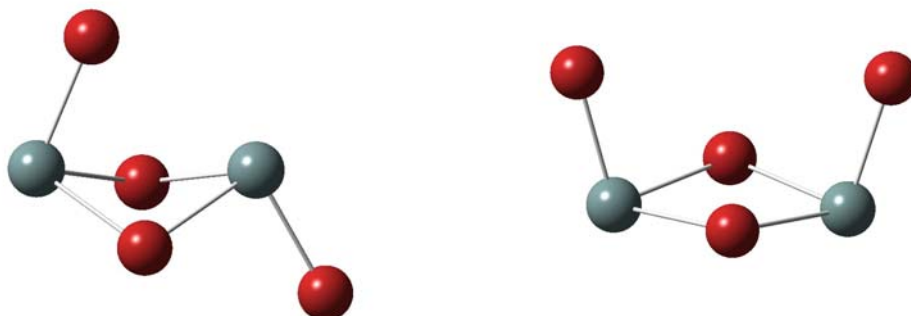


4. ábra. Alkáliföldfém-dihalogenidek szerkezete
(a) D_{2h} szimmetriával (b) C_{3v} szimmetriával

A 14. csoportbeli fémek dihalogenidjeinek dimerjei

Itt az ón- és az ólom-dihalogenidek dimerjeit említem. Ezekre korábban szintén a megszokott D_{2h} -szimmetriájú szerkezetet tételezték fel (lásd 4a. ábra), noha meg kell jegyezni, hogy ez nem is olyan egyértelmű. Ezeknek a fématomoknak van egy ún. magános elektronpárja, és, mint jól ismert, a magános elektronpár nagy térigénye miatt a monomer dihalogenid molekulák egyértelműen hajlítottak. Várható lenne, hogy a magános elektronpár térigénye a dimerekben ugyanúgy jelentkezik, mint a monomerekben, ezt pedig a D_{2h} -szimmetriájú szerkezet nem biztosítja. Az ón-diklorid és dibromid, valamint az ólom-diklorid dimerjeire végzett számításaink azt mutatják, hogy a D_{2h} szerkezet valóban nem stabilis és a valódi szerkezet ettől lényegesen eltér az 5. ábra szerint.^{11,12} Két egymáshoz hasonló energiájú szerkezetet találtunk, látható, hogy mindkettőben biztosított a magános elektronpár térigénye. A két szerkezet között az energiakülönbség csupán 2-2.5 kcal/mol, ami egyben azt

is jelenti, hogy a gőzfázisban, az elektrondiffrakciós kísérlet körülményei között, mindkét forma jelen lehet, ha nem is azonos súllyal. Az ón-dibromid elektrondiffrakciós vizsgálatában mindössze 2-3% dimert tudtunk a gőzben kimutatni, a termodinamikai számításokkal teljes összhangban, és ez kevés ahhoz, hogy azok szerkezetét a kísérletből meghatározhassuk.



5. ábra. Ón- és ólom-dihalogenid dimerek szerkezete

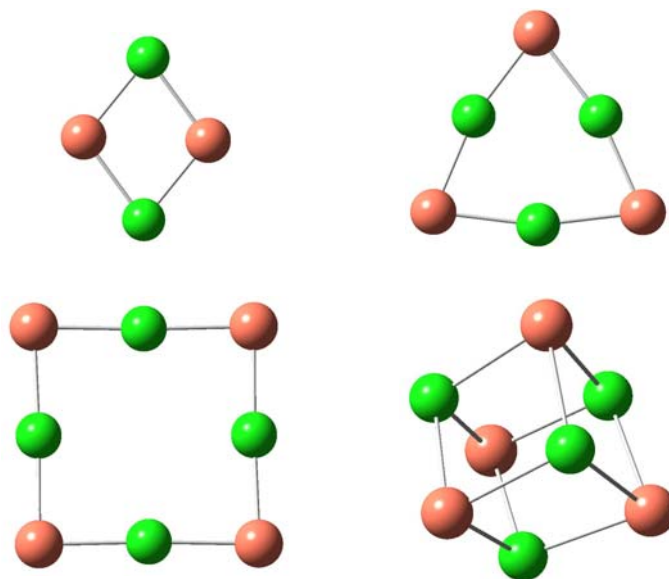
A réz-klorid gőzében lévő molekulák és szerkezetük

Már 1879-ben Meyer és Meyer gőznyomás mérések alapján megállapították,¹³ hogy a réz-klorid gőzének az összetétele valószínűleg bonyolult, több, különböző asszociációs fokú molekulával. Több spektroszkópiai és tömegspektrométeres vizsgálat is igazolta, hogy valóban, a gőzben sokféle molekulaegység van; dimerek, trimerek, tetramerek, sőt még egész kis mennyiségben pentamereket is találtak. Az 1980-as években döntöttünk úgy, hogy megpróbáljuk meghatározni elektrondiffrakcióval ezeknek a molekuláknak a szerkezetét, de ez a próbálkozásunk sikertelennek bizonyult, éppen a gőzben lévő többféle molekula hasonló – és ezért egymással erősen korreláló – kötéshossza miatt. Megpróbáltuk túlhevíteni a gőzt abban a reményben, hogy a nagyobb egységek, mint például a tetramerek, disszociálnak, és egyszerűbbé válik a kép. Ez nem vált be, és a témát félre kellett tennünk. Az utóbbi években a kvantumkémiai számítások már elég megbízhatóvá váltak ahhoz, hogy bizonyos információt tudjanak szolgáltatni az elektrondiffrakciós analízis megkönnyítésére.

Itt talán egész röviden kellene arról beszélnem, hogy az elektrondiffrakcióval és a számításokkal meghatározott kötéstávolság fizikai tartalma nem ugyanaz. A számított paraméterek úgynevezett egyensúlyi geometriát jellemző paraméterek, míg a kísérleti geometria egy átlagszerkezet. Ezzel együtt feltételezhetjük elég jó közelítésben, hogy a számított kötéshosszak *különbsége* átvihető feltételezett paraméterként az elektrondiffrakciós analízisbe, mert ez jó közelítéssel ugyanakkora lehet, mint a kísérletileg meghatározott ugyanazon paraméterek *különbsége*. Ezt azért merjük feltételezni, mert várható, hogy mindazok a különbségek vagy akár hibák, amelyek jelentkezhetnek a számításban, egyformán hatnak az ottelevő különböző távolságokra, tehát a különbségük képzésekor kiesnek. Ennek a feltételezésnek az alkalmazása jól bevált általános gyakorlat az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisben.

Kiszámítottuk a réz-klorid monomer, dimer, trimer és tetramer szerkezetét és a különböző molekulák kötéshosszainak különbségét rögzítve az elektrondiffrakciós analízisben meghatároztuk a gőzfázisban levő molekulák szerkezetét. Azt találtuk, hogy a 700 kelvinen készített kísérletben főleg a tetramer és a trimer molekulák voltak jelen, mintegy 80 % trimer és 20 % tetramer, míg a magasabb hőmérsékleten bonyolultabbnak adódott a gőzösszetétel. A tetramerek nagy része itt már elbomlott, habár közel 8 % még maradt belőlük, ugyanakkor

elég jelentős mennyiségben, mintegy 40%-ban megjelent a dimer is a fő komponens, az 52% trimer mellett.¹⁴



6. ábra. Réz-klorid molekulák modelljei

A molekulák szerkezetét a 6. ábra mutatja. A dimer szerkezete rombusz alakú négyes gyűrű, a trimeré pedig hatos-gyűrűs szerkezet. A tetramer valamivel érdekesebb, ugyanis a számítások szerint kétféle szerkezet is elképzelhető, egy nyolcas gyűrűs és egy torzult tetraédes szerkezet (lásd az ábrát). A korábbi információk nem egyértelműek; egyes spektroszkópiai vizsgálatok a nyolcas gyűrűs szerkezetet, még mások a tetraédes szimmetriájú torzult kocka alakú szerkezetet részesítették előnyben. Számításaink alapján a nyolcas gyűrűs szerkezet 18 kcal/mol-lal stabilisabb, mint a másik és ezzel az elektrondiffrakciós adatok teljes összhangban vannak; a torzult kocka alak kizárható.

Mangán-trifluorid

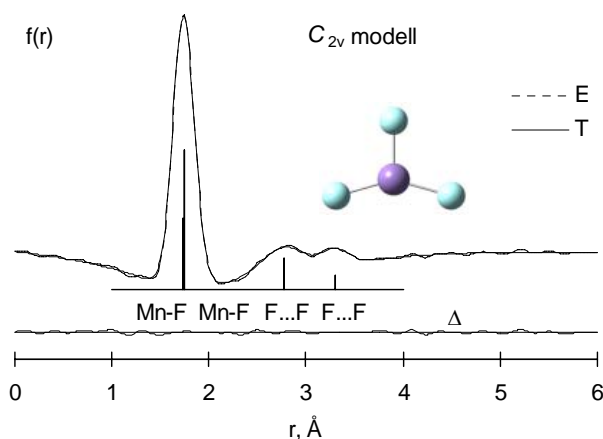
Ezzel a vizsgálattal elsőként mutattuk ki a Jahn-Teller effektus jelentkezését gázfázisú molekulák geometriájában.¹⁵ A Jahn-Teller effektus eredeti megfogalmazása szerint egy nem lineáris, szimmetrikus, elfajult elektronállapotú molekula nem stabilis és ezért kisebb szimmetriájú szerkezetté torzul, miáltal a degeneráltság megszűnik.¹⁶ Úgy is leírhatjuk ezt, hogy ha egy nagyon szimmetrikus molekulának vannak részlegesen betöltött elfajult elektronpályái, akkor ez azt jelenti, hogy az elektronhéj szimmetriája kisebb lesz, mint a magkonfiguráció szimmetriája. Így a rendszerben nem lesz egyensúly, aminek következtében a magok elmozdulnak a nagy szimmetriájú állapotból, kisebb energiájú állapotba kerülnek és a rendszer stabilizálódik.

A mangán-trifluorid kristály a Jahn-Teller effektus egyik iskolapéldája. Ebben a mangán iont hatos koordinációban veszik körül a fluorid ionok, de nem egyforma távolságban, mint ahogy ezt egy szabályos oktaédes elrendeződésben várnánk, mert két egymással szemközi fluorid ion jóval távolabb van, mint a másik négy, tehát a szerkezet tetragonálisan megnyúlt, D_{4h} szimmetriájú. Elektrondiffrakciós vizsgálatunk és a párhuzamosan végzett kvantumkémiai számításaink segítségével megállapítottuk, hogy a MnF_3 szabad molekuláiban is bekövetkezik a Jahn-Teller torzulás, és ennek következtében a molekula a

várható legnagyobb (D_{3h}) szimmetriájú alak helyett csak C_{2v} szimmetriájú; két 106° -os és egy 148° -os kötésszöggel és egy rövidebb és két hosszabb kötéssel. A torzulás stabilizálja a molekulát.

A Jahn-Teller effektus a molekula elektronszerkezete és rezgései közötti kapcsolatot, azok csatolását jelenti és mint ilyen az ún. Born-Oppenheimer közelítés alóli kivételnek tekinthető. Annak, hogy ez a torzulás bekövetkezhesen, bizonyos előfeltételei vannak, amelyeket legcélszerűbben csoportelméleti megfontolásokkal tárgyalhatunk.¹⁷ A torzulás csak akkor lehetséges, ha a molekula alap elektronállapotának (annak szimmetriájának) önmagával képzett direkt szorzata magába foglal olyan szimmetriájú elemeket (irreducibilis reprezentációkat), mint a molekula valamelyik normálrezgésének a szimmetriája. Könnyen levezethető, hogy az a közös irreducibilis reprezentáció, amely elvezethet a geometria torzulásához e' szimmetriájú, és a megfelelő rezgés épp a fentiekben leírt típusú torzulást okozza egy szimmetrikus trigonális sík molekulában.

A jelzett torzulás szépen látszik a molekula ún. radiális eloszlásán (7. ábra), ami mutatja, hogy a F...F nemkötő távolságnak megfelelő csúcs felhasad, annak megfelelően, hogy a molekula szögei a 120° -oshoz képest erősen torzulnak (két 106° -os és egy 148° -os szög).



7. ábra. A mangán-trifluorid molekula radiális eloszlási görbéje

Arany-halogenidek

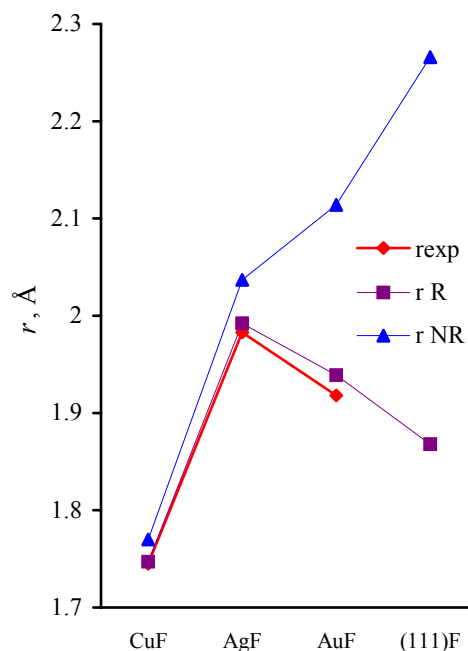
Mind elektrondiffrakcióval, mind pedig kvantumkémiai számításokkal vizsgáltuk az arany trihalogenidjeit és csak kvantumkémiai számításokkal a monohalogenideket. Ez a molekulacsoport több szempontból is hálás téma a szerkezeti kémikus számára, ilyenek a relativisztikus effektusok, a Jahn-Teller effektus és az úgynevezett aurofil kölcsönhatás. Érdekességként megemlítem, hogy Paul Dirac, aki a relativisztikus effektus leírásának az egyik úttörője volt – és még ma is az ő egyenleteit használjuk ennek az effektusnak a leírására – nem gondolta, hogy az atomi és a molekulaszervezetben ez a hatás jelentkezne. Ugyanúgy egy másik Nobel-díjas, Shaldon Glashow is úgy képzelte, hogy noha az atom egy kvantumrendszer, az egyáltalán nem relativisztikus, éppen ezért a leírásához nincs szükség a relativisztikus hatás figyelembevételére. A továbbiakban látni fogjuk, hogy mindketten alábecsülték ennek a hatásnak a jelentőségét a szerkezeti kémiában. A relativisztikus hatás vizsgálatára az arany-halogenidek ideálisak, hiszen a periódusos rendszerben ez a hatás az aranyánál éri el a maximumát.

Három módon jelentkezik a relativisztikus hatás a molekulákban, ezek az s pályák zsugorodása, a d pályák kiterjedése és a spin-pálya csatolás. Az elektron tömegének

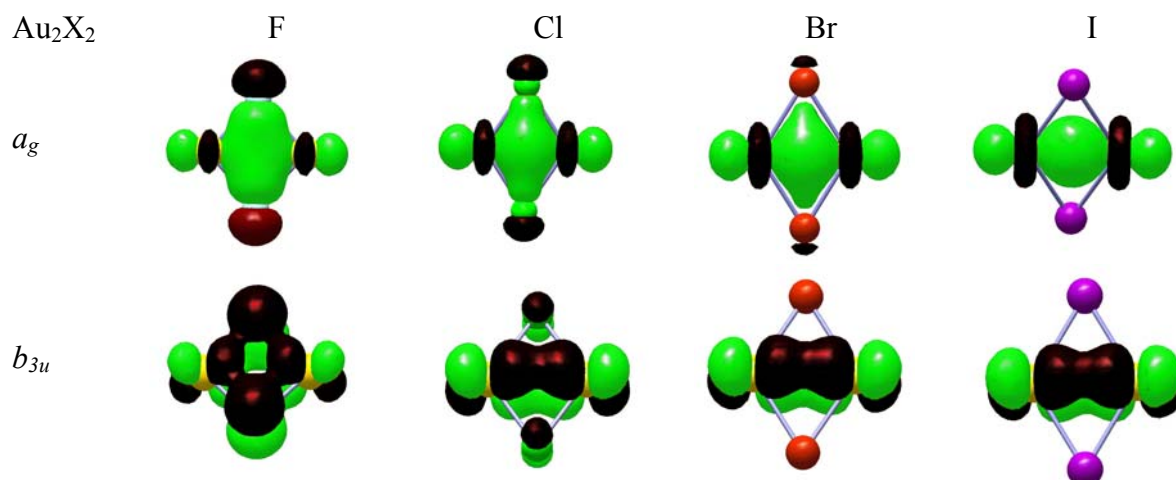
relativisztikus növekedése folytán az 1s pálya – és az ortogonalitás következtében az összes többi héj s pályája is – zsugorodik, ez az elsődleges effektus. Ez aztán egy másodlagos hatást von maga után. Mialatt az s pályák, zsugorodásuk következtében, közelebb kerülnek a maghoz, jobban árnyékolják a magtöltést, aminek következtében a d, és kisebb mértékben az f pályák is lazulnak, energetikailag destabilizálódnak, és kiterjednek. Végül a harmadik következmény a spin-pálya csatolás.

A 8. ábra a 11. csoport monofluoridjainak a kötéshosszát mutatja be.¹⁸ Az általános tapasztalat alapján azt várhatnánk, hogy a kötéshosszak a fém-atomok méretének növekedésével nőnek. A nem-relativisztikus számítások eredményei valóban ezt mutatják. A relativisztikus számítások eredményeit a másik sorozat mutatja; itt az ezüst-fluorid után kötéshossz csökkenést tapasztalunk, vagyis az arany-fluorid kötése rövidebb, mint az ezüst-fluoridé, nem beszélve a 111-es elem fluoridjáéről, amely még további rövidülést mutat. A relativisztikus számítások tehát azt mutatják, hogy az arany esetében ez az effektus már szerepet játszik. A döntő bizonyítékot a kísérleti kötéshosszak változása adja. Látható, hogy a réz-, ezüst- és arany-monofluorid mért kötéshossza nagyon jól egyezik a relativisztikus értékekkel és alapvetően eltér a nem-relativisztikus számításokétól, bizonyítva, hogy a relativisztikus effektusokat figyelembe kell venni a számításokban.

Az arany-halogenidek egyik különleges tulajdonsága az ún. aurofil kölcsönhatás, ami az általánosabb „metallofil” kölcsönhatás egyik esete és egymással közvetlen kémiai kötésben nem lévő atomok közötti kapcsolatra vonatkozik. Ez a kapcsolat az ún. zárt héjú kölcsönhatások speciális esete, ugyanúgy, mint a korábban már említett donor-akceptor kölcsönhatás. A 9. ábra a dimer arany-monohalogenidek két molekulapályáját mutatja be a teljes halogenid sorban.¹⁹



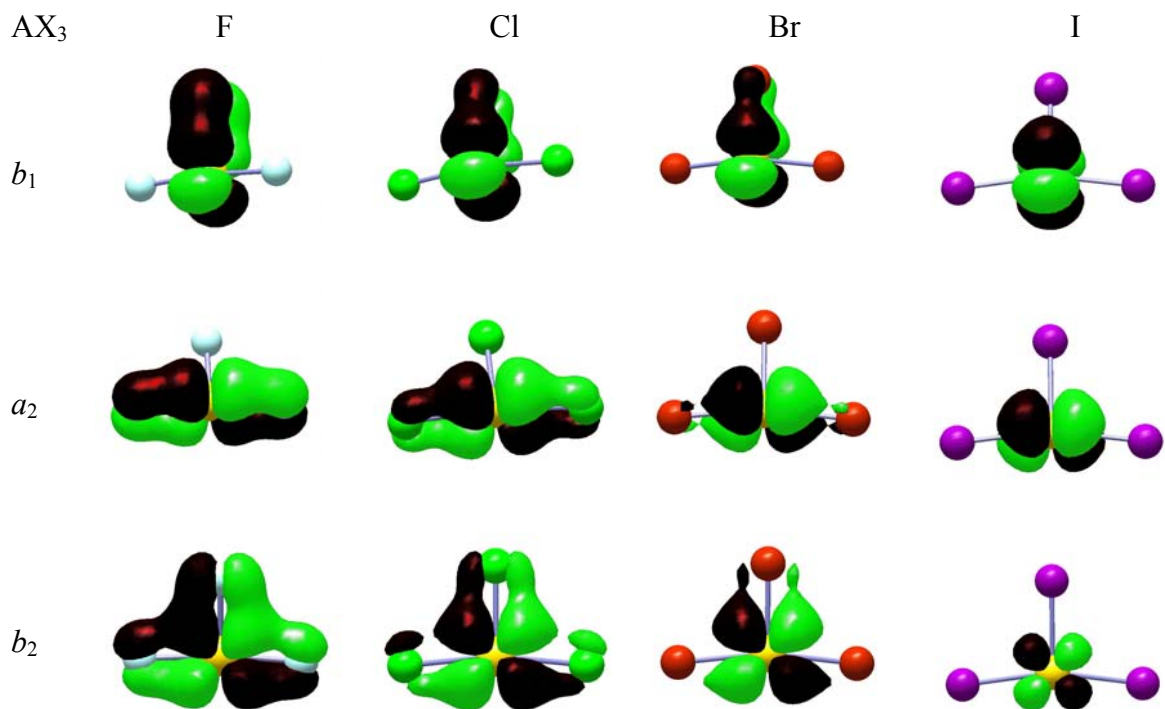
8. ábra. A 11. csoport monofluoridjainak kötéshosszai (r_{exp} – kísérleti, r_R – relativisztikus, r_{NR} – nem-relativisztikus számítás)



9. ábra. Aurofil kölcsönhatásra utaló molekulapályáják az Au_2X_2 molekulákban

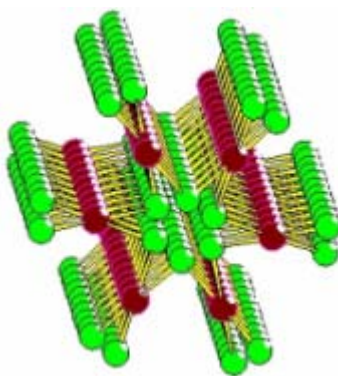
A bemutatott a_g szimmetriájú σ molekulapálya egyértelműen a két aranyatom közötti kapcsolatot jelzi, ahogy a b_{3u} szimmetriájú π pályák sora is, az utóbbi csak az arany-klorid dimertől felfelé. Az aurofil kölcsönhatás erőssége a fluoridtól a jodid felé haladva nő, mint ahogy nő a monohalogenidek stabilitása is.

Amíg az arany-monohalogenidek stabilitása a fluoridtól a jodid felé haladva nő, addig az arany-trihalogenidek esetében a stabilitási sorrend ezzel éppen ellentétes. A 10. ábrán bemutatott molekulapályák jól illusztrálják ezt; az arany-trifluorid a legstabilisabb, erős kötésekkel, míg a kötések erőssége a jodid felé haladva egyre jobban csökken és végül az arany-trijodidban már nincsenek is ilyen kötések. Mindez összhangban van azzal, hogy az arany-trifluorid jól ismert vegyület, míg az arany-trijodidot eddig még nem állították elő.



10. ábra. Az arany-trihalogenidek néhány molekulapályája

Az arany-trifluorid kristálya helikális felépítésű szerkezet, ahogy a 11. ábra mutatja, AuF_4 egységek összekapcsolódásával épül fel.



11. ábra. Az arany-trifluorid kristályszerkezete

Megvizsgáltuk a molekula szerkezetét elektrondiffrakcióval.²⁰ A 600 kelvinen elpárolgott anyag az analízis alapján a dimer molekula volt, amelynek a felépítése a 12. ábrán látható, két halogén-hidas sík szerkezet. Ez a szerkezet eltér a fém-trihalogenidekre általában

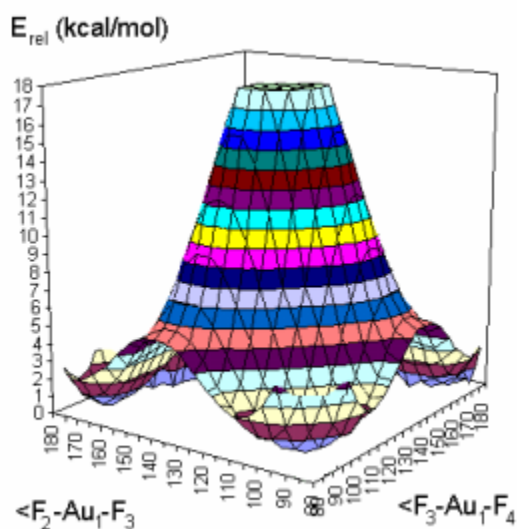


12. ábra. Az arany-trifluorid dimerjének szerkezete

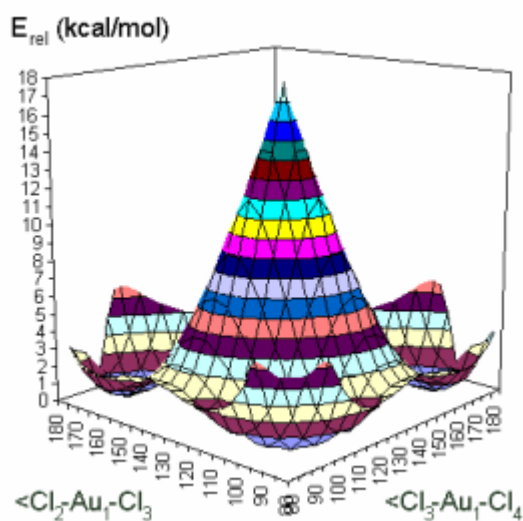
jellemző két torzult tetraéder kapcsolódásával létrejövő szerkezettől és az eltérést a relativisztikus hatással magyarázhatjuk. A hatás következtében az arany 6s héja zsugorodik, az 5d héj viszont kitágul és így a kettő közel kerül egymáshoz és az 5d pályák a vegyértékhéj részévé válnak. Ezt az un. NBO (Natural Bond Orbital) vizsgálatunk is alátámasztotta. A d pályák alakja pedig jobban kedvez a sík elrendeződésnek, mint a tetraédesnek.

Az arany-trifluorid gőzének túlfűtésével sikerült elérnünk, hogy a monomer molekulákról is készíthessünk elektrondiffrakciós felvételeket. Ezek analízise azt mutatta, hogy az AuF_3 molekula, hasonlóan a MnF_3 molekulához, szintén Jahn-Teller torzulást szenved és a szabályos sík molekula majdnem teljesen T-alakúra változik. A relativisztikus effektusok növelik a Jahn-Teller torzulás mértékét. Kvantumkémiail számításokkal meghatároztuk a molekula potenciális-energia felületét, ami un. Mexikói kalap típusú (lásd 13a. ábra). Ezen a felületen a torzítatlan, D_{3h} szimmetriájú trigonális sík molekula nagy energiájú (a felület közepén az alkalmazott lépték miatt nem is teljesen látható); ez a szerkezet 29 kcal/mol energiával van magasabban az energiaskálán, mint a T-alakú alapállapotú szerkezet. A potenciális-energia felületen a kalap karimáján a három egyforma minimum-helyzet felel meg az alapállapotú molekulának – három egyforma módon torzulhat a molekula, attól függően, hogy a három Au–F kötés közül melyik rövidül és melyik kettő nyúlik meg. A három minimum-helyzet között van három nyeregpon, amelyek a minimum-helyzetek közötti átmeneti állapotoknak felelnek meg, ezek szerkezete Y-alakú, egy hosszabb és két rövidebb kötéssel és két 120° -nál jóval nagyobb és egy kisebb kötésszöggel. A nyeregponok magassága az AuF_3 molekula esetében mintegy 5 kcal/mol, ami elég nagy energia ahhoz, hogy a molekulák, még a kísérlet során bekövetkező hevítés mellett is, elég időt töltsenek a minimum-helyzetben ahhoz, hogy ott regisztráljuk őket. Az ilyen rendszerek un. statikus Jahn-Teller rendszerek, szemben azokkal a dinamikus rendszerekkel, amelyeknél a nyeregpon kevésbé magas, a molekulák könnyen átjutnak rajta és így a kísérlet csak a torzítatlan molekulának megfelelő átlagszerkezetet észleli.

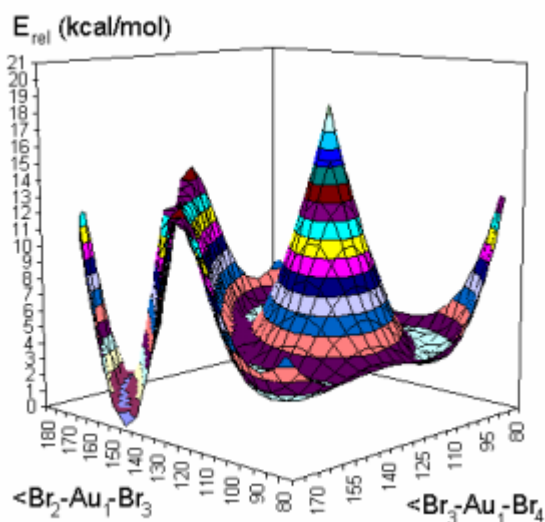
Az arany-triklorid stabilitása jóval kisebb, mint az arany-trifluoridé és elektrondiffrakciós kísérletével csak a dimer szerkezetét tudtuk meghatározni, azt is csak úgy, hogy a gőzfázis nagy része már a bomlástermék klór molekulákból állt. A szerkezetet mégis egyértelműen meg lehetett határozni az aranyatomok rendkívül nagy szórási képessége miatt. A szerkezet hasonló az arany-trifluorid dimer szerkezetéhez (lásd 12. ábra).²¹ A monomer molekula szerkezetét kvantumkémiail számításal határoztuk meg és ez is Jahn-Teller torzult rendszer. Potenciális-energia felülete (13b. ábra) is hasonló az arany-trifluoridéhoz, azzal a különbséggel, hogy az energia-különbségek a különböző állapotok között kisebbek.



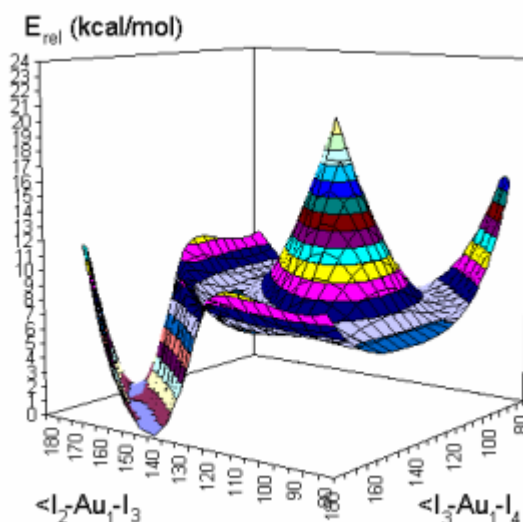
(a)



(b)



(c)

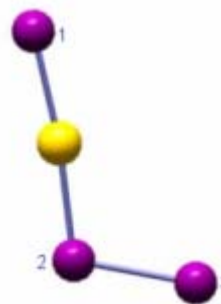


(d)

13. ábra. Az arany-trihalogenid molekulák potenciális-energia felülete
 (a) AuF_3 , (b) $AuCl_3$, (c) $AuBr_3$, (d) AuI_3

A további két trihalogenid, az $AuBr_3$ és az AuI_3 , esetében találtunk a potenciális-energia felületen egy újabb minimumot, ami a Jahn-Teller felületen kívül van és mélyebb, mint annak bármelyik pontja (13c,d. ábra). Az arany-tribromid esetében magas energia-gát választja el ezt a minimumot a Jahn-Teller felülettől, míg az arany-trijodidnál gyakorlatilag spontán el lehet jutni ide.

A mély minimumnak megfelelő szerkezetet a 14. ábra mutatja; valójában az arany-monohalogenid és egy halogén molekula donor-akceptor komplexe. A termodinamikai számítások az $AuI \cdot I_2$ molekulát stabilisnak mutatják. A jód molekula gyakran képez donor-akceptor komplexeket, és azokban általában akceptorként szerepel, gondoljunk csak a trifenilfoszfinnal alkotott komplexére. Itt azonban más a helyzet. Számításaink egyértelműen azt mutatják, hogy ebben a rendszerben a jód a donor és az AuI molekula az akceptor.



14. ábra. Az arany-trijodid, $AuI \cdot I_2$, alapállapotának a szerkezete

Befejezés

Az előbbi példakkal illusztráltam a szervesetlen vegyületek körében végzett szerkezetkutatásainkat. Természetesen jelenleg is több témán dolgozunk; szervesetlen molekulák nagyobb csoportjainak a rendszerező vizsgálatán, foglalkozunk új, ismeretlen molekulák szerkezetének és stabilitásának tanulmányozásával, köztük az ezüst-halogenid szerkezetével. Újabban ugyancsak végzünk kvantumkémiai számításokat a fém-halogenid lámpák korróziója során feltehetően képződő molekulák szerkezetének és stabilitásának a meghatározására.

Ahogy erre az előadásra készülve áttekintettem az eredményeinket, számomra is érdekes volt látni, hogy ma már olyan részleteket is fel tudunk deríteni a molekulák szerkezetéről, amelyekről még csak nem is álmodhattunk egy-két évtizeddel ezelőtt. És, ami legalább ilyen fontos, ezeknek a szerkezeti részleteknek is megvan a maguk jelentősége a kémiai viselkedés és a kémiai tulajdonságok vonatkozásában. Ezeket az eredményeket viszont csakis a kísérletek és az elméleti számítások következetes és együttes alkalmazásával lehet elérni.

Köszönet

Mindenekelőtt köszönettel tartozom Hargittai Istvánnak, aki bevezetett a szerkezeti kémia rejtelseibe és megszerettette velem ezt a tudományágat; megtanított a szigorú igényességre és arra, hogy tudományos kutatást csakis a legmagasabb szinten szabad végezni. Hálával tartozom Lengyel Sándor professzornak, aki lehetővé tette számomra, hogy pályámon elinduljak az igazgatása alatt működő Szerkezeti Kémiai Kutató Laboratóriumban. Kollégáim közül külön ki kell emelnem Tremmel Jánost a magashőmérsékletű elektrondiffrakciós és kvadrupólus tömegspektrométeres módszer kialakításában végzett munkájáért és Kolonits Ferencné rendkívül igényes és világszínvonalon is egyedülálló színvonalú kísérleti munkájáért. Diákjaim közül Molnár Judit és Réffy Balázs nevét említem meg. Ugyancsak hálával tartozom csoportunk többi tagjának, kutató és nem kutató kollégáimnak egyaránt, sokrétű segítségükért. Kiemelem azt is, hogy sok külföldi laboratóriummal van már hosszú ideje eredményes együttműködésünk. Kutatói pályám során végig a Magyar Tudományos Akadémia munkatársa voltam és hálásan köszönöm kutatásaink támogatását, csakúgy, mint az OTKA-nak és az Eötvös Loránd Tudományegyetemnek.

Irodalom

- 1 Hargittai, I.; Hargittai, M. (Eds.) *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction. Part A, The Electron Diffraction Technique*. VCH Publishers, New York, 1988.
- 2 Hargittai, I.; Hargittai, M.; Spiridonov, V.P.; Erokhin, E.V. *J. Mol. Struct.* **1971**, *8*, 31.
- 3 Hargittai, M.; Hargittai, I. *Koordinációs vegyületek gőzfázisú molekulageometriája. A kémia újabb eredményei*, Csákvári B. (Ed.), Vol. 23, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.
- 4 Hargittai, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233.
- 5 Hargittai, M. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *91*, 35.
- 6 Hargittai, M. „Metal Halides”. In: Hargittai, I.; Hargittai, M. (Eds.) *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, Part B: Structural Information for Selected Classes of Compounds*, VCH Publishers, New York, 1988.
- 7 Hargittai, I.; Tremmel, J.; Kolonits, M.; *Hung. Sci. Instrum.* **1980**, *50*, 31; Hargittai, I.; Bohatka, S.; Tremmel, J.; Berecz, I. *Hung. Sci. Instr.* **1980**, *50*, 51-56.
- 8 Hargittai, M.; Hargittai, I. *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *44*, 1057.
- 9 Hargittai, M.; Kolonits, M.; Knausz, D.; Hargittai, I. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8980.
- 10 Levy, J.B.; Hargittai, M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1950.
- 11 Levy, J.B.; Jancsó, G.; Hargittai, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10450.
- 12 Kolonits, M.; Réffy, B.; Jancsó, G.; Hargittai, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6778.
- 13 Meyer, V.; Meyer, C. *Ber.* **1879**, *12*, 1112.
- 14 Hargittai, M.; Schwerdtfeger, P.; Réffy, B.; Brown, R. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 327.
- 15 Hargittai, M.; Réffy, B.; Kolonits, M.; Marsden, C.J.; Heully, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9042.
- 16 Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. R. Soc., London, Ser. A* **1937**, *161*, 220.
- 17 Hargittai, M.; Hargittai, I. *Symmetry through the Eyes of a Chemist*, revised edition, Plenum Press, New York, 1995.
- 18 Saját eredményeink mellett az irodalomból vett adatok.
- 19 Schulz, A.; Hargittai, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3657.
- 20 Réffy, B.; Kolonits, M.; Schulz, A.; Klapötke, T.M.; Hargittai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2127.
- 21 Hargittai, M.; Schulz, A.; Réffy, B.; Kolonits, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1449.