

A kémia újabb eredményei

1974

Hargittai Magdolna · Hargittai István
Koordinációs vegyületek
Szfézisú molekulageometriája

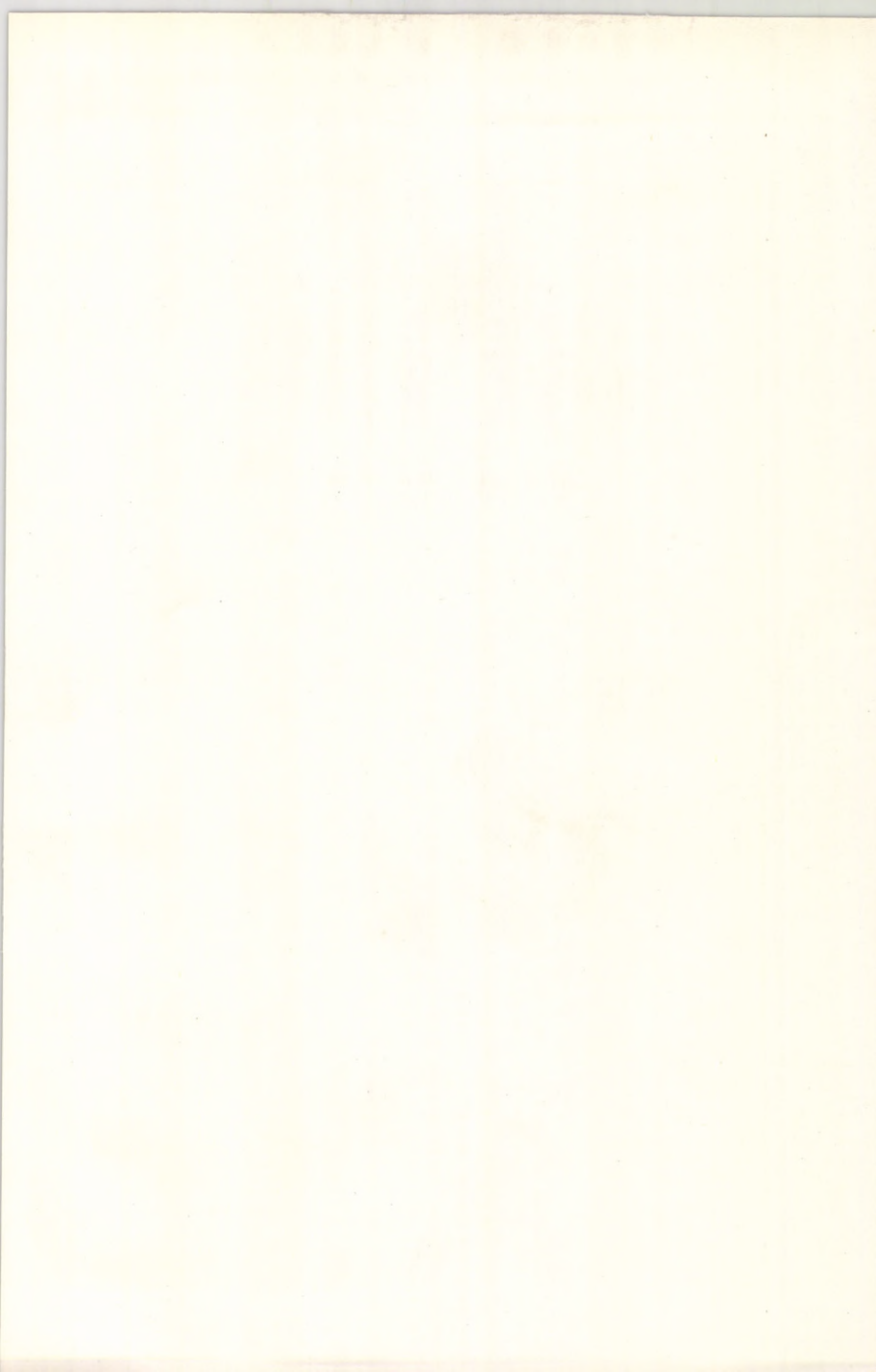
Kiadó · Budapest

A KÉMIA
ÚJABB EREDMÉNYEI

23. kötet

Hargittai Magdolna és Hargittai István *Koordinációs vegyületek gőzfázisú molekulageometriája* című monográfiája a nemzetközi irodalomban is első kísérlet e terület eredményeinek összefoglalására. A gőzfázisú adatok jelentőségét az emeli ki, hogy az izolált komplex molekula szerkezetére vonatkoznak. A tanulmány a rendelkezésre álló — elsősorban elektrondiffrakciós és mikrohullámú spektroszkópai — eredményeket a komplex kötés jellege szerint csoportosítva tárgyalja.







A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

23. kötet

Szerkeszti

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BRUCKNER GYŐZŐ, HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN,
TUDÓS FERENC, VAS KÁROLY



AKADÉMIAI KIADÓ • BUDAPEST

A KÉMIA
ÚJABB ÉREDMÉNYEI
23



AKADÉMIAI KIADÓ • BUDAPEST

ISBN 963 05 0465 0

© *Akadémiai Kiadó, Budapest 1974*

Printed in Hungary

KOORDINÁCIÓS VEGYÜLETEK GŐZFÁZISÚ MOLEKULAGEOMETRIÁJA

HARGITTAI MAGDOLNA

HARGITTAI ISTVÁN

a kémiai tudományok kandidátusa

TARTALOM

Bevezetés	9
Általános rész	10
Koordinációs vegyületek	10
Gőzfázisú adatok	11
A molekulageometria meghatározása fizikai módsze- rekkel	15
A molekulageometria reprezentációi	31
Addíciós vegyületek	37
A monomerek szerkezete	38
Bór-nitrogén komplexek	48
Bór-foszfor komplexek	55
Alumínium-nitrogén komplexek	66
Elektronhiányos molekulák	75
Boránok	77
Karboránok	90
Fém-borohidridek	103
Fém-alkilek	114
Halogénhidas komplexek	118
Dimerek	119
Trimerek	129
Tetramerek	131
Vegyes halogenidek	135
Oxisavak sói	145
Alkáli metaborátok	146

Nitrátok	150
MeXO_4 és Me_2XO_4 típusú vegyületek	154
Polimer oxidok	169
Nitrogén-oxidok	169
A_4O_6 -vegyületek ($\text{A} = \text{P}, \text{PO}, \text{As}, \text{Sb}$)	174
A krómcsoport oxidjai	178
Tetramer szelén-trioxid	184
$[(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3]_3$	185
Hidrogénkötéses komplexek	188
Szerves savak dimerjei	188
Bimolekulák	192
Polimer hidrogén-fluorid	194
Ammónium-klorid	197
Az átmenetifémek komplexei	198
Karbonilok	200
Tiszta egymagvú karbonilok	200
Helyettesített karbonilok és PF_3 -komplexek	206
Fém-karbonilok olefin- és allilszármazékai	216
Kétmagvú karbonilok	225
Metallocének (ciklopentadienilkomplexek)	228
Irodalom	255

BEVEZETÉS

A megújult modern szervetlen kémia jórészt koordinációs kémia. Különböző vonatkozásainak feldolgozása megtalálható az utóbbi évek magyar szakirodalmában [1—8]. A jelen összefoglaló tárgya egy viszonylag szűk terület, a koordinációs vegyületek gőzfázisú molekula-geometriája. Régi felismerés, hogy a molekulaszervezet és a kémiai kötés természete között szoros összefüggés van. A koordinációs kötések tanulmányozása szempontjából pedig különleges jelentősége van a gőzfázisú vizsgálatok eredményeinek. Ez az a fázis ugyanis, ahol a megvalósuló szerkezet kizárólag az intramolekuláris erők függvénye. A gőzfázisú és a kondenzált fázisú szerkezetek között jelentős eltérések lehetnek.

Dolgozatunkban a molekulaszervezetnek egyféle jellemzésével, a geometriai méretekkel foglalkozunk, esetenként utalva csupán más, például elektronszerkezeti vonatkozásokra. Figyelmet fordítottunk a molekula-geometriával kapcsolatos értelmezésbeli problémákra is, különös tekintettel arra, hogy a különböző fizikai módszerek által szolgáltatott geometriai paraméteradatok az intramolekuláris mozgások hatása miatt némileg eltérő jelentésűek. Ez a kérdés a korszerű szerkezetkutatásban egyre nagyobb figyelmet kap (lásd pl. [9]).

A tárgyalásra — bizonyos mértékig önkényesen — kiválasztott vegyületosztályokban elsősorban az elektrondiffrakciós és mikrohullámú spektroszkópiai molekulageometria-vizsgálatok eredményeit foglaltuk össze az 1973 nyaráig terjedő időszakra.

ÁLTALÁNOS RÉSZ

KOORDINÁCIÓS VEGYÜLETEK

Az irodalomban különböző definíciók találhatók a koordinációs vegyületekre (lásd pl. [10, 11]). Az egyik legáltalánosabb meghatározás szerint a koordinációs vegyület molekulája centrális atomból és ligandumokból áll. Ennek szűkített változata szerint a komplexet alkotó centrális atom és a ligandumok külön is létezhetnek kémiaiilag nem különleges körülmények között is. Az előbbi definíció gyakorlatilag minden vegyületre érvényes, míg az utóbbi olyanokat is kizárhat, amelyeket tipikusan koordinációs vegyületnek szokás tekinteni.

Lényegében az előbbi meghatározások módosulata az is, amely szerint a központi atomból és a ligandumokból álló koordinációs molekulában a központi atom még nem érte el a maximális koordinációs számot, vagy amely szerint a központi atomhoz annak klasszikus vegyértékét meghaladó számban kapcsolódnak ligandumok. Koordinációsnak tekintjük az olyan molekulákat is, amelyek két vagy több molekula asszociátumaként jönnek létre. Itt nehézséget jelenthetne a határvonal megvonása a polimerek felé, de ne feledjük, gőzfázisú vizsgálatokról lévén szó, ez a probléma elhanyagolható.

Tárgyalásunk során sok gyakorlati fennakadást nem okoz egy általánosan elfogadott pontos definíció hiánya, mivel a gőzfázisú vizsgálatok száma — legalábbis eddig — viszonylag nem nagy, és az irodalom az összefoglalónkba felvett vegyületosztályokat, meglehetősen egységesen, a koordinációs vegyületek közé sorolja.

Vannak közöttük olyan vegyületek is, amelyekről éppen a gőzfázisú szerkezetfelderítés nyomán derült ki, hogy a koordinációs molekulák körébe tartoznak. Tisztában vagyunk persze azzal, hogy a vegyületosztályok kiválasztásában sok eltérő vélemény lehetséges, főleg a határeseteket illetően. Az egyes vegyületosztályokon belül már egyértelműbb az odatartozás kérdésének eldöntése, hiszen a csoportosítás az egyes komplex kötések jellege szerint történik. Reméljük, hogy a kiválasztásra és osztályozásra vonatkozó véleménykülönbségeken túllépve, sikerül a koordinációs vegyületek gőzfázisú molekula-geometriájának felderítésére irányuló vizsgálatokról egy valóban jellemző összképet kialakítanunk.

GŐZFÁZISÚ ADATOK

A gőzfázisú molekulaszerkezeti adatoknak azért van különleges jelentőségük, mert ebben a fázisban a molekulák olyan távol vannak egymástól, hogy kölcsönhatásuk a szerkezetet nem befolyásolja. A koordinációs vegyületek kémiájában a legtöbb vizsgálatot oldatban végzik. Általában azonban kondenzált fázisban az intramolekuláris erőkön kívül más kölcsönhatások — oldatban többek között az oldószer molekulái, kristályrácsban a szomszédos molekulák stb. — is szerepet játszanak a molekulageometria kialakításában. Gőzfázisú és kristályos fázisú vizsgálatok ugyanazon vegyület esetében is jelentős eltéréseket állapítottak meg.

A kondenzált fázisban jelentkező kölcsönhatások jelentősége annál nagyobb, minél gyengébb kölcsönhatások játszanak szerepet a molekulageometria kialakításában. Ismeretes, hogy a kötéshossz megváltozásához rendszerint nagyobb energia szükséges, mint a kötészög deformálásához. Belső forgás, intramolekuláris hidrogénhidak vagy éppen koordinációs jellegű kapcsó-

latok esetén várhatjuk a legnagyobb valószínűséggel a kondenzált fázisbeli és gőzfázisbeli molekulageometria eltérését. Mivel pedig a koordinációs vegyületek legtöbb osztályában a kialakított kötéselméletek lényegében *gőzállapotra* vonatkoznak [12], a gőzfázisú adatokra megkülönböztetett figyelmet kell fordítani [13].

A gőzfázisú és kondenzált fázisú molekulaszervezet eltérése különböző jellegű lehet. Egyes sók esetében (például nátrium-klorid) két teljesen különböző típusú szerkezet valósul meg. Jellegzetes eltérés lehet a molekula konfigurációjában, szimmetriájában. Erre példa az alábbi összeállítás a B_2X_4 -molekulákra meghatározott molekulageometriáról. Mint ismeretes, a D_{2h} szimmetriájú B_2X_4 -molekula síkbeli felépítésű, míg a D_{2d} szimmetria esetében a két BX_2 -csoport által meghatározott sík egymásra merőleges.

	gáz	folyadék	kristály
B_2F_4	D_{2d}^a	D_{2d}^b	D_{2h}^c
B_2Cl_4	D_{2d}^d	D_{2d}^e	D_{2h}^f
B_2Br_4	$[D_{2d}]^g$	D_{2d}^h	D_{2d}^h

^a rezgési spektroszkópia [14];

^b rezgési spektroszkópia [15, 16];

^c rezgési spektroszkópia [15] és röntgendiffrakció [17];

^d elektrondiffrakció [18];

^e rezgési spektroszkópia [19];

^f röntgendiffrakció [20];

^g a többi adat alapján becsülve;

^h rezgési spektroszkópia [21].

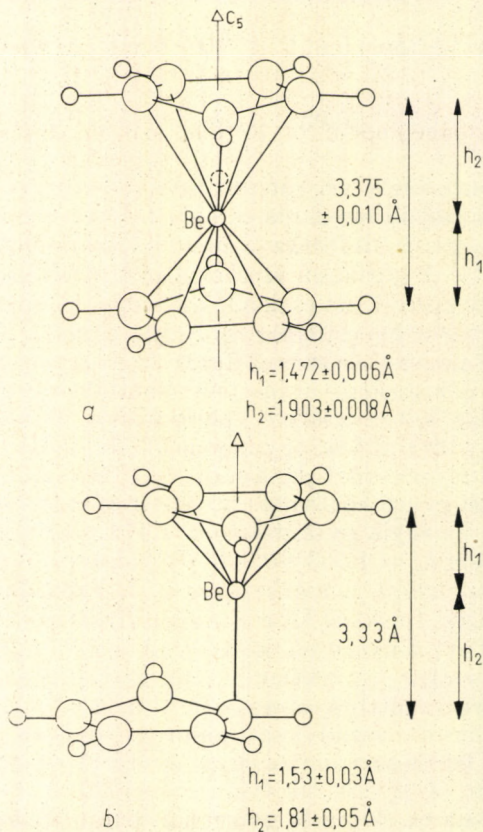
A kötéstavolságok és kötésszögek mind a gőzfázisra, mind pedig a kristályos fázisra csak a B_2Cl_4 esetében

ismertek, ezek között az eltérés nem szignifikáns, de a meghatározási bizonytalanságok viszonylag nagyok:

	$r(\text{B}-\text{Cl}), \text{ \AA}$	$r(\text{B}-\text{B}), \text{ \AA}$	$\angle \text{Cl}-\text{B}-\text{Cl}$
gáz [18]	$1,750 \pm 0,011$	$1,702 \pm 0,069$	$118,65 \pm 0,66^\circ$
kristály			
[20]	$1,73 \pm 0,02$	$1,75 \pm 0,05$	$120,5 \pm 1,3^\circ$

A koordinációs vegyületek köréből érdekes példa a gőzfázisú szabad molekula és a kristályrácsbeli molekula geometriájának eltérésére a bisz(ciklopentadienil)-berillium esete. A gőzfázisú szerkezettel később még részletesen foglalkozunk, itt csak a két fázisban jelentkező szerkezeti eltérést hangsúlyozzuk. ALMENNINGEN, BASTIANSEN és HAALAND elektrondiffrakciós eredményei szerint [22, 23] gőzfázisban a bisz(ciklopentadienil)-berillium-molekulát két szabályos, párhuzamos és egymáshoz képest nyitott állású, egymástól $3,375 \pm 0,010 \text{ \AA}$ távolságra elhelyezkedő C_5H_5 -gyűrű építi fel. A berillium-atom a két gyűrű közös ötös szimmetriatengelyén helyezkedik el, az egyik gyűrűtől $h_1 = 1,472 \pm 0,006 \text{ \AA}$, a másiktól pedig $h_2 = 1,903 \pm 0,008 \text{ \AA}$ távolságra. A molekula C_{5v} szimmetriájú, a szerkezetet az 1. ábra illusztrálja. WONG, LEE, CHAO és LEE röntgendiffrakciós vizsgálata szerint [24] lényegesen különbözik ettől a kristályos fázisbeli molekulaszervezet. A két, lényegében párhuzamos gyűrű közötti távolság $3,33 \text{ \AA}$, de a két C_5H_5 -gyűrű ún. elcsúszott szendvicset alkot, a csúszás mértéke $1,2 \text{ \AA}$. A berilliumatom az egyik gyűrű ötös szimmetriatengelyén, a gyűrű síkjától $1,53 \pm 0,03 \text{ \AA}$ távolságra helyezkedik el. A másik gyűrű síkjától a berilliumatom távolsága $1,81 \pm 0,05 \text{ \AA}$, amint azt az 1. ábra mutatja. A gőzfázisú szerkezetben a Be-atom az ötös szimmetriatengely mentén két helyzet között oszcillál. A kristály-

ban (és a hőmérséklet csökkenésével) ez a mozgás lelassul. A Be-atom és a távolabbi C_5H_5 -gyűrű közötti kötés igen gyenge, és a gyűrű elcsúszása intermolekuláris erők



1. ábra. A bisz(ciklopentadienil)-berillium (a) gőzfázisban [22, 23] és (b) kristályos fázisban [24] meghatározott molekula-konfigurációja

hatásával magyarázható. A kristályban megállapított szerkezet a gőzfázisú kísérleti adatokkal nem egyeztethető össze [24, 25].

A MOLEKULAGEOMETRIA MEGHATÁROZÁSA FIZIKAI MÓDSZEREKKEL

Molekulageometriáról kétféle szinten beszélhetünk. Az egyik a molekulát felépítő atomok kapcsolódási rendjére, a molekula alakjára és szimmetriájára vonatkozik. Mindez igen fontos a kémiai és a fizikai tulajdonságok, valamint az elektronszerkezet értelmezése szempontjából. A másik szint a molekulageometria kvantitatívabb jellemzése a molekulát felépítő atomok kölcsönös térbeli helyzetének megadásával vagy — szemléletesebben — a kötéstávolságok, kötésszögek és a belső elfordulási szögek segítségével. Általában is igaz (de a koordinációs vegyületek esetében még fokozottabban így van), hogy a molekulageometria mindkét szinten történő ismerete fontos. A molekula alakjának és szimmetriájának megállapítása a koordinációs vegyületek esetében éppen a koordinációs kötés különlegessége folytán gyakran összetett feladat. Részletes tárgyalásunkban elsősorban a molekulageometria jellemzésének második szintjével foglalkozunk, az elsőt csak ennek kiegészítéseként érintjük. A kötéstávolságok és a kötésszögek változásainak figyelemmel kísérése egy-egy vegyület-sorban az egyik leghatékonyabb mód arra, hogy a kémiai kötés természetét tanulmányozzuk.

A kötéshosszak és a kötésszögek kis eltéréseinek értelmezésénél azonban gondosan kell eljárni, figyelembe véve a szóban forgó geometriai paraméterek fizikai tartalmát. A molekulageometriának ugyanis különféle reprezentációi lehetségesek. Ezek bemutatása előtt azonban áttekintjük a molekulageometria meghatáro-

zására szolgáló fizikai módszereket. A következő összeállítás megjelöli, hogy melyik módszer alkalmas a molekula alakjának és szimmetriájának a felderítésére, és melyik a geometriai paraméterek — kötéstávolságok, kötésszögek és forgási szögek — meghatározására is:

Módszer	A molekula alakjának és szimmetriájának megállapítása	Geometriai paraméterek meghatározása
mikrohullámú spektroszkópia	+	+
forgási Raman-spektroszkópia	+	+
rezgési infravörös és Raman-spektroszkópia	+	—
elektron-diffrakció	+	+
röntgen-diffrakció	+	+
neutron-diffrakció	+	+
dipólusmomentum mérése	+	—
mágneses tulajdonságok vizsgálata	+	—
mágneses rezonancia	+	—
tömegspektrometria	+	—

Ezen a helyen csak a gőzfázisú molekulageometria-meghatározás két alapvető módszerét, az elektron-diffrakciót és a mikrohullámú spektroszkópiát érintjük. A kristályos fázisú molekulageometria-meghatározásra egyébként legerőteljesebben alkalmazott röntgen-diffrakciós, valamint a neutron-diffrakciós módszerrel kapcsolatban csak a meghatározott atomtávolság-paraméterek fizikai tartalmáról ejtünk szót. A többi módszer vonatkozásában a rezgési spektroszkópia és a dipólusmomentum-mérés egy-egy specifikus kérdésére szorítkozunk.

A kristályos fázisú röntgendiffrakciós eredményeknek a gőzfázisú eredményekkel történő összehasonlításánál nemcsak a fázisbeli különbséget kell szem előtt tartani. Fontos forrása a meghatározott szerkezeti paraméterek különbözőségének az anyag és a sugárzás kölcsönhatási mechanizmusának eltérése. Így az egyformán kristályos fázisú vizsgálatra alkalmazott röntgen- és neutron-diffrakcióval kapott eredmények is gyakran a hibahatárokat meghaladó módon eltérnek. Míg a röntgendiffrakcióval a mozgásra átlagolt elektronsűrűség-eloszlást határozzuk meg, addig a neutrontdiffrakció a mozgásra átlagolt mageloszlási sűrűséget szolgáltatja. A harmadik diffrakciós technika, az elektrondiffrakció az atomon és molekulán belüli töltéssűrűség-eloszlás meghatározására alkalmas, így elsősorban az atommagok helyzetére ad felvilágosítást. Az eltérések illusztrálására bemutattunk egy jellegzetes példát. Már a korai elektron- [26] és röntgendiffrakciós [27] vizsgálat lényegesen eltérő B—H kötéstávolságokat állapított meg a diborán-molekulában. A röntgendiffrakciós $r(\text{B—H})$ -értékek (mind a hidas, mind pedig a terminális) mintegy 0,1 Å-mel voltak kisebbek, mint az elektrondiffrakciós paraméterek. Egyébként a korszerű röntgendiffrakciós vizsgálatokkal is rendszerint lényegesen rövidebb B—H, C—H vagy N—H [28] kötést határoznak meg, mint a többi módszerrel. A diborán esetében például a röntgendiffrakciós kötéstávolságok és kötésszögek a következők [29]:

$$r(\text{B—B}) = 1,76_2 \pm 0,01 \text{ Å}$$

$$r(\text{B—H}_h) = \begin{matrix} 1,24 \\ 1,25 \end{matrix} \pm 0,02 \text{ Å}$$

$$r(\text{B—H}_t) = \begin{matrix} 1,09 \\ 1,06 \end{matrix} \pm 0,02 \text{ Å}$$

$$\angle \text{H}_t\text{—B—H}_t = 121,6 \pm 1^\circ,$$

ahol H_t a terminális, H_h pedig a hidas hidrogénatomot jelöli. Ezekhez összehasonlításként a 14. táblázat elektron-diffrakciós adatai szolgálnak. JONES és LIPSCOMB [30] mutatott rá, hogy az eltérés oka a röntgendiffrakciós adatok interpretálásában használt gömbszimmetrikus atommodell elégtelenségében van. A B—H atompár esetében a kötésnek megfelelő elektronsűrűség-eloszlás az atomok, elsősorban a hidrogénatom körül aszimmetrikussá teszi az elektronsűrűséget.

Az *elektrondiffrakciós módszer* (lásd pl. [31—35]) azon alapszik, hogy az elektronhullámokat a molekula töltéseloszlásának megfelelő elektromos tér elhajlítja. A létrejövő interferenciakép a geometriától függ. Az atomtávolságok (r_{ij}) és a hozzájuk tartozó közepes rezgési amplitúdók (l_{ij}) kapcsolata az elektronszórási intenzitás szerkezetfüggő, ún. molekuláris intenzitásával a következő (N -atomos molekulára):

$$M(s) = \text{konst} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N g_{ij}(s) \exp\left(-\frac{1}{2} l_{ij}^2 s^2\right) \cdot \\ \cdot \sin [s(r_{ij} - \kappa s^2)]/r_{ij}.$$

A $g_{ij}(s)$ elektronszórási függvények az elektronszórás elmélete alapján számíthatók, a szerkezetanalízisben ezeket ismertnek tekintjük. Az elektrondiffrakciós vizsgálat tehát a szinuszfüggvények összegét alkotó komponensek frekvenciájának és csillapodásának meghatározására egyszerűsödik. A frekvenciát módosító tényezőben szereplő κ aszimmetriaparaméter a rezgések anharmonicitásával kapcsolatos. A szinuszfüggvény és a csillapító tényező szögváltozója $s = (4\pi/\lambda) \sin \vartheta/2$, ahol λ az elektronhullámhossz és ϑ a szórési szög.

Az elektrondiffrakciós kísérletben a gözsugár és az elektronsugár találkozása nyomán kapott interferencia-

képet rendszerint lefényképezik. A korai vizsgálatokban az interferenciakép maximumainak és minimumainak helyzetét, valamint relatív intenzitását vizuálisan becsülték („vizuális technika”). Ma már a széles szórásszög-intervallumban fellépő nagy intenzitásbeli különbségeket a fotolemeznek ún. forgószektorral történő részleges letakarásával kompenzálják. Az így kapott felvételek intenzitáseloszlása mikrofotométerrel kvantitatíve meghatározható. Ezért nevezik ezt a metodikát szektor-mikrofotométeres technikának, de a név ma már tágabb értelmű, tulajdonképpen az elektrondiffrakciós módszer korszerű változatát jelenti.

A szerkezetanalízis első lépéseként, ha más forrásokból nem ismert, a molekula hozzávetőleges modelljének megállapítása a cél. Ebben igen hasznos a molekuláris intenzitás Fourier-transzformáltja, a radiális eloszlás:

$$f(r) = \text{konst} \int_0^{s_{\max}} s M(s) \exp(-as^2) \sin sr \, ds,$$

amely az egyes atomtávolságoknak megfelelő Gauss-szerű maximumokból áll, és az atomtávolságok $P(r)$ valószínűségi sűrűségfüggvényével kapcsolatos. $f(r) = P(r)/r$ és $P(r)dr$ annak a valószínűsége, hogy adott atompár esetén az atomtávolság r és $r + dr$ közé esik. Az $s_{\max}$ -érték a mért adatok felső határa, és az $\exp(-as^2)$ tényezőben a értékét úgy választjuk meg, hogy az integrandus $s_{\max}$ -nál konvergáljon.

A szerkezeti paraméterek finomítása különböző modellekre számított molekuláris intenzitás és radiális eloszlásoknak a megfelelő kísérleti eloszlásokkal való összehasonlításával történik, manapság főleg a legkisebb négyzetes technika segítségével, amely a „legjobb” paraméterértékek mellett azok szórását és a paraméterek közötti korrelációs koefficienseket is megadja.

Az elektrondiffrakcióval közvetlenül meghatározott atomtávolságokat r_a -paramétereknek,* az ezekkel jellemzett geometriát r_a -szerkezetnek nevezik. Az r_a -paraméter egy effektív atomtávolság-érték, amely megfelel az $f(r)$ függvény súlypontja helyzetének. Az $f(r)$ függvény maximumának helyzete jelenti az ún. r_m atomtávolságot.

A *mikrohullámi spektroszkópia* [36—39] a tiszta forgási spektrum alapján határozza meg a molekulageometriát. Az abszorbeált energia hatására a molekula az egyik kvantált forgási energiaszintről egy másikra kerül, miközben rezgési állapota nem változik meg. A forgási átmenetek frekvenciájából a forgási állandók, azokból pedig a molekula fő tehetetlenségi nyomatékai, és így geometriai paraméterei határozhatók meg. A legegyszerűbb molekulák esetében lehetőség van a forgási állandók egyensúlyi értékének előállítására, amelyből az egyensúlyi molekulageometriát (r_e -szerkezet) kapjuk meg.

Általában azonban a forgási állandókból csak a nem pontosan meghatározott fizikai tartalmú ún. „effektív” paramétereket, r_0 atomtávolságokat lehet előállítani. Az r_0 -szerkezetet úgy kapjuk meg, hogy a kötéstávolságokat és kötésszögeket addig illesztjük, amíg az általuk meghatározott tehetetlenségi nyomatékok a legjobban meg nem közelítik a rezgési alapállapothoz tartozó, kísérletileg meghatározott értékeket ($I = \hbar/8\pi^2 B$, ahol I a tehetetlenségi nyomaték és B a forgási állandó).

Adott izotóppösszetételű molekulaminta (maximálisan) három forgási állandót — három független mérési adatot — szolgáltathat. A molekulageometriát ennél rendszerint nagyobb számú független paraméter határozza

* Szokásos r_a -nak nevezni a molekuláris intenzitás alapján és $r_g(1)$ -nek a vele azonos jelentésű, de a radiális eloszlás alapján meghatározott atomtávolság paramétert.

meg. Ilyenkor vagy más módszerektől származó információit is felhasználunk a szerkezetmeghatározáshoz, vagy izotóphelyettesítéssel minták forgási spektrumának felvételével nyerünk további adatokat. Az egyensúlyi szerkezetre vonatkoztatva, izotóphelyettesítés alkalmazásával csak az atomi tömegek változnak meg, az atomtávolságok nem. Valójában azonban a zéruspontrezgések hatására a rezgési alapállapothoz tartozó szerkezet eltér az egyensúlyi szerkezettől, és ez a hatás a rezgőmozgás tömegfüggése miatt az izotóphelyettesítéses molekulában kissé eltérő módon jelentkezik. Így a meghatározott r_0 -szerkezet függ attól, hogy éppen milyen izotóphelyettesítést végeztünk. Ezt a problémát szemléletesen mutatja az az eset, amikor a minimálisan szükségesnél nagyobb számú izotóphelyettesítéses minta vizsgálatára van lehetőség. Az r_0 geometriai paraméterek értéke egyes esetekben, különösen jelentékeny intramolekuláris mozgás esetén, néhány század Å-mel is különbözhet a pontosabb fizikai tartalmú atomtávolságértékektől, például az r_e atomtávolság-paraméterektől.

Az egyensúlyi szerkezetnek igen jó közelítése az ún. r_s helyettesítéses szerkezet. Ennek előállításához először meghatározzuk a szülőmolekula A_0 , B_0 és C_0 forgási állandóját, majd egyetlen atomra izotóphelyettesítést végzünk, és az így kapott molekula A'_0 , B'_0 és C'_0 forgási állandóját is meghatározzuk. A szülőmolekula főtengelyrendszerében az $A'_0 - A_0$, $B'_0 - B_0$ és $C'_0 - C_0$ különbségből kiszámítjuk a helyettesített atom koordinátáit. Ezeket nevezik helyettesítéses koordinátáknak. Ezt a műveletet azután minden egyes atomra elvégezzük. Így jutunk az r_s -szerkezethez. Ha csak egyetlen atomra nem sikerül a helyettesítéses koordinátákat előállítani, akkor a $\sum_i m_i a_i$ stb. összefüggések kiegészítő alkalmazásával még lényegében az r_s -szerkezethez juthatunk. Abban

az esetben azonban, amikor már két atom helyettesítéses koordinátái hiányoznak, és a $\sum_i m_i a_i$ típusú összefüggéseken kívül a $\sum_i m_i(a_i^2 + b_i^2) = I_c$ összefüggéseket is alkalmazzuk a geometria meghatározására, már csak r_0 -szerkezetről beszélhetünk.

Megemlítjük még az elektrondiffrakció és a mikrohullámú spektroszkópia alkalmazásának néhány fontos korlátját és a szerkezetmeghatározások lényegesebb hibaforrásait. Mindkét módszer alkalmazásának előfeltétele, hogy az anyag molekuláit gőzfázisba vihessük. Az elektrondiffrakcióhoz néhány Torr, a mikrohullámú spektroszkópiához néhány század Torr gőznyomásra van szükség. A kis illékonyágú anyagok vizsgálatával kapcsolatos nehézségekre még visszatérünk. Mikrohullámú spektroszkópiával csak olyan molekulák tanulmányozhatók, amelyeknek van permanens elektromos dipólusmomentumuk. Az elektrondiffrakciónál ilyen jellegű korlátozás nincs, sőt a nagyobb szimmetriájú molekulák szerkezetfelderítése egyszerűbb. Mindkét módszer alkalmazását korlátozza, hogy nagyobb, összetettebb molekulák radiális eloszlása, illetve forgási spektruma olyan bonyolulttá válik, hogy a hozzárendelést nem lehet megbízhatóan elvégezni. Ebből a szempontból érdekes megjegyezni, hogy az elektrondiffrakciós módszer alkalmazásánál sokkal nagyobb annak a lehetősége, hogy bizonyos paraméterek pontos meghatározása mellett sok esetben többféle modellel is reprodukálhatjuk a kísérleti adatokat. Mikrohullámú spektroszkópiával igaz ugyan, hogy csak kisebb molekulák vizsgálhatók, de szinte teljes bizonyossággal megállapítható a helyes molekulamodell, mivel a forgási spektrum rendkívül érzékeny a geometriára és az atomi tömegekre. A geometria módosítása, vagy akár két atom felcserélése az eredetitől teljesen eltérő forgási spektrumot eredményez.

Mindkét módszer esetében a kísérleti hiba viszonylag könnyen becsülhető, annál nehezebb viszont a meghatározások teljes bizonytalanságának reális értékelése. A szerkezetanalízisnek a kísérletileg közvetlenül mért mennyiségektől a geometriai paraméterekig vezető útja bonyolult, és a különféle hibák hatásának terjedése is meglehetősen komplex ebben a folyamatban. A kísérleti, kiértékelési és számítási technika fejlődésével egyre több hibaforrás hatását veszik figyelembe. Ezért különösen fontos, hogy a különböző időkből és iskolákból származó adatok összehasonlításánál különös gondot fordítsunk a közölt bizonytalanságok, hibahatárok tartalmára.

Az elektrondiffrakciós kísérleti skálahiba alapvetően az elektronsugár hullámhossza, valamint a fúvóka és fotolemez közötti távolság meghatározásának hibájából származik. Ez a skálahiba a molekula méretének megállapításában, az atomtávolságok megadásában okoz bizonytalanságot. A kísérleti skálahiba rendszerint nem elhanyagolható része a teljes hibának, viszont spektroszkópiai standardok alkalmazásával korrigálható. Az alkalmazott elektronszórási függvényekkel, a kísérletben pedig a fényképezési eljárással kapcsolatos hibák inkább a közepes rezgési amplitúdók meghatározását befolyásolják.

A mikrohullámú spektroszkópiában a forgási átmenetek frekvenciáinak és ennek megfelelően a forgási állandóknak, illetve tehetetlenségi nyomatékoknak a meghatározása rendszerint jóval nagyobb pontossággal történik, mint a szerkezeti paraméterek meghatározásában végül kialakuló bizonytalanságok. A frekvenciák mérésének hibája (néhány legegyszerűbb molekulától eltekintve) elhanyagolható az intramolekuláris mozgás által okozott bizonytalanság mellett.

További fontos és nehezen kezelhető hibaforrást jelentenek mindkét technikában a szerkezetanalízis

során tett különféle elhanyagolások és feltételezések. Adott vizsgálat eredményeinek felhasználásánál gyakran szükség van ezek kritikai áttekintésére.

Még egy ilyen rövid összefoglalásban is helyénvaló megemlíteni a szennyezések hatásának kérdését. Az elektrondiffrakciós vizsgálatban a szennyező molekulák annál inkább zavarnak, minél nagyobb az elektronszóró képességük, és minél közelebb vannak a bennük előforduló atomtávolságok a vizsgálatra kiválasztott molekula atomtávolságaihoz. Ha viszont a kétféle molekulához tartozó atomtávolságok jól szeparálhatók a radiális eloszláson, akkor akár két szerkezetfelderítést is elvégezhetünk egyetlen kísérletsorozat felhasználásával. Ha a kétféle molekulához tartozó atomtávolságok egymáshoz közel vannak, ez nyilván csökkenti a geometriai paraméterek meghatározási pontosságát. A mikrohullámú spektrum a szennyező molekulák jelenléte következtében bonyolultabbá válik, nehezebb a hozzárendelést elvégezni. Ha viszont ez sikerül, akkor a szennyezés gyakorlatilag már nem befolyásolja a meghatározási pontosságát.

A *kis illékonyságú vegyületek* vizsgálatával kapcsolatban indokolt külön is néhány megjegyzést tenni. Sok ilyen egyszerű szerves vegyület párolgási termékében ugyanis nagyszámú olyan minta található, amely a legkülönbözőbb definíciók szerint is koordinációs vegyület. Ezen a területen BREWER munkásságát tekintik úttörő jelentőségűnek. Az első ilyen munka a réz(I)-klorid vizsgálata volt; ennek gőzei Cu_3Cl_3 -molekulákat tartalmaztak [40].

A szerves vegyületek magas hőmérsékletű vizsgálatában, a minták azonosításában, stabilitásuk megállapításában, az atomok kapcsolódási rendjének meghatározásában, a molekulaalakra vonatkozó egyes hipotézisek kipróbálásában egyre növekvő szerepe van a tömegspektrometriának [41, 42], és várható [43], hogy ezen

a területen is hasonló helyet foglal majd el, mint a szerves kémiai szerkezetkutatásban (lásd pl. [44]).

A magas hőmérsékletű minták esetében a mikrohullámú spektroszkópiát eddig csak kétatomos és néhány legegyszerűbb több atomos molekula vizsgálatára alkalmazták [45—47]. A magas hőmérsékletű, különleges követelményeket kielégítő abszorpciós cella építése mellett a spektrumok kiértékelése is fokozott feladatot jelent. Magas hőmérsékleten ugyanis nagyszámú molekula kerül gerjesztett rezgési állapotba, és az ezeknek megfelelő forgási spektrumok mind megjelennek. Ugyanakkor csökken a rezgési alapállapothoz tartozó átmenetek intenzitása.

Magas hőmérsékletű elektrondiffrakciós vizsgálatokat elsősorban a Moszkvai Állami Egyetemen [48—51], a SzUTA Magashőmérsékletek Intézetében [52], továbbá néhány más kutatóhelyen [53—56] végeznek. A különleges követelményeknek megfelelő elpárologtató berendezések építése mellett a szerkezetanalízisben nehézséget okoz, hogy a magas hőmérséklethez tartozó nagy rezgési amplitúdók miatt, különösen a kisebb elektronszórási képességű atompárok esetében, a molekuláris intenzitás már viszonylag kis szórásszögeknél elhal. Ezt a jelenséget nevezik (különösen az orosz nyelvű irodalomban) „kimosási effektus”-nak [57]. További problémát okozhat az eredmények értelmezésében, hogy a magas hőmérsékletű kísérleti körülmények között már nagyszámú molekula van gerjesztett rezgési szinteken. A magas hőmérsékletű elektrondiffrakcióval meghatározott szerkezeti paraméterek pontossága rendszerint alatta marad a közönséges körülmények között elérhetőnek.

A molekulaalak és -szimmetria meghatározására szolgáló módszerek közül a magas hőmérsékletű vizsgálatokkal kapcsolatban kettőt külön is megemlítünk. Ezeknek azért van különleges jelentőségük, mert a magas

hőmérsékletű molekulageometria-meghatározás esetében még a szokásosnál is nagyobb szükség van a más módszerek alkalmazásával nyert kiegészítő adatokra. Az egyik ilyen információ a molekula permanens elektromos dipólusmomentuma. Ezt a kis illékonyságú vegyületek esetében sikeresen határozzák meg a *molekulanyaláb elektromos eltérítésével* [58—60]. Az inhomogén elektromos térben csak a poláris molekulák térülnek el. A detektálásra legalkalmasabb tömegspektrométert alkalmazni, mivel a gőzben jelenlevő minták összetételének ismerete nem nyilvánvaló. A kísérleti berendezés a következő három egységből épül fel:

- kemence a molekulanyaláb előállítására,
- kvadrupólusos elektromos tér a molekulanyaláb eltérítésére,
- detektáló egység (tömegspektrométer).

BÜCHLER, STAUFFER és KLEMPERER néhány vizsgálati eredményét az 1. táblázat foglalja össze.

Magas hőmérsékletű minták rezgési spektroszkópiai vizsgálatánál a kísérleti nehézségek elsősorban zavaró reakciók miatt támadnak, a kiértékelést pedig az akadályozza, hogy a gerjesztett rezgési állapotú molekulák jelenléte túl bonyolulttá teszi a spektrumot. A *mátrixizolációs technika* spektroszkópiai alkalmazása [61, 62] azt jelenti, hogy a vizsgálandó anyag molekulanyalábját egy nemesgázárammal együtt néhány K hőmérsékletre hűtött, optikailag áteresztő ablakra kondenzáltatják. A nemesgáz alkotja a mátrixot, amelyben a vizsgálandó anyag molekulái egymástól távol, lényegében mint szabad molekulák találhatók. Mátrixizolációs vizsgálatokban különös gonddal kell tanulmányozni azt a lehetőséget, hogy a közömbös gáz és a vendégmolekulák között kölcsönhatás léphet fel, illetve ez hogyan befolyásolja a spektrumot (lásd pl. [63]). A 2. ábra bemutatta a kobalt(II)-klorid különböző mátrixokban felvett infravörös spektrumának egy részletét. A frekvencia-

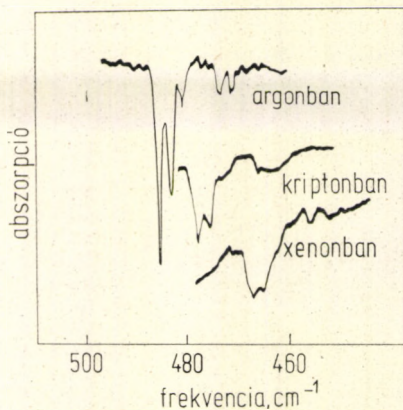
1. táblázat

Molekulanyaláb elektromos eltérítésével végzett
szerkezetvizsgálatok eredményeiből

Poláris	Nempoláris	Hivatkozás
LiF	Li_2F_2 (síkbeli)	[60]
LiCl	Li_2Cl_2 (síkbeli)	[60]
LiBr	Li_2Br_2 (síkbeli)	[60]
LiI	Li_2I_2 (síkbeli)	[60]
LiO	Li_2O (lineáris)	[60]
	BeF_2 (lineáris)	[60]
	BeCl_2 (lineáris)	[60]
MgF	MgF_2 (lineáris)	[60]
CaF_2 (V alakú)		[59]
BaF_2 (V alakú)		[58]
BaI		[58]
BaI_2 (V alakú)		[58]
	ZnF_2 (lineáris)	[60]
	ZnCl_2 (lineáris)	[60]
	CdF_2 (lineáris)	[60]
	HgF_2 (lineáris)	[60]
	HgCl_2 (lineáris)	[60]
	HgI_2 (lineáris)	[60]
PbCl_2 (V alakú)		[60]
PbI		[60]
PbI_2 (V alakú)		[60]
	MnF_2 (lineáris)	[59]
	MnCl_2 (lineáris)	[59]
	CoF_2 (lineáris)	[59]
	NiF_2 (lineáris)	[59]

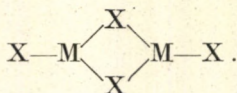
eltolódás olyan, hogy értéke majdnem pontosan lineáris függvénye a közömbös gáz atomsúlya négyzetének. A gázfázisú eredményekhez az argonmátrixos érték van a legközelebb [64].

A mátrixizolációs rezgési spektroszkópiai vizsgálatok eredményeiből bemutatunk még néhány érdekes példát. A vas(II)-klorid, kobalt(II)-klorid és nikkel(II)-klorid mátrixizolációs infravörös vizsgálata szerint a monomer

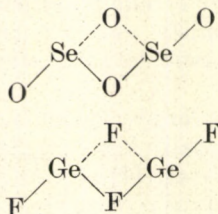


2. ábra. A kobalt(II)-klorid különböző nemesgáz mátrixokban felvett infravörös spektrumának egy részlete [64]

molekulák lineáris felépítésűek ($D_{\infty h}$), a gőztérben szintén jelenlevő Fe_2Cl_4 , Co_2Cl_4 és Ni_2Cl_4 dimer molekulák pedig halogénhidas szerkezetűek [64]:



A szelén-dioxid [65] és a germánium-difluorid dimerjei mátrixizolációs lézer Raman-vizsgálat [66—68] szerint szintén hidas felépítésűek:



A koordinációs vegyületek gőzfázisú molekulageometriájának felderítésére alkalmazott fizikai módszerek ismertetésénél befejezésül még egy kérdésre szeretnénk felhívni a figyelmet. Gyakran hajlamosak vagyunk arra, különösen ha molekulageometriáról van szó, hogy a molekulát merev alkotmánynak tekintsük. Pedig a molekulageometria felderítésében nemcsak az atomtávolság-paraméterek értelmezésében van jelentősége az intramolekuláris mozgásnak, hanem sokszor a molekulaalak és a szimmetria megállapításában is. Vannak olyan ún. *nem merev szerkezetek*, amelyekben az azonos atomok helyet cserélnek, permutálódnak (vö. permutációs izoméria, [69] és az ott közölt hivatkozások). Pontosabban, az adott kísérleti technika szempontjából akkor beszélhetünk nem merev szerkezetről, ha a permutációs folyamat rövidebb idő alatt játszódik le, mint maga a kísérleti esemény, például az anyag-sugárzás kölcsönhatás, vagy pedig időtartamuk összemérhető [70]. Ideálisan a nem merev rendszerek szerkezetét a potenciális energiafelület segítségével kellene tárgyalni; ez az összes előforduló geometriát tartalmazná [71]. A nem merev szerkezetek esetében már a koordinációs szám megállapítása is függ az alkalmazott kísérleti technikától [13]. A 2. táblázat néhány nem merev molekula rezgési alapállapothoz tartozó élettartamát, a 3. táblázat pedig az egyes fizikai módszerek kölcsönhatási időigényét mutatja be MUETTERIES nyomán [70]. A korábban példaként már szerepelt bisz(ciklopentadienil)-berilliumban a berilliumatom átlagos tartózkodási idejét a kétféle lehetséges helyzet egyikében IONOV és IONOVA 10^{-13} — 10^{-12} s-ra becsülte [72].

*

A koordinációs vegyületekre vonatkozó eredmények részletes ismertetése során, amikor az az eredeti dolgozathoz ismeretes, a geometriai paramétereket a szerzők

2. táblázat

Nem merev molekulák rezgési alapállapothoz tartozó élettartama MUETTERTIES [70] nyomán*

Molekula vagy ion	Élettartam (s)
NH_3	$2,5 \cdot 10^{-11}$
ND_3	$2,7 \cdot 10^{-10}$
PH_3	10^{-3}
AsH_3	10
CH_4	10^{15}
PF_5	10^{-5}
PCl_5	10^4
PF_3Cl_2 (-50°C)	10^{-3}
IF_7	$10^{-3} - 10^{-12}$
ReH_9^{2-}	$10^{-3} - 10^{-12}$
$\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$	$10^{-3} - 10^{-12}$
$\text{PF}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	10^{-4}
B_2Cl_4	$10^{-3} - 10^{-12}$

* A forrásokat lásd az eredeti közleményben [70].

3. táblázat

Fizikai szerkezetvizsgáló módszerek időskálája
MUETTERTIES [70] nyomán

Módszer	Időskála (s)
Elektrondiffrakció	10^{-20}
Neutrontdiffrakció	10^{-18}
Röntgendiffrakció	10^{-18}
Ultraibolya és látható spektroszkópia	$10^{-15} - 10^{-14}$
Infravörös és Raman-spektroszkópia	10^{-13}
Elektronspin-rezonancia	$10^{-4} - 10^{-8*}$
Mágneses rezonancia	$10^{-1} - 10^{-9*}$
Mössbauer-spektroszkópia (vas)	10^{-7}
Molekulasugár-vizsgálat	10^{-6}

* A vizsgált rendszertől függően.

által megadott bizonytalanságokkal együtt közöljük. Ezeknek a bizonytalanságértékeknek a tartalma azonban nem mindig egyformán definiált. További felhasználás esetén, ha olyan effektusról van szó, amely összemérhető vagy közel van ezekhez az értékekhez, célszerű az eredeti dolgozathoz fordulni részletesebb tájékozódásért. Külön feltüntettük az elektrondiffrakciós vizsgálatoknál, ha azok még a kezdeti időkből származó vizuális technikával készültek. Ezeket megfelelő kritikával kell kezelni, mivel a nagy meghatározási bizonytalanságon túlmenően előfordulhat, hogy magára a molekulakonfigurációra is helytelen következtetést vontak le. Megjegyzendő azonban, hogy a vizuális munkák körében számos ma is kiállja a korszerű technikákkal történő újravizsgálás próbáját (vö. például a Schomaker—Hedberg-féle iskola eredményeit). Egyes indokolt esetekben külön is megemlítjük a fontosabb elhanyagolásokat és feltételezéseket. A mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálatok eredményeit legtöbbször r_0 -paraméterként, az elektrondiffrakciókat $r_a(r_g(1))$ -paraméterként közlik. Ilyen esetekben ezt nem mindig tüntetjük fel külön. Minden ettől eltérő esetben utalunk arra, hogy az eredmények milyen molekulageometria reprezentációnak felelnek meg.

A MOLEKULAGEOMETRIA REPREZENTÁCIÓI*

A molekulageometria legteljesebb és egyértelmű leírása az r_e egyensúlyi atomtávolságokkal jellemzett r_e egyensúlyi szerkezet lenne. Az r_e egyensúlyi atomtávolság a szabad molekulában a két atommag hipotetikus mozgásmentes állapotú helyzete közötti távolság, amely

* Részletesebb tárgyalást és számos hivatkozást tartalmaz például [31].

megfelel a potenciális energiafüggvény minimuma helyzetének. Ez az a szerkezet, amely a molekulageometria különböző félempirikus (CNDO/2 [73], MINDO [74] stb.), valamint az *ab initio* [75] módszerrel történő számításában szerepel. A kísérleti adatokból azonban csupán néhány legegyszerűbb molekulára sikerült az r_e -szerkezetet meghatározni. A különböző fizikai módszerekkel meghatározott különféle atomtávolság-paraméterek (r_0 , r_s , r_a stb.) a molekula rezgő- és forgómozgásának következtében különböznek az egyensúlyi atomtávolság értékétől. Ezek jelentésére még visszatérünk. A kísérleti adatokból is előállíthatók olyan átlagos szerkezetek (átlagos geometriák), amelyeknek pontosan körülhatárolt fizikai tartalmuk van. Ezek közül a legfontosabbak a következők:

r_α^0 , más néven r_z — atomtávolság, amely a rezgési alapállapotnak megfelelő átlagos atommaghelyzetek közötti távolság;

r_v — ugyanaz, mint az előbbi, de a v gerjesztett rezgési szintre vonatkoztatva;

r_α — adott hőmérséklethez tartozó átlagos atommaghelyzetek közötti távolság;

r_g , más néven $r_g(0)$ — adott hőmérséklethez tartozó átlagos atomtávolság, amely r várható értékével

$$\text{egyenlő: } r_g = \int_0^\infty rP(r)dr.$$

Az említett paraméterfajtákra felírhatjuk a következő közelítő összefüggéseket:

$$r_g = r_e + \delta r + \langle \Delta z \rangle + \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e} + \dots$$

$$r_\alpha = r_g - \delta r - \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e} + \dots$$

$$\text{vagy } r_\alpha = r_e + \langle \Delta z \rangle + \dots \text{ és } r_\alpha^0 = \lim_{T \rightarrow 0} r_\alpha.$$

Ezeknek az összefüggéseknek megfelelően a derékszögű koordináta-rendszer z tengelye a két atommagot egyensúlyi helyzetében összekötő egyenessel esik egybe, az origo pedig az i atommag egyensúlyi helyzetében van, és akkor az i és j atom helyzetét a következő koordináták jellemzik:

	egyensúlyi			pillanatnyi		
i	0	0	0	Δx_i	Δy_i	Δz_i
j	0	0	r_e	Δx_j	Δy_j	$r_e + \Delta z_j$
különbség	0	0	r_e	Δx	Δy	$r_e + \Delta z$

	átlagos		
i	$\langle \Delta x_i \rangle$	$\langle \Delta y_i \rangle$	$\langle \Delta z_i \rangle$
j	$\langle \Delta x_j \rangle$	$\langle \Delta y_j \rangle$	$r_e + \langle \Delta z_j \rangle$
különbség	$\langle \Delta x \rangle$	$\langle \Delta y \rangle$	$r_e + \langle \Delta z \rangle$

A közepes párhuzamos amplitúdónak nevezett $\langle \Delta z \rangle$ tag az atommagok átlagos helyzete közötti távolságnak az anharmonicitás miatti ingadozását képviseli, $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ és $\langle (\Delta y)^2 \rangle$ pedig a közepes négyzetes merőleges amplitúdók. A δr a centrifugális megnyúlás, amely a molekula forgása miatt lép fel.

Az elektrondiffrakcióval közvetlenül meghatározott r_a atomtávolság az adott hőmérséklethez tartozó átlagos atomtávolság-értékkel a következő kapcsolatban van:

$$r_g = r_a + \frac{l^2}{r_e},$$

ahol l^2 vagy más néven $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ a közepes négyzetes rezgési amplitúdó, az pedig elhanyagolható jelentőségű, hogy a korrekciós tagban milyen fajtájú atomtávolság-paramétert alkalmazunk. Ugyancsak nincs itt jelentősége annak, hogy a közepes négyzetes rezgési amplitúdó milyen definíciójú. Az r_g -szerkezetnek megfelelő péld-

dául $l_g^2 = \langle (r - r_g)^2 \rangle$. Az előzőkben bemutatott összefüggéseket felhasználva, a korrekciós tagok kiszámításával az elektrondiffrakciós eredmények kifejezhetők r_α^0 -szerkezetként, amely a rezgési alapállapotnak megfelelő átlagos atommaghelyzetek közötti távolságokat tartalmazza.

A másik alapmódszert tekintve, a mikrohullámú spektroszkópiában a kísérleti adatokból meghatározott r_0 - vagy az r_s -szerkezetből nem tudunk pontos fizikai tartalmú paraméterekhez jutni. Már említettük azonban, hogy az r_s -paraméterek igen közel vannak az r_e egyensúlyi atomtávolság-értékekhez, sokkal inkább, mint az r_0 -paraméterek, amint azt az $r_s = (r_0 + r_e)/2$ közelítő összefüggés is mutatja. Jól definiált átlagos szerkezetek előállítását az teszi lehetővé, hogy az effektív forgási állandóra felírhatjuk a következőt:

$$A_e = A_0 + \text{rezgési-forgási korrekció},$$

ahol A_e az egyensúlyi szerkezethez tartozó forgási állandó. A rezgési-forgási korrekció egy harmonikus és egy anharmonikus részből tevődik össze. A harmonikus tag kiszámítható a molekula harmonikus erőterének ismeretében, és akkor az ún. A_z forgási állandót kapjuk:

$$A_z = A_0 + \text{harmonikus korrekció},$$

amelynek az r_z atomtávolságokkal jellemzett molekula-geometria felel meg. Mivel ennek jelentése az elektrondiffrakciós r_α^0 szerkezetével egyezik meg, ez a reprezentáció ad lehetőséget a kétféle módszerrel meghatározott molekulageometria megbízható összehasonlítására, és az r_g -szerkezettel együtt ez a legalkalmasabb mód a molekulageometria kifejezésére.

Mind az r_α^0 (azaz r_z , ez egyébként az elterjedtebb neve), mind pedig az r_g reprezentáció fontos előnye, hogy jól definiált fizikai tartalma van, és kísérleti úton

meghatározható. Egy kémiai kötés átlagos hosszának a jellemzésére az r_g -paraméter a legalkalmasabb. Kötésben nem levő atomok közötti távolság kifejezésében azonban nincs meg a kötéséhez hasonló szemléletes geometriai jelentése, ami az atomokat összekötő irányra merőleges irányú rezgőmozgás hatásának a következménye. A molekula teljes geometriájának jellemzésére az r_z -szerkezet a legalkalmasabb. Ez viszont a kötéstávolság esetében a számunkra érdekesebb átlagos kötéshossz helyett a kötésnek a két atom egyensúlyi helyzetét összekötő irányra vonatkozó vetületét ($r_e + \langle \Delta z \rangle$) jelenti.

Általában a különféle reprezentációk közötti eltérések a kísérleti bizonytalanságnál kisebbek vagy azzal összemérhető nagyságúak, de a kísérleti és kiértékelési technikák fejlődésével számíthatunk arra, hogy az ismertett reprezentációk közötti különbségtételnek egyre nagyobb jelentősége lesz. Ez a probléma különösen akkor igényel gondos tanulmányozást, amikor a molekulageometria lényeges jellegzetességeit a molekularrezgések hatása elfedi. Az $r_g - r_\alpha^0$ korrekcióban ebből a szempontból a legfontosabb a merőleges rezgési amplitúdókat tartalmazó $[\langle (\Delta x^2) \rangle + \langle (\Delta y)^2 \rangle] / 2r_e$ tag. Egy szélsőséges esetet példaként megemlítve, a mangán(II)-klorid-molekula esetében az elektrondiffrakciós kísérletben [76] alkalmazott 800 °C-os hőmérsékleten a Cl...Cl atomtávolságra ez a tag mintegy 0,08 Å-nek felel meg. Mivel a MnCl_2 -molekula egyensúlyi konfigurációja lineáris, $r_g(\text{Mn}-\text{Cl})$ pedig $2,205 \pm 0,006$ Å, az előbbiek azt jelentik, hogy a molekula r_g -szerkezetének megfelelő kötésszög 155° lenne. Az r_g -szerkezetben tehát a merőleges irányú rezgések hatására

$$2r_g(\text{Mn}-\text{Cl}) - r_g(\text{Cl} \dots \text{Cl})$$

rövidülés, ún. *shrinkage* jelentkezik, amitől már az

r_α -szerkezet mentes. A háromatomos lineáris MnCl_2 -molekula példáján a shrinkage legegyszerűbb esetét mutattuk be. Az effektus a közönséges hőmérsékleten végzett vizsgálatokban rendszerint nem ilyen jelentős, de bonyolultabb molekulák esetében nem hagyható figyelmen kívül, ha a molekula nagy amplitúdójú mozgásokat végez. A shrinkage jelölésére rendszerint δ vagy δ_g szolgál r_g -szerkezet (és δ_α , r_α -szerkezet) esetén.

A nagy amplitúdójú mozgásoknak egyébként a koordinációs vegyületek molekulageometriája szempontjából valószínűleg fokozott jelentősége van, mivel a molekula egyes részei gyakran a szokásosnál lazábban kapcsolódnak. A közepes rezgési amplitúdók tehát a koordinációs molekulageometria és kötésviszonyok fontos jellemzői, különösen, ha alkalom nyílik a nem koordinációs kapcsolatokhoz tartozó rezgési amplitúdókkal való összehasonlításra. A kérdés időszerűségét mutatja, hogy megindultak ilyen irányú vizsgálatok [77].

ADDÍCIÓS VEGYÜLETEK

Az addíciós molekulában a két partnermolekula közül az egyik elektronakceptor (Lewis-sav), a másik elektrondonor (Lewis-bázis). Ezért nevezik az addíciós molekulákat donor-akceptor vagy töltésátviteli komplexeknek is. A két partnermolekula között a kapcsolat rendszerint erősebb a van der Waals-kölcsönhatásnál.

Az $R_3N.BX_3$ -molekulában például a magános elektronnépárral rendelkező nitrogén az elektrondonor, és a bóratom az akceptor, mivel üres pályája van. A kapcsolódás azáltal valósul meg, hogy a nitrogén magános elektronnépárja megoszlik a nitrogén- és a bóratom között. A partnermolekulák donor-, illetve akceptorjellegének erősségétől függ a keletkező molekulakomplex stabilitása. Részletes elméleti tárgyalásuk és irodalmuk megtalálható például MULLIKEN és PERSON könyvében [12].

A gőzfázisú molekulageometriát néhány bór-nitrogén, bór-foszfor és alumínium-nitrogén származék esetében határozták meg. A továbbiakban ezeknek a vizsgálatoknak az eredményeit ismertetjük, kiegészítve néhány ide tartozó kristályos fázisú vizsgálat eredményével.

Az egyes vegyületek molekulageometriájának bemutatása mellett természetesen érdekes tendenciákat és összefüggéseket is keresni a geometriai paraméterek változásában. Ezekben a vizsgálódásokban az alábbi két szempont tűnik a legfontosabbnak: 1. Hogyan változik meg a komplexben a partnermolekulák geometriája a monomer molekulák eredeti geometriájához képest. 2. Hogyan változik a komplex geometriája, elsősorban

pedig a donor és az akceptor közötti távolság a különböző szubsztituensek hatására. Az első szempont szerinti összehasonlításokhoz természetesen szükség van a monomer molekulák szerkezetének ismeretére. Targyalásunkat ennek megfelelően ezekkel kezdjük.

A MONOMEREK SZERKEZETE

A 4. táblázat bemutatja a BF_3 - és a BCl_3 -molekula korszerű kísérleti technikákkal meghatározott atom-távolság-értékeit. A kötéstávolságok számszerű értékén kívül a legfontosabb eredmény, hogy az $\text{X} \dots \text{X}$ és $\text{B}-\text{X}$ atomtávolság aránya a kísérleti hibahatáron belül $\sqrt{3}$, aminek megfelelően a BF_3 és a BCl_3 átlagos szerkezete (és természetesen egyensúlyi szerkezete) síkbeli háromszög. Ez nem meglepő, de a BF_3 és a BCl_3 ilyen vonatkozásban is egyértelműen bizonyított szerkezete azért tanulságos, mert sok más, hasonlóan egyszerű molekulára az egyensúlyi szerkezetről gyakran csupán feltételezések és nem bizonyított ismereteink vannak.

Az 5. táblázat az ammónia és metilszármazékainak molekulageometriáját mutatja be, míg a 6. táblázat néhány foszforszármazékét. A táblázatok adataihoz további magyarázat nem szükséges.

Azokkal a vizsgálatokkal, amelyek célja a monomer alumíniumszármazékok molekulageometriájának felderítése volt, valamivel részletesebben kell foglalkoznunk. Az AlX_3 képletű származékok elpárologtatásánál ugyanis gyakran dimer molekulák keletkeznek, illetve a gőzfázisban a monomer és a dimer minták nyomás- és hőmérsékletfüggő egyensúlyban vannak.

Az alumínium-trifluorid elektrondiffrakciós kísérleti adataiból kapott radiális eloszláson két maximum jelent meg 1,63 és 2,82 Å-nél, amelyeket a síkbeli monomer AlF_3 -molekula $\text{Al}-\text{F}$ és $\text{F} \dots \text{F}$ atomtávolságához ren-

4. táblázat

BX₃-molekulák atomtávolság paraméterei

		$r(\text{B}-\text{X})$ (Å)	$r(\text{X} \dots \text{X})$ (Å)
BF ₃	r_g	$1,3156 \pm 0,0044^a$	$2,2733 \pm 0,0041^a$
	r_α	$1,3130 \pm 0,0044^b$	$2,2723 \pm 0,0041^b$
	r_a	$1,311_9 \pm 0,0008^c$	$2,270_5 \pm 0,001_3^c$
	r_g^g	$1,313_3 \pm 0,001_0^c$	
	r_α^g	$1,310_9^c$	
	r_α^0	$1,311_1 \pm 0,001_2^c$	
	r_0	$1,309_5^d$	
	r_z	$1,311_2 \pm 0,001^e$	
BCl ₃	r_g	$1,7421 \pm 0,0044^a$	$3,0134 \pm 0,0060^a$
	r_α	$1,7387 \pm 0,0044^b$	$3,0119 \pm 0,0060^b$
BBr ₃	r_g	$1,8932 \pm 0,0054^f$	$3,2830 \pm 0,0053^f$
B(CH ₃) ₃	r_g	$1,578_3 \pm 0,001_1^g$	$2,725_1 \pm 0,002_7^g$

^a ElektronDIFFRAKCIÓS vizsgálat [78], a síkbeli szerkezetnek megfelelő nemlineáris shrinkage-effektus 0,005 és 0,004 Å a BF₃- és BCl₃-molekula esetében;

^b elektronDIFFRAKCIÓS adatok [78], $r_\alpha = r_g - \frac{\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle}{2r} - \delta r$ korrekció-nak megfelelően (vö. 32. oldal); a nemlineáris shrinkage eltűnik az r_α szerkezetben. Az adatok bizonyos diszkrepanciát mutatnak korábbi spektroszkópiai eredményekkel [79];

^c a BF₃ elektronDIFFRAKCIÓS újrvizsgálatának eredményei [80], $\delta_a = \sqrt{3}r_a(\text{B}-\text{F}) - r_a(\text{F} \dots \text{F}) = 0,001_7 \pm 0,001_1$ Å;

^d infravörös spektrum forgási szerkezetéből meghatározott atomtávolság [79] javított értéke [80];

^e az elektronDIFFRAKCIÓS és spektroszkópiai eredményeknek megfelelő, a zérus-pontrezgésekhez tartozó átlagos kötéstávolság;

^f elektronDIFFRAKCIÓ, KONAHA, ITO és MORINO [81] szerint;

^g elektronDIFFRAKCIÓ a shrinkage elhanyagolásával, $\angle \text{C}-\text{B}-\text{C}$ $119,4 \pm 0,3^\circ$, feltételezett egyensúlyi kötesszög $120,0^\circ$ BARTELL és CARROLL [82] szerint.

deltek (AKISIN, RAMBIDI és ZASZORIN [98]). Hasonlóan sikerült meghatározni a síkbeli monomer AlI₃ paramétereit is (lásd 7. táblázat).

Az alumínium-kloridnál az



Az ammónia és metilszármazékainak molekulageometriája

	NH_3	NH_2CH_3	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$
$r(\text{N}-\text{H})$, Å	$1,019 \pm 0,002^a$ $1,024 \pm 0,001^b$ $1,030 \pm 0,002^c$ $1,022_7 \pm 0,003^d$ $1,0173^e$	$1,011^f$	$1,00 \pm 0,02^h$	
$r(\text{N}-\text{C})$, Å		$1,465 \pm 0,002^g$ $1,474^f$	$1,455 \pm 0,002^h$	$1,454 \pm 0,002^h$ $1,451 \pm 0,003^i$
$\angle \text{H}-\text{N}-\text{H}$	$109,1 \pm 1,0^{oa}$ $107,3_2^{ob}$ $108_2 \pm 1,1^{od}$ $107,78^{oe}$	$105^\circ 52'^f$		
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{H}$		$112^\circ 3'^f$	107 ± 2^{oh}	
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{C}$			$111,8 \pm 0,6^{oh}$	$110,6 \pm 0,6^{oh}$

^a Elektromdiffrakciós r_0 szerkezet, BASTIANSEN és BEAGLEY szerint [83]; ugyanez a dolgozat tartalmazza az ND_3 vizsgálatának eredményeit is;

^b forgási állandókból r_s szerkezet, MORINO, KUCHITSU és YAMAMOTO szerint [84];

^c elektromdiffrakciós r_0 szerkezet, KUCHITSU, GUILLORY és BARTELL [85];

^d r_2^0 szerkezet [85], ez a dolgozat szintén tartalmazza az ND_3 vizsgálatának eredményeit is;

^e forgási spektrum alapján r_0 szerkezet, BENEDICT és PLYLER [86];

^f mikrohullámú spektroszkópia, LIDE [88];

^g elektromdiffrakciós r_0 szerkezet, HIGGINBOTHAM és BARTELL [87]; ND_2CD_3 szerkezetét is meghatározták;

^h elektromdiffrakciós $r_0(1)$ szerkezet, BEAGLEY és HEWITT [89];

mikrohullámú spektroszkópia, WOLLRAB és LAURIE [90].

6. táblázat

A foszfin és egyszerű származékainak gőzfázisú molekula-geometriája

	$r(\text{P}-\text{H})$ (Å)	$r(\text{P}-\text{C})$ (Å)	$\angle \text{H}-\text{P}-\text{C}$ $\angle \text{H}-\text{P}-\text{F}$
PH ₃ PH ₂ CH ₃ P(CH ₃) ₃	1,437 ± 0,004 ^a 1,423 ± 0,007 ^b	1,858 ± 0,003 ^b 1,846 ₅ ± 0,003 ^c 1,841 ± 0,003 ^d	96,5° ^{ab}
PF ₃			
PHF ₂	1,412 ± 0,006 ^h		96,3 ± 0,5° ^h
	$\angle \text{C}-\text{P}-\text{O}$	$r(\text{P}-\text{F})$ (Å)	$\angle \text{F}-\text{P}-\text{F}$
PH ₃ PH ₂ CH ₃ P(CH ₃) ₃	98,6 ± 0,3° ^c 99,1 ± 0,2° ^d		
PF ₃		1,568 ₉ ± 0,001 ₂ ^e 1,564 ₇ ± 0,001 ₂ ^f 1,537 ± 0,004 ^g 1,582 ± 0,002 ^h	97,8 ± 0,2° ^f 98,2° ^g 99,0 ± 0,2° ^h
PHF ₂			

* Elfogadva;

^a elektrondiffrakció, r_g szerkezet, a kötésszöveget nem sikerült megbízhatóan meghatározni, r_e becült értéke 1,419 Å, BARTELL és HIRST [91];

^b elektrondiffrakció, r_g szerkezet, BARTELL [92];

^c elektrondiffrakció, r_g szerkezet, BARTELL és BROCKWAY [93];

^d mikrohullámú spektroszkópia, r_o szerkezet, LIDE és MANN [94];

^e és ^f elektrondiffrakció, MORINO, KUCHITSU és MORITANI [95], ^g r_a paraméter,

^f r_2^2 szerkezet;

^h HERSCH [94];

^h mikrohullámú spektroszkópia, KUCZKOWSKI [97].

egyensúlyi reakciónak megfelelően a szokásos ampullából történő elpárologtatásnál a szükséges néhány Torr gőznyomás előállításának körülményei között a gőztérben túlnyomóan dimer alumínium-klorid-molekulák

7. táblázat

 AlX_3 -molekulák geometriai paraméterei

	$r(\text{Al}-\text{X})$ (Å)	$r(\text{X} \cdots \text{X})$ (Å)
AlF_3^a	$1,63 \pm 0,01$	$2,82 \pm 0,02$
AlCl_3^b	$2,06 \pm 0,01$	$3,53 \pm 0,01$
AlI_3^a	$2,44 \pm 0,02$	
AlH_3^c	$1,715 \pm 0,010$	
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3^d$	$1,801 \pm 0,004$	
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3^e$	$1,957 \pm 0,003$	$3,390 \pm 0,005$

^a ElektronDIFFRAKCIÓS adatok, feltételezhetően r_m paraméterek; $\angle \text{F}-\text{Al}-\text{F}=120^\circ$, míg az $\angle \text{I}-\text{Al}-\text{I}$ szögére csupán feltételezték, hogy 120° , AKISIN, RAMBIDI és ZASZORIN [98];

^b elektronDIFFRAKCIÓS r_D (1) szerkezet, a megfelelő $\angle \text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$ szög $118 \pm 1,5^\circ$, ZASZORIN és RAMBIDI [105];

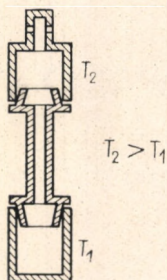
^c kristályos RÖNTGENDIFFRAKCIÓS vizsgálat, TURLEY és RINN [114];

^d elektronDIFFRAKCIÓS r_a paraméter, a hidas szerkezet [115] részletes tárgyalását lásd a borohidridekről szóló fejezetben;

^e elektronDIFFRAKCIÓS r_a szerkezet; a $\angle \text{C}-\text{Al}-\text{C}$ kötésszög $\delta(\text{C} \cdots \text{C}) = 0,012 \text{ Å}$ shrinkage feltételezésével adódik 120° -nak; ALMENNINGEN, HALVORSEN és HAA-LAND [116].

vannak jelen. Az egyensúly eltolható a dimer disszociációjának irányában, ehhez azonban a hőmérséklet jelentős emelésére van szükség. Figyelembe véve a reakció egyensúlyi állandójának hőmérsékletfüggését, azt találták [99–101], hogy 800 K hőmérsékleten az alumínium-klorid gőzei már főleg monomer molekulákat tartalmaznak. Ilyen hőmérséklethez azonban már olyan nagy gőznyomás tartozik, amely megakadályozza kiértékelhető elektronDIFFRAKCIÓS felvételek elkészítését. A megoldást RAMBIDI és ZASZORIN [102] olyan ún. kettős effúziós ampulla [103, 104] alkalmazásában találta meg, amely lehetővé teszi telítetlen gőz túlhevítését. A kettős ampulla vázlati rajzát a 3. ábra mutatja be. A vizsgálandó anyagot a kettős ampulla alsó tartályába helyezik, amelynek T_1 hőmérsékletét az elektronszórási kísérlet optimális körülményeinek megfelelően állítják

be. A felső tartály $T_2 > T_1$ hőmérséklete pedig (mivel a fúvókán kilépő gőz összetételét ez határozza meg) olyan, hogy a gőz túlnyomóan monomer molekulákat tartalmazzon. Mindehhez szükség van arra, hogy a kettős ampulla geometriáját optimálisan válasszák meg a diffúziós és disszociációs folyamatok figyelembevételével [102].



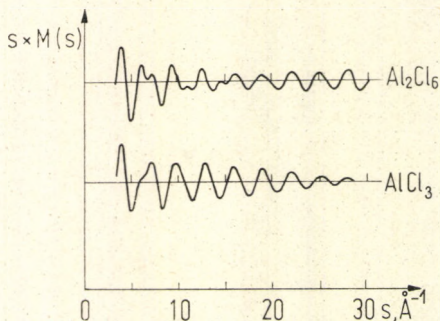
3. ábra. A kettős effúziós ampulla [102] vázlati rajza

Az alumínium-klorid esetében érdekes megfigyelni, hogyan egyszerűsödik a diffrakciós kép annak megfelelően, hogy a gőztérben a dimer molekulák helyett a monomer molekulák kerülnek túlsúlyba. Ezt a 4. ábra a kísérleti molekuláris intenzitások segítségével illusztrálja.

Mint látni fogjuk, a monomer alumínium-triklorid molekulageometriája a legújabb irodalomban diszkusszió tárgya. Mivel pedig az AlCl_3 -komplexek geometriájának tárgyalása szempontjából ez kulcsfontosságú kérdés, szükségesnek érezzük a kísérleti eredményeknek az eddiginél valamivel részletesebb bemutatását.

Az elektrondiffrakciós vizsgálat a következő eredményt szolgáltatta. A kísérleti radiális eloszlás alapján ZASZORIN és RAMBIDI [105] meghatározta az $r_g(1)$ szer-

kezetnek megfelelő $r(\text{Al—Cl}) 2,06 \pm 0,01 \text{ \AA}$ és $r(\text{Cl} \dots \text{Cl}) 3,53 \pm 0,01 \text{ \AA}$ értéket. Ezek $118 \pm 1,5^\circ$ Cl—Al—Cl kötésszögnek, tehát lapos piramisos konfigurációnak felelnek meg. ZASZORIN és RAMBIDI feltételezte, hogy a síkbeli konfigurációtól való eltérés a shrinkage-effektus következménye. Az ennek megfelelő $\delta_g = 0,04 \text{ \AA}$ shrinkage-értéket további vizsgálataikban fel is használták

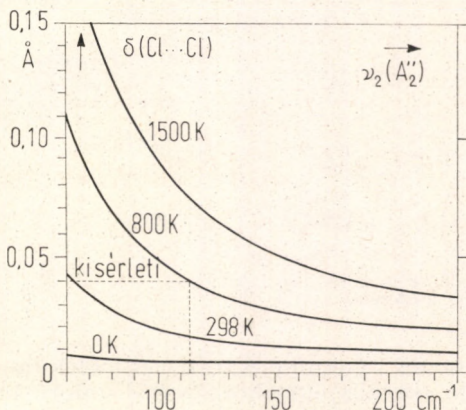


4. ábra. A monomer és dimer alumínium-triklorid elektronszórási molekuláris intenzitása [105]

az AlCl_3 -molekula ν_2 , a síkbelitől való kitérő mozgással kapcsolatos, frekvenciájának meghatározására [106], amelyet $95 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ -nek találtak. Ennek a munkának úttörő jelentősége van, mivel első ízben demonstrálta, hogy az elektrondiffrakcióval meghatározott shrinkage-effektus alkalmas rezgési frekvencia kiszámítására.

CYVIN, CYVIN, BRUNVOLL, ANDERSEN és STØLEVIK vizsgálatai szerint [107] a kísérleti adatokból kapott shrinkage-értékek pontossága általában nem elegendő a frekvenciaszámításokra. CYVIN és BRUNVOLL szerint [108] azonban a pontosság követelménye éppen a magas hőmérsékletű adatok esetében jóval kisebb, mint a közönséges hőmérsékleten végzett kísérlet esetén.

Az említett szerzők ezt az AlCl_3 adatain mutatták be. Az AlCl_3 esetében CYVIN és BRUNVOLL által meghatározott ν_2 -frekvencia, 110 cm^{-1} , jól egyezik ZASZORIN és RAMBIDI eredményével. Az 5. ábra jól demonstrálja, hogy a magas hőmérsékletű kísérletek előnyösek ilyen vizsgálatok végzésénél. Az is megállapítható, hogy a



5. ábra. Az AlCl_3 -molekula különböző hőmérsékletekre számított shrinkage-effektusa, $\delta(\text{Cl}\cdots\text{Cl})$, a síkbelitől való kitérő mozgás frekvenciájának (ν_2) függvényében [108]

módszer különösen kis frekvenciák esetében alkalmazható sikerrel.

Az említett számításokban azonban van egy lényeges bizonytalansági tényező, ami abból következik, hogy feltételezi az AlCl_3 -molekula egyensúlyi szerkezetére a síkbeli konfigurációt (D_{3h} szimmetria). Ez a feltételezés nem tűnik ésszerűtlennek, és helyességét alátámasztja, hogy például a BCl_3 -molekula kísérletileg is bizonyítottan síkbeli konfigurációjú. A bór- és az alumínium-vegyületek kötésviszonyaiban megnyilvánuló sokféle

eltérés azonban óvatosságra int, továbbá az a tény is, hogy a periódusos rendszer más oszlopaiban van példa a molekulageometria megváltozására a rendszám növekedésével.

8. táblázat

Az AlCl_3 rezgési frekvenciái (cm^{-1}) LESIECKI és SHIRK nyomán [109]

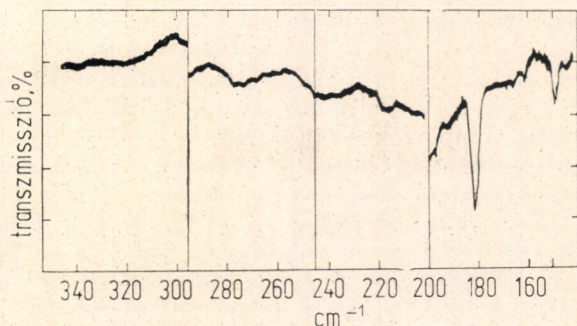
	Argon mátrixban [109]	Gázfázisban	
		Raman ^a	infravörös ^b
ν_1	382,2	375	610
ν_2	182,8		
ν_3	594,7		
ν_4	149,2	150	

^a 650 °C-on, BEATTIE és HORDER [110];

^b 900 °C-on, KLEMPERER [111].

A monomer alumínium-triklorid-molekula konfigurációjának megállapításához fontos információt szolgáltatnak a rezgési spektrumok. Ezeket kétféle körülmények között vették fel. A gázfázisú és mátrixizolációs technikával kapott adatokat LESIECKI és SHIRK [109] összeállítása és hozzárendelése nyomán a 8. táblázat mutatja be. Az AlCl_3 argonmátrixban felvett távoli infravörös spektrumát a 6. ábra reprodukálja. A rezgési spektrumok alapján a legfontosabb következtetést a szimmetrikus nyújtási frekvencia (ν_1) megjelenéséből, valamint a ν_2 -frekvencia értékéből ($182,8 \text{ cm}^{-1}$) lehetne levonni. Ha ugyanis a ν_1 -frekvenciának megfelelő szimmetrikus nyújtás infravörös aktív, akkor a molekula C_{3v} szimmetriájú, piramisos felépítésű. Ezzel kapcsolatban további vizsgálatokra van szükség, de tény, hogy a rendelkezésre álló elektrondiffrakciós adatok alapján sincs lehetőség a síkbeli és például 118° -os $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$

szöggel jellemzett laposan piramisos modell megkülönböztetésére. Ami a $\nu_2 = 182,8 \text{ cm}^{-1}$ hozzárendelést illeti, LESIECKI és SHIRK normálkoordináta-analízissel kiegészítve ezt úgy értelmezte, hogy az AlCl_3 -molekula $110\text{--}112^\circ$ -os kötésszögű, hegyesen piramisos konfigurációjú, és 2—3 rezgési kvantum magasságú inverziós



6. ábra. Az AlCl_3 távoli infravörös spektruma argon mátrixban [109]

gátja van. HARGITTAI és HARGITTAI [112] azonban megmutatta, hogy az AlCl_3 -ra vonatkozó elektron-diffrakciós adatok nem értelmezhetők hegyesen piramisos modellel. A 183 cm^{-1} sáv megjelenésének a mátrix-izolációs spektrumban más oka lehet. Molekulapályaszámítások [113] szerint az AlCl_3 -molekula és az argon atom között egy donor-akceptor jellegű komplex, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Ar}$, alakul ki.

Az említett és további AlX_3 -molekulák geometriai paramétereit a 7. táblázat foglalja össze. A továbbiakban a komplex molekulák szerkezetének tárgyalásával foglalkozunk.

BÓR-NITROGÉN KOMPLEXEK

Eddig kevés bór-nitrogén donor-akceptor komplex molekulageometriáját tanulmányozták. A gőzfázisú vizsgálatnak gyakran akadálya a kis illékonyság, továbbá, hogy ezek a vegyületek rendszerint igen hajlamosak a disszociálásra. A tanulmányozott vegyületeket a 9. táblázat foglalja össze, feltüntetve a bór-nitrogén kötések hosszát, valamint a megfelelő kovalens és van der Waals-kapcsolat számított távolságát is. Az utóbbiakat elsősorban a PAULING [117] által megadott kovalens, illetve van der Waals-rádiuszok alapján kaptuk. A bór-nitrogén komplexek szerkezetére vonatkozó általános megjegyzések előtt tekintsük át röviden a tanulmányozott vegyületekre vonatkozó adatokat.

A *trimetil-amin-bór-trifluorid*, $(\text{CH}_3)_3\text{N}.\text{BF}_3$, esetében három izotópminta mikrohullámú spektrumát vették fel [118]. Mivel a bór- és a nitrogénatom a szimmetriatengelyen fekszik, a B—N kötés hosszát sikerült megbízhatóan meghatározni, a többi szerkezeti paramétert azonban nem.

A *trimetil-amin-borán*, $(\text{CH}_3)_3\text{N}.\text{BH}_3$, két mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálatának [120, 121] eredményeit a 10. táblázat foglalja össze. A BH_3 -csoportra vonatkozó adatok a legpontosabbak, mivel azok r_s -szerkezetnek felelnek meg. A többi paraméterre kapott értékek — $r(\text{C—N})$ kivételével — érzékenyek a forgási állandókhoz történő illesztés során alkalmazott feltételezésekre. Sajnos éppen a B—N kötés hosszának meghatározását nehezíti, hogy a nitrogénatom a molekula tömegközéppontja közelében van. Itt említjük meg a hexametilén-tetramin-borán, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.\text{BH}_3$, kristályos röntgendiffrakciós vizsgálatát [122], mivel a molekulának éppen a koordinációs kötést is tartalmazó részlete analóg a trimetil-amin-boránnal. A jelen összehasonlítás szempontjából érdekes paramétereket a 7. ábrán tüntetjük fel.

9. táblázat

A B—N kötés hossza (Å) bór-nitrogén addíciós molekulákban

Vegyület	$r(\text{B—N})$, gáz	$r(\text{B—N})$, kristály	$\Sigma r_{\text{kov.}}^*$	$\Sigma r_{\text{v.d.w.}}^*$
$\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$		$1,60 \pm 0,015^{\text{d1}}$	1,51	3,0
$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{BF}_3$		$1,57^{\text{d2}}$		
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$	$1,636 \pm 0,004^{\text{a}}$	$1,585^{\text{d3}}$		
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$		$\{1,575 \pm 0,011^{\text{e}}$		
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$		$\{1,610 \pm 0,006^{\text{f}}$		
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BI}_3$		$1,603 \pm 0,02^{\text{e}}$		
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$	$1,62 \pm 0,15^{\text{b1}}$	$1,584 \pm 0,025^{\text{e}}$		
	$1,655 \pm 0,02^{\text{b2}}$			
	$1,637 \}_{\text{b3}}$			
	$1,609 \}$			
$\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$		$1,635^{\text{d4}}$		
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{CH}_3)_3$	$1,70—1,95^{\text{c}}$			
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$		$1,53^{\text{g}}$		

^a Mikrohullámú spektroszkópia, BRYAN és KUCZKOWSKI [118];^{b1} vizuális elektrondiffrakció, BAUER [119];^{b2} mikrohullámú spektroszkópia, SCHIRDEWAHN [120];^{b3} mikrohullámú spektroszkópia, DURIG, LI és ODOM [121];^c mikrohullámú spektroszkópia, LIDE, TAFT és LOVE [123];^d kristályos fázisú röntgendiffrakció, (1) HOARD, GELLER és CASHIN [124]; (2) GELLER és HOARD [125]; (3) GELLER és HOARD [126]; (4) HOARD, OWEN, BUZZELL és SALMON [127];^e kristályos fázisú röntgendiffrakció, CLIPPARD, TAYLOR és HANSON [128];^f kristályos fázisú röntgendiffrakció, HESS [129];^g kristályos fázisú röntgendiffrakció, ZVONKOVA [130];^{*} r_{kov} — kovalens rádiusz és $r_{\text{v.d.w.}}$ — van der Waals-rádiusz [117].

10. táblázat

A trimetil-amin-borán mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott geometriai paraméterei

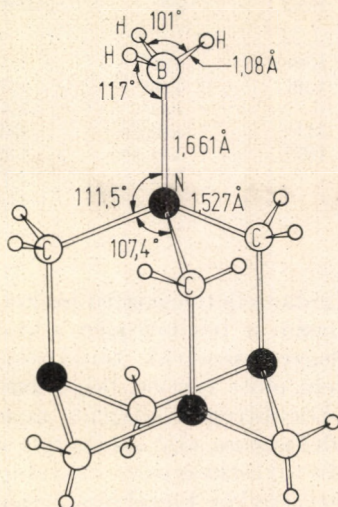
	I ^a	II ^b	III ^c
$r(\text{C—H})$, Å	1,09 (elfogadva)	1,111	1,095 (elfogadva)
$r(\text{B—H})$, Å	1,17 (elfogadva)	$1,211 \pm 0,003$	$1,211 \pm 0,003$
$r(\text{B—N})$, Å	$1,65_5 \pm 0,02$	1,637	1,609
$r(\text{C—N})$, Å	$1,490 \pm 0,005$	1,495	1,495
$\angle \text{H—B—H}$	$112,2 \pm 2,0^\circ$		
$\angle \text{N—B—H}$		$105,32 \pm 0,16^\circ$	$105,32 \pm 0,16^\circ$
$\angle \text{B—N—C}$		$109,6^\circ$	$110,9^\circ$
$\angle \text{C—N—C}$	$110,1 \pm 1,0^\circ$		
$\angle \text{H—C—H}$	$110,8 \pm 0,5^\circ$		
$\angle \text{N—C—H}$		$106,6^\circ$	$110,1^\circ$ (elfogadva)

^a mikrohullámú spektroszkópia, SCHIRDEWAHN [120];

^b és ^c mikrohullámú spektroszkópia, DURIG, LI és ODOM [121]; $r(\text{B—H})$ és $\angle \text{N—B—H}$ tartalmú paraméter, a többi paraméter meghatározásánál ^b és ^c esetében különböző feltételezéseket alkalmaztak.

A trimetil-amin-trimetil-borán, $(\text{CH}_3)_3\text{N.B}(\text{CH}_3)_3$, esetében mindössze egyetlen izotópminta mikrohullámú spektrumát vették fel [123]. Mivel a molekula geometriáját legalább kilenc független szerkezeti paraméter határozza meg, az egyetlen meghatározott tehetetlenségi nyomaték alapján a szerkezetre vonatkozóan nem sok információ remélhető. Különbőféle feltevések alapján azonban bizonyos következtetések levonhatók. LIDE, TAFT és LOVE számításai szerint [123] a trimetil-amin és a trimetil-borán rész szerkezetét a monomer molekulakéval azonosnak tekintve, a B—N kötésre $1,80 \text{ Å}$ adódik. Ez a paraméter a kötéstávolságok elfogadott értékére kevéssé, a szögeikére inkább érzékeny. Feltételezve $\pm 4^\circ$ bizonytalanságot, továbbá azt, hogy nem

nagyon valószínű a tetraéderesnél kisebb érték a $\angle \text{C—B—C}$ és a $\angle \text{C—N—C}$ kötésszög esetében, arra a megállapításra jutottak, hogy $r(\text{B—N})$ értéke az 1,70—1,95 Å intervallumban várható.



7. ábra. A hexametilén-tetramin-borán kristályos molekulaszerkezete a $\text{H}_3\text{B.NC}_3$ fragmens geometriai paramétereivel [122]

A bór-nitrogén addíciós vegyületek esetében a gőzfázisú vizsgálatoknál jóval több kristályos röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározást végeztek. Ezek jó részét is felsorolja a 9. táblázat. Sajnos a meghatározott paraméterek bizonytalansága gyakran igen nagy. Ez részben azzal kapcsolatos, hogy a vizsgálatok egy része még kevésbé korszerű technikával készült. Másrészt az addíciós vegyületek pontos szerkezetfelfedezését általában is akadályozza, hogy kristályaik gyakran nehezen

11. táblázat

Krisztallográfiai eredmények négy $R_3N.BF_3$ addíciós vegyületre

	$NH_3.BF_3$ [124]	$CH_3NH_2.BF_3$ [125]	$(CH_3)_3N.BF_3$ [126]	$CH_3CN.BF_3$ [127]
$r(B-N)$, Å	1,60	1,57	1,585	1,635
$r(B-F)$, Å	1,38	1,39	1,39	1,33
$r(C-N)$, Å		1,50	1,50	
$\angle F-B-F$	111°	110,5°	107°	114°
$\angle F-B-N$	107°	108,5°	112°	103°
$\angle B-N-C$		114°	105°	
$\angle C-N-C$			114°	

kezelhetők. Mindamellett célszerű ezeket az adatokat is gondosan elemezni a bór-nitrogén addíciós vegyületek szerkezeti jellegzetességeinek tanulmányozásánál, természetesen szem előtt tartva, hogy kristályos fázishoz tartoznak. A bór-nitrogén addíciós molekulákkal kapcsolatban rendelkezésre álló szerkezeti adatok egy-egy kisebb sorozatot tekintve érdekes összefüggéseket mutatnak, az egységes összkép kialakítását viszont akadályozzák az adatok között mutatkozó ellentmondások.

Az $R_3N.BF_3$ -komplexek 11. táblázatban feltüntetett eredményei jól korrelálnak a szóban forgó vegyületek relatív stabilitására vonatkozó adatokkal [131]. Messze-menő következtetések levonásában azonban az addíciós vegyületekre vonatkozó adatok ellentmondásossága óvatosságra int (vö. 62. oldal). A bór-nitrogén vegyületekben azonban a várákozásnak megfelelően például a legkevésbé stabilis $CH_3C \equiv N.BF_3$ esetében a leghosszabb a $B-N$ kötés, ami a kapcsolat gyengeségére utal. Másrészt a legstabilisabb $(CH_3)_3N.BF_3$ -molekulában a legrövidebb a $B-N$ kötés. Ezzel szemben ugyanebben a molekulában a gőzfázisú vizsgálat lényegében a kristá-

lyos $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}\cdot\text{BF}_3$ -ban talált B—N kötéssel azonos hosszúságú kötést állapított meg. Az okot vagy a fázisbeli eltérésben, vagy a krisztallográfiai adatok bizonytalanságában lehet keresni.

Szembetűnő az eltérés a $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ két kristályos röntgendiffrakciós vizsgálatával meghatározott $r(\text{B—N})$ -értéke között, bár a különbség nem tekinthető szignifikánsnak. Ugyanakkor, bár a bizonytalanságértékek nagyok, a 9. táblázat adatai azt mutatják, hogy a $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BX}_3$ -molekulákban az $\text{X} = \text{Cl}$ -től az $\text{X} = \text{I}$ felé haladva a B—N kötés fokozatosan erősödik, jelezve a BX_3 -molekula akceptorjellegének erősödését a trimetil-amin irányában. Érdekes lenne a B—N kötés hosszát a gőzfázisú $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ és a $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ esetében összehasonlítani, az utóbbira azonban ehhez nincs adatunk (vö. 9. táblázat).

A monomer molekulák és a komplex geometriájának összehasonlítására a gőzfázisra vonatkozó adatok közül csak a trimetil-amin-borán esetében van lehetőség (vö. 5. és 10. táblázat), feltételezve, hogy a kísérletileg nem tanulmányozott BH_3 -molekula gőzfázisban síkbeli.* Az akceptorban a monomer feltételezett szerkezetéhez képest a H—B—H szög jelentősen deformálódott. A donorban a kötésszög a kísérleti hibahatáron belül azonos maradt, míg a C—N kötés szignifikánsan megnőtt.

Az előbbieket figyelembevételével térjünk vissza még egyszer a trimetil-amin-trimetil-borán — annak idején sokat vitatott [123, 133, 134] — szerkezetének kérdéséhez. LIDE, TAFT és LOVE már ismertetett becslésével szemben [$r(\text{B—N})$ az 1,70—1,95 Å intervallumba esik], GELLER [133] a kísérletileg meghatározott tehetetlenségi nyomatékot olyan geometriával reprodukálta,

* A BH_3 -molekula geometriájának *ab initio* számításáról nemrég számoltak be [132].

amelyben a B—N kötés hossza 1,62 Å. Bemutatjuk a két feltételezett geometriát:

LIDE et al. [123]

GELLER [133]

Elfogadott
paraméterek

$r(\text{C—N})$	1,47 Å	1,50 Å
$r(\text{C—B})$	1,56 Å	1,65 Å
$r(\text{C—H})$	1,09 Å	1,09 Å
$\angle \text{H—C—H}$	108,5°	108,5°
$\angle \text{C—N—C}$	109,5°	105—106°
$\angle \text{C—B—C}$	109,5°	105—106°

Az elfogadott paraméterekkel a kísérleti tehetetlenségi nyomatékot reprodukáló B—N kötéshossz

1,80 Å

1,62 Å

GELLER geometriájában a C—N és C—B kötés hosszabb, mint a monomer molekulákban, ezekre az adatokra azonban a tehetetlenségi nyomaték számított értéke csak kevésbé érzékeny [134]. Sokkal lényegesebb, hogy a C—N—C és C—B—C kötésszöget a tetraéderesnél jóval kisebbre választotta. A jelenleg rendelkezésre álló nagyobb számú adat, elsősorban pedig a $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ szerkezetére vonatkozó ismereteink alapján (ahol a H—B—H szög nagyobb a tetraéderesnél, a C—N—C pedig nem tér el a tetraéderestől), LIDE és munkatársainak modellválasztása tűnik szerencsésebbnek.

BÓR-FOSZFOR KOMPLEXEK

A bór-foszfor addíciós vegyületek között is csak kevés olyat ismerünk, amely elég illékony és stabilis ahhoz, hogy a gőzfázisú szerkezetvizsgálat követelményeinek megfeleljen. Mégis valamivel több vegyület molekula-geometriáját derítették már fel, mint a bór-nitrogén vegyületek közül, és ami szintén fontos, a vizsgálatokat mind korszerű technikával végezték. A tanulmányozott vegyületeket a meghatározott B—P kötés hosszával, valamint a kovalens és van der Waals-kapcsolatnak megfelelő távolsággal együtt a 12. táblázat sorolja fel.

12. táblázat

A B—P kötés hossza (Å) gőzfázisú bór-foszfor
addíciós molekulákban

Vegyület	$r(\text{B—P})$	$\Sigma r_{\text{kov.}}^*$	$\Sigma r_{\text{v. d. w.}}^*$
$\text{PF}_3 \cdot \text{BH}_3^a$	$1,836 \pm 0,012$	1,98	3,4
$\text{PHF}_2 \cdot \text{BH}_3^b$	$1,832 \pm 0,009$		
$\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{PF}_3^c$	$1,848 \pm 0,028$		
$(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3^d$	$1,901 \pm 0,007$		
$\text{CH}_3\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3^d$	$1,906 \pm 0,006$		
$\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3^e$	$1,937 \pm 0,005$		

^a Mikrohullámú spektroszkópia, KUCZKOWSKI és LIDE [135];

^b mikrohullámú spektroszkópia, PASINSKI és KUCZKOWSKI [138];

^c elektrondiffrakció, LORY, PORTER és BAUER [139];

^d mikrohullámú spektroszkópia, BRYAN és KUCZKOWSKI [142];

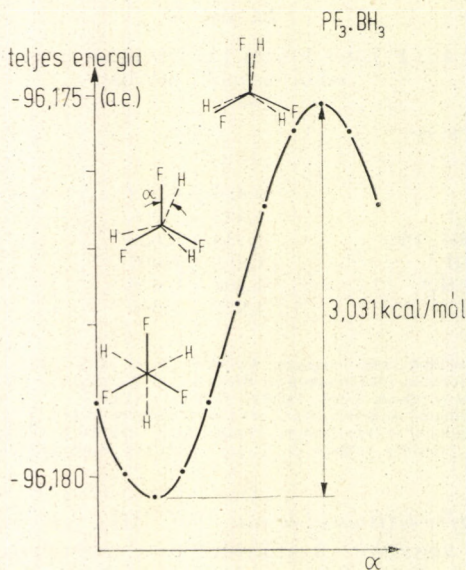
^e mikrohullámú spektroszkópia, DURIG, LI, CARREIRA és ODOM [146];

* $r_{\text{kov.}}$ — kovalens rádiusz és $r_{\text{v. d. w.}}$ — van der Waals-rádiusz [117].

A foszfor-trifluorid-borán, $\text{PF}_3 \cdot \text{BH}_3$, kivételesen igen illékony vegyület. A mikrohullámú vizsgálatban KUCZKOWSKI és LIDE [135] részlegesen deuterizált mintákat alkalmazott. A meghatározott paraméterek részben r_s , részben pedig r_0 atomtávolságok. Ellenőrizték, hogy a

szerkezeti paraméterekben milyen változást okoz, ha az átlagos B—H kötéstávolságot 0,004 Å-mel hosszabbnak fogadják el az átlagos B—D kötéstávolságnál. A változások a kísérleti hibával összemérhető nagyságúak voltak, az izotóphelyettesítés tehát nem elhanyagolható hibaforrás ebben az esetben. A $\text{PF}_3\cdot\text{BH}_3$ -molekula meghatározott szerkezeti paramétereit a következők:

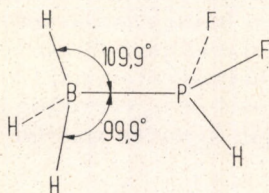
$r(\text{B—H})$	$1,207 \pm 0,006 \text{ \AA}$
$r(\text{P—F})$	$1,538 \pm 0,008 \text{ \AA}$
$r(\text{P—B})$	$1,836 \pm 0,012 \text{ \AA}$
$\angle \text{D—B—D}$	$115^\circ 04' \pm 1^\circ$
$\angle \text{F—P—F}$	$99^\circ 50' \pm 1^\circ$



8. ábra. CNDO/2 módszerrel számított [136] forgási potenciál a B—P kötés körüli α elfordulási szög függvényében a $\text{PF}_3\cdot\text{BH}_3$ -ban

A spektroszkópai adatokból a forgási potenciálfüggvényt $V = \frac{1}{2} V_0(1 - \cos 3\alpha)$ alakúnak feltételezve, a forgási potenciálgátat $V_0 = 3,24 \pm 0,15 \text{ kcal} \cdot \text{mól}^{-1}$ -nek határozták meg. LABARRE és LEIBOVICI [136] CNDO/2 számítások útján a kísérleti értékkel jól egyező eredményre jutott ($3,03 \text{ kcal} \cdot \text{mól}^{-1}$). A potenciálfüggvény egy darabját a B—P kötés körüli α elfordulási szög függvényében a 8. ábra mutatja be.

A difluoro-foszfín-borán, PHF_2BH_3 , szintén stabilis vegyület [137], szerkezetmeghatározását PASINSKI és KUCZKOWSKI [138] hat izotóphelyettesítéses minta mikrohullámú spektrumának segítségével végezte el. A vizsgálat legfontosabb megállapításai a következők. A molekula nyitott konformációjú és van egy szimmetriasiskja. A BH_3 -csoport elhajlik a fluoratomoktól, ami abban jut kifejezésre, hogy a kétféle $\angle \text{P—B—H}$ kötésszög között mintegy 10° különbség van:



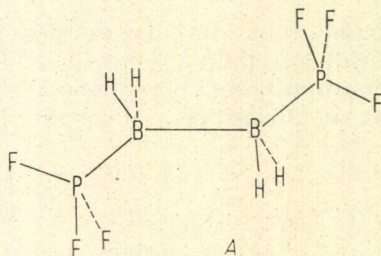
ami jóval nagyobb a kísérleti bizonytalanságnál vagy az esetleges shrinkage-effektus lehetséges következményénél. A foszforatom kötéskonfigurációját a következő kötéstávolságok és kötésszögek jellemzik:

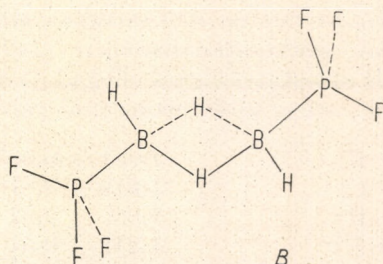
$r(\text{P—H})$	$1,409 \pm 0,004 \text{ \AA}$
$r(\text{P—F})$	$1,552 \pm 0,006 \text{ \AA}$
$r(\text{P—B})$	$1,832 \pm 0,009 \text{ \AA}$

$\angle \text{B—P—H}$	$120,10 \pm 0,55^\circ$
$\angle \text{B—P—F}$	$117,73 \pm 0,28^\circ$
$\angle \text{F—P—F}$	$100,04 \pm 0,47^\circ$
$\angle \text{F—P—H}$	$98,62 \pm 0,24^\circ$

A forgási potenciálját a 3,6 és 4,5 kcal · mól⁻¹ közötti intervallumba esik LABARRE és LEIBOVICI CNDO/2 számításai [136] szerint.

A vizsgált vegyületek közül a *bisz(trifluoro-foszfin)-diborán*, F₃P.BH₂.BH₂.PF₃, az egyedüli, amelynek szerkezetmeghatározását elektrondiffrakcióval végezték el. LORY, PORTER és BAUER [139] gázfázisú Raman-spektrum és mátrixizolációs infravörös spektrum felvételével egészítette ki elektrondiffrakciós szerkezetanalízisét. Az utóbbiban elsősorban a következő három modell megvalósulásának lehetőségét vizsgálták meg: a két trifluoro-foszfin-csoport *cisz*-helyzetű, és a négy hidrogénatom terminális; a két trifluoro-foszfin-csoport *transz*-helyzetű, és a négy hidrogénatom terminális (*A*); végül a két trifluoro-foszfin-csoport *transz*-helyzetű, két hidas és két terminális hidrogénatommal (*B*). Az első modellt már a radiális eloszlások egybevetése és a spektroszkópiai adatok alapján könnyen sikerült kizárni. A másik két modell:





között nehezebb volt a választás. A molekuláris intenzitásokon alapuló legkisebb négyzetes finomítás az *A* modellre valamivel jobb egyezést adott, mint a *B* modellre. A B—B kötést $1,800 \pm 0,012$ Å hosszúnak találták. Az *A* és a *B* modellben egyformán megtalálható kötéstávolságok és kötésszögek értéke a szerzők által előnyben részesített *A* modell esetében meghatározott bizonytalanságukkal a következő:

$r(\text{B—P})$	$1,848 \pm 0,009$ Å
$r(\text{P—F})$	$1,539 \pm 0,001$ Å
$r(\text{B—H}), \text{terminális}$	$1,252 \pm 0,054$ Å
$\angle \text{B—B—P}$	$100,2 \pm 1,5^\circ$
$\angle \text{B—P—F}$	$118,1 \pm 0,2^\circ$

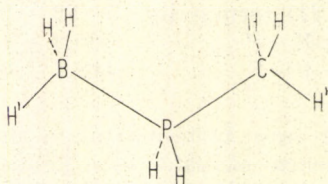
A spektrumok nem tartalmazták a hidas szerkezetű boránokra jellemző sávokat, és a kémiai bizonyíték is az *A* modell megvalósulását támasztotta alá [140]. Érdekes megjegyezni, hogy a bisz(trifenil-foszfín)-diborán kristályos fázisú molekulaszerkezete is az *A* modellel van összhangban, bár a röntgendiffrakciós vizsgálat szerzői [141] éppen a modellválasztást illetően óvatosságra intenek.

A trimetil-foszfín-borán, $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$, a $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ és a B_2H_6 reakciójában keletkezik, és gőzfázisú vizsgálathoz

is elég stabilis. BRYAN és KUCZKOWSKI mikrohullámú spektroszkópiai szerkezetanalízisében [142] a metil-csoport H...H atomtávolságára elfogadott értékek mellett határozták meg a többi geometriai paramétert:

$r(\text{P—B})$	$1,901 \pm 0,007 \text{ \AA}$
$r(\text{P—C})$	$1,819 \pm 0,010 \text{ \AA}$
$r(\text{C—H})$	$1,08 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$r(\text{B—H})$	$1,212 \pm 0,010 \text{ \AA}$
$\angle \text{C—P—C}$	$105,0 \pm 0,4^\circ$
$\angle \text{H—C—H}$	$109,3 \pm 1,0^\circ$
$\angle \text{H—B—H}$	$113,5 \pm 0,5^\circ$

A metil-foszfín-borán, $\text{CH}_3\text{PH}_2\cdot\text{BH}_3$, előbbihez hasonló vizsgálatában [142] az egyik érdekes kérdés az volt, vajon a BH_3 -csoport a $\text{PHF}_2\cdot\text{BH}_3$ esetében tapasztaltakhoz hasonlóan elhajlik-e a szimmetrikus helyzettől. Erre a molekulára lényegében r_s -szerkezetet sikerült meghatározni. A molekula konformációját az jellemzi, hogy a P—H kötésekhez képest mind a BH_3 -, mind pedig a CH_3 -csoport kötéseit nyitott állásúak:



amivel jól egyeznek a CNDO/2 számítások eredményei is [143]. A fontosabb kötéstávolságok és kötesszögek a következők:

$r(\text{P—C})$	$1,809 \pm 0,006 \text{ \AA}$
$r(\text{P—B})$	$1,906 \pm 0,006 \text{ \AA}$
$r(\text{P—H})$	$1,404 \pm 0,006 \text{ \AA}$

$\angle \text{H—P—H}$	$99,9 \pm 0,4^\circ$
$\angle \text{H—P—C}$	$103,2 \pm 0,6^\circ$
$\angle \text{H—P—B}$	$116,3 \pm 0,6^\circ$
$\angle \text{P—B—H}$	$102,9 \pm 0,6^\circ$
$\angle \text{P—B—H}'$	$104,2 \pm 1,0^\circ$
$\angle \text{P—C—H}$	$108,3 \pm 0,4^\circ$
$\angle \text{P—C—H}'$	$111,3 \pm 1,0^\circ$
$\angle \text{C—P—B}$	$115,7 \pm 0,4^\circ$

Az adatoknak megfelelően a BH_3 -csoport elhajlásáról nem beszélhetünk, mivel a kétféle P—B—H kötésszög közötti eltérés a kísérleti hibahatáron belül van.

A foszfinból és diboránból előállítható *foszfin-borán*-, $\text{PH}_3\cdot\text{BH}_3$ -molekula létezése csak rövid idő óta tekinthető bizonyítottnak [144, 145]. Mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálatát DURIG, LI, CARREIRA és ODOM [146] végezte el. Számos izotóphelyettesítéses minta tanulmányozásával sikerült felderíteni a teljes molekula-geometriát, amelyet a következő paraméterek jellemeznek:

$$\begin{aligned}
 r(\text{B—P}) &= 1,937 \pm 0,005 \text{ \AA} \\
 r(\text{B—H}) &= 1,212 \pm 0,002 \text{ \AA} \\
 r(\text{P—H}) &= 1,399 \pm 0,003 \text{ \AA} \\
 \angle \text{P—B—H} &= 103,6 \pm 0,2^\circ \\
 \angle \text{B—P—H} &= 116,9 \pm 0,2^\circ \\
 \angle \text{H—B—H} &= 114,6 \pm 0,2^\circ \\
 \angle \text{H—P—H} &= 101,3 \pm 0,2^\circ.
 \end{aligned}$$

A molekula nyitott konformációjú, a forgási potenciálját $2,47 \pm 0,05 \text{ kcal} \cdot \text{mól}^{-1}$.

A bór-foszfor addíciós molekulák szerkezetének kétségtelenül egyik legérdekesebb jellegzetessége a B—P kötés hossza. A 12. táblázatban feltüntetett gőzfázisú adatokat még két kristályos röntgendiffrakciós adattal egészítjük ki. A foszfin-boránban $r(\text{B—P}) = 1,93 \pm 0,01 \text{ \AA}$

[144], a $(\text{NH}_2)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ -ban pedig $r(\text{B}-\text{P}) = 1,887 \pm \pm 0,013 \text{ \AA}$ [147] értéket határoztak meg. A $\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$ esetében tehát a fázisváltásnak nincs hatása a B—P kötés hosszára. A B—P kötéstávolságra vonatkozó kísérleti adatok sokféle hipotézis, kötéselméleti elképzelés ellenőrzésére nyújtanak lehetőséget, illetve ilyenek kialakítására csábítanak. A $\text{PF}_3 \cdot \text{BH}_3$ és $\text{PHF}_2 \cdot \text{BH}_3$ bór-foszfor kötése közül például egyes elméletek szerint az egyiknek, mások szerint a másiknak kellene hosszabbnak lennie [138], a kísérleti eredmények azonban a hibahatáron belül egyformák (vö. 12. táblázat). Hozzájuk sorolható az $\text{F}_3\text{P} \cdot \text{BH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{PF}_3$ nagyobb bizonytalansággal meghatározott kötéshossza is. Ugyancsak egyformának tekinthető a $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ és $\text{CH}_3\text{PH}_2 \cdot \text{BH}_3$ bór-foszfor kötéshossza, és valamivel nagyobb értéket határoztak meg a PH_3 -származékokban [145] (vö. 12. táblázat). Az így kialakuló két csoport közötti eltérés szembetűnő és összhangban van különböző empirikus elképzelésekkel és modellekkel. Így például a SIDGWICK—POWELL—GILLESPIE—NYHOLM-féle vegyértékhéj-elektronpár-taszítási* elméletnek [148] megfelelően a foszforatomhoz kapcsolódó erősen elektronegatív fluoratom jelenléte a B—P kötés rövidülésére vezet. Más elképzelés szerint a fluoratom jelenléte elérhetőbbé teszi a foszforatom d pályáit a $d_\pi - p_\pi$ kölcsönhatás kialakítására, és ennek megfelelően alakul ki a rövidebb B—P kötés.

Mindenképpen meglepőnek tűnik, hogy a hosszabb donor-akceptor kötés a stabilisabb $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ -ban jelenik meg, szemben a kevésbé stabilis $\text{PF}_3 \cdot \text{BH}_3$ rövidebb kötésével. Ezt a kérdést BRYAN és KUCZKOWSKI [142] részletesen tárgyalja, és óvatosságra int a kötés-

* Angol neve (Valence Shell Electron Pair Repulsion) nyomán az irodalomban elterjedt VSEPR rövidítést fogjuk mi is a továbbiakban alkalmazni.

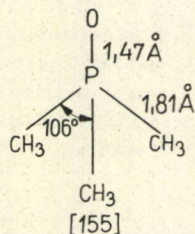
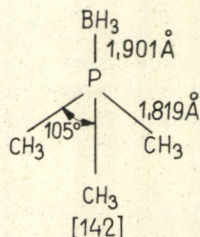
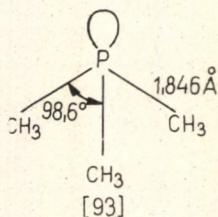
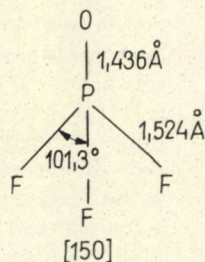
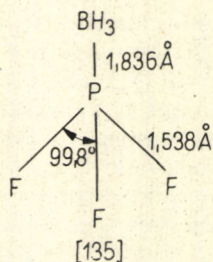
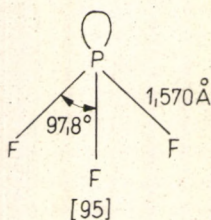
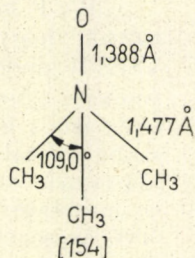
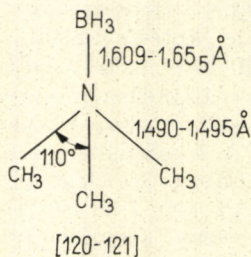
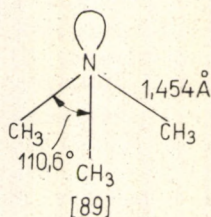
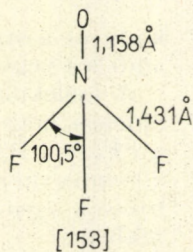
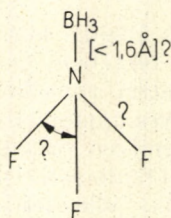
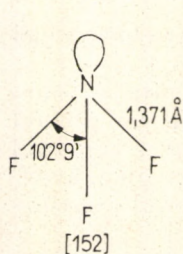
hossz és a stabilitás közötti korrelációk értelmezésénél addíciós vegyületek esetében.

A molekulageometria vonatkozásában még az lehet érdekes, hogy az egyes monomer molekulák, így például a PF_3 és a $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ milyen változáson mennek keresztül a komplexképződés alkalmával. Mint látni fogjuk, a változások igen hasonló jellegűek a különböző vegyületekben.

A B—P kötések összehasonlításánál már megállapítottuk, hogy a kötéshosszbeli változások követik a VSEPR modell előrejelzését. A PF_3 , illetve $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ rész geometriájának alakulása a megfelelő monomerhez és egymáshoz képest szintén összhangban van a VSEPR szabályokkal. A foszfor-halogenidek ismert szerkezetű képviselőit számba véve, legutóbb MORINO, KUCHITSU és munkatársaik [95, 149, 150] mutatták ki a modell érvényességét ezen vegyületosztályban, beleértve a fluorszármazékot is, amelynek GILLESPIE korábban rendhagyó viselkedést tulajdonított [151].

A 9. ábra az $\text{X}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ és $\text{X}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ($\text{X} = \text{F}$ vagy CH_3) szerkezete mellett az NX_3 és PX_3 , valamint az ONX_3 és OPX_3 geometriáját is bemutatja. Ha azt tekintjük, hogy a bóratom elektronegativitása a magános elektronpár formálisan zérusnak tekintett elektronegativitása és az oxigénatom elektronegativitása közé esik, akkor a foszforvegyületek esetében mind a kötéshosszak, mind pedig a kötésszög minden variációja összhangban van a VSEPR modellel. Ezzel szemben a nitrogénszármazékok esetében sokkal ellentmondásosabb a helyzet. Míg például a trifluor-amin szerkezetét a trimetil-aminével vagy a trifluor-amin-oxid szerkezetét a trimetil-amin-oxidéval* összehasonlítva, a geometriai változások összhangban vannak a VSEPR elmélettel, ugyanez nem

* Az itt tárgyaltak közül egyedül az $\text{ON}(\text{CH}_3)_3$ -ra vonatkozó adatok származnak nem gőzfázisú vizsgálatból [154].



9. ábra. NX_3^- , $X_3N.BH_3^-$, ONX_3^- , PX_3^- , $X_3P.BH_3^-$ és OPX_3^- molekulák ($X=F$ vagy CH_3) geometriája. A hurok magános elektront jelöl

mondható el az NF_3 és ONF_3 vagy az $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ és $\text{ON}(\text{CH}_3)_3$ pár esetében történő összehasonlításakor.

A trifluor-amin-oxid különleges kötésviszonyokra utaló geometriájára külön is érdemes felhívni a figyelmet. PLATO, HARTFORD és HEDBERG elektrondiffrakciós vizsgálata szerint [153] a nitrogénatom négy liganduma egy majdnem szabályos tetraéder csúcaiban helyezkedik el. A molekula C_{3v} szimmetriájú. A meghatározott kötэшosszak azt mutatják, hogy ebben az esetben a nitrogénatom ötös kovalenciájú. Az ONF_3 -molekula, valamint a foszforszármazékok szerkezetének figyelembevételével a még ismeretlen $\text{F}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ -komplexben az eddig tanulmányozott bór-nitrogén addíciós molekulákban megismert kötéseknel jóval rövidebb kötés kialakulása várható. Ebből a jóslásból azonban még semmiféle következtetést nem vonhatunk le ennek a hipotetikus komplexnek a stabilitására vonatkozóan.

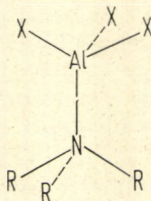
A trimetil-amin és a trimetil-amin-borán, valamint a trimetil-foszfín és a trimetil-foszfín-borán szerkezetének összehasonlítása arra utal, hogy ebben a két vegyületpárban az elektronszerkezet megváltozása eltérő jellegű. Az egyik különbség, hogy a trimetil-amin-borán és a trimetil-amin $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ szöge azonos, míg a trimetil-foszfín-boráné jelentősen megnőtt a trimetil-foszfínéhoz képest (9. ábra). Mindez összhangban van a VSEPR elméletnek azzal a szabályával, amely szerint telített vegyértékhéjban az elektronpárok taszítása erősebb, mint telítetlen vegyértékhéjban. Ennek megfelelően az első periódusba tartozó nitrogénatom kötэшszögei a tetraéderes közelében maradnak, míg a második periódusba tartozó foszforatom kötэшszögei könnyebben megváltoznak. Nem értelmezhető viszont ilyen egyszerűen az a jelenség, hogy a $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ -ban a $\text{C}-\text{N}$ kötés megnyúlik a trimetil-aminéhoz képest, míg a $(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ -ban a $\text{C}-\text{N}$ kötés rövidebb, mint a trimetil-foszfínban.

ALUMÍNIUM-NITROGÉN KOMPLEXEK

Az alumínium-nitrogén komplexek gőzfázisú molekulageometriájának felderítésére 1972-ben indultak meg a vizsgálatok, és eddig (1973 nyara) négy vegyület elektrondiffrakciós vizsgálatát végezték el. A 13. táblázat összefoglalja a négy vegyület molekulageometriáját jellemző legfontosabb paramétereket.

Az egyes elektrondiffrakciós szerkezetanalízisekben az alábbi feltételezések szerepeltek:

— az egész molekula C_{3v} szimmetriájú;



— adott molekulában előforduló C—H kötések egyenlő hosszúak;

— a metilcsoportok C_{3v} szimmetriájúak, és a szimmetriatengely egybeesik az Al—C vagy N—C kötéssel;

— a metilcsoportok elfordulási szöge az Al—C vagy N—C kötés körül olyan, hogy a C—H kötések nyitott állásúak az alumínium-, illetve a nitrogénkötésekhez képest.

A szerkezeti paramétereket rendszerint olyan molekulamodell segítségével határozták meg, amelyben a donor és az akceptor ligandumai egymáshoz képest nyitott állásúak. Ezt a konformációs modellválasztást nemcsak a más vegyületek esetében szerzett tapasztalatok indokolták, hanem legtöbbször a nyitott állású modellek jobb egyezést mutattak a kísérleti eloszlásokkal, mint a fedő állásúak. Így például az alumínium-

13. táblázat

Alumínium-nitrogén addíciós vegyületek elektrondiffrakcióval meghatározott gőzfázisú
molekulageometriája*

$AlX_3 \cdot NR_3$	$AlCl_3 \cdot NH_3^a$	$AlCl_3 \cdot N(CH_3)_3^b$	$AlH_3 \cdot N(CH_3)_3^c$	$Al(CH_3)_3 \cdot N(CH_3)_3^d$
$r(Al-N)$, Å	$1,996 \pm 0,019$	$1,945 \pm 0,035$	$2,063 \pm 0,008$	$2,099 \pm 0,010$
$r(Al-X)$, Å	$2,100 \pm 0,005$	$2,121 \pm 0,004$	$1,560 \pm 0,011$	$1,987 \pm 0,005$
$\angle X-Al-X$	$116,3_5 \pm 0,4^\circ$			
$\angle X-Al-N$		$104,9 \pm 0,7^\circ$	$104,3 \pm 1,1^\circ$	$102,3 \pm 0,3^\circ$
$r(C-N)$, Å		$1,516 \pm 0,012$	$1,476 \pm 0,003$	$1,474 \pm 0,003$
$\angle C-N-Al$		$112,6 \pm 1,5^\circ$	$109,0 \pm 0,3^\circ$	$109,3 \pm 0,4^\circ$

^a r_a paraméterek;

^a HARGITTAI, HARGITTAI és SPIRIDONOV [156];

^b ALMENNINGEN, HAALAND, HAUGEN és NOVAK [157];

^c ALMENNINGEN, GUNDENSEN, HAUGEN és HAALAND [158];

^d ANDERSON, FORGAARD és HAALAND [159].

-triklorid-trimetil-amin elektrondiffrakciós vizsgálatában [157] a fedő állású konformációt a radiális eloszlások összehasonlítása alapján ki lehetett zárni. Amikor azonban a ligandumok hidrogénatomok, ennek a kérdésnek a tanulmányozása rendszerint nehéz, mivel a H-atomot tartalmazó atompárok relatív súlya az elektronszórásban kicsi. Továbbá a forgási forma jellemzéséhez a távoli atomok közötti távolságok fontosak, és ezekhez rendszerint nagy rezgési amplitúdók tartoznak, különösen, ha hidrogénatom is szerepel, és ez tovább nehezíti a meghatározást. Az alán-trimetil-amin, $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, vizsgálatában például ALMENNINGEN, GUNDERSEN, HAUGEN és HAALAND [158] azt találta, hogy a fedő állású szerkezetre valamivel jobb az egyezés, mint a nyitott állású modellekre. Ebben az esetben azonban az N—Al—H kötésszög irreálisan nagy értéket vett fel, ezért (és a fentebb említett okok miatt) ezt a modellt elvetették. PELISSIER és LABARRE CNDO/2 számításai szerint [160] az alumínium-triklorid-ammónia nyitott konformációjú, a nyitott és fedő állású szerkezet közötti átmenet potenciálgátja $2,11 \text{ kcal} \cdot \text{mól}^{-1}$.

A donor-akceptor molekulák alumínium-nitrogén kötéshosszainak összehasonlításához a 13. táblázat gőzfázisra vonatkozó adatainak kiegészítésére még két kristályos fázisú röntgendiffrakciós adatot is megemlítünk:

$$\text{AlCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3, r(\text{Al}-\text{N}) = 1,96 \pm 0,01 \text{ \AA} [161];$$

$$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3, r(\text{Al}-\text{N}) = 1,99 \pm 0,01 \text{ \AA} [162].$$

Az eredmények azt mutatják, hogy — a várakozásnak megfelelően — az alumíniumligandum (X) elektronegativitásának növekedésével az Al—N kötés rövidül, míg a nitrogénligandumok (R) elektronegativitásának növekedésével az Al—N kötés meghosszabbodik. Az X-ligandum elektronegativitásának növekedésével ugyanis az

Al—X kötés nagyobb polarizációja következtében erősödik az AlX_3 rész akceptorjellege, míg R elektronegativitásának növekedése NR_3 donorjellegének csökkenéséhez vezet. A donor-, illetve akceptorjelleg erőssége természetesen nemcsak az Al—N kötés hosszát befolyásolja, hanem a komplex molekula többi részének geometriájára is hatással van. Így például a donorerősség növekedésével nő az Al—Cl kötés hossza az $AlCl_3 \cdot N(CH_3)_3$ -ban, a gőzfázisú $AlCl_3 \cdot NH_3$ -ban vagy a kristályos fázisú $AlCl_3 \cdot CH_3CH_2COCl$ -ben meghatározott $r(Al—Cl)$ kötéstávolsághoz képest. Az utóbbi vegyületben az Al—Cl kötések hosszának átlagos értéke 2,094 Å [163]. Hasonló módon a komplex molekulában az akceptor rész elektronszívó jellegének erősödése miatt hosszabb például a C—N kötés az $AlCl_3 \cdot N(CH_3)_3$ -ban, mint az $Al(CH_3)_3 \cdot N(CH_3)_3$ -ban (vö. 13. táblázat).

A négyes koordinációjú alumínium és az ugyancsak négyes koordinációjú nitrogén közötti kötés fokozatos hosszabbodását figyelte meg McDONALD és McDONALD [164] a következő sorban: AlN , $RAlNR$, R_2AlNR_2 , R_3AlNR_3 , amit az alábbi adatok illusztrálnak (az első három közülük kristályos röntgendiffrakciós vizsgálat eredménye):

alumínium-nitrid	$r(Al—N) = 1,893 \text{ Å} [165]$
$[C_6H_5AlNC_6H_5]_4$	$r(Al—N) = 1,914 \text{ Å} [164]$
$[(CH_3)_2AlNHCH_3]_2$	$r(Al—N) = 1,953 \text{ Å} [166]$
$(CH_3)_3AlN(CH_3)_3$	$r(Al—N) = 2,10 \text{ Å} [159].$

Az alumínium-triklorid-trimetil-amin esetében a kétféle fázisban meghatározott szerkezet összehasonlítására is lehetőség nyílik. A molekula alakja a kétféle fázisban nem tér el lényegesen egymástól, egyes esetekben pedig kitűnő az egyezés a meghatározott paraméterek között is. Így például a kristályban meghatározott átlagos

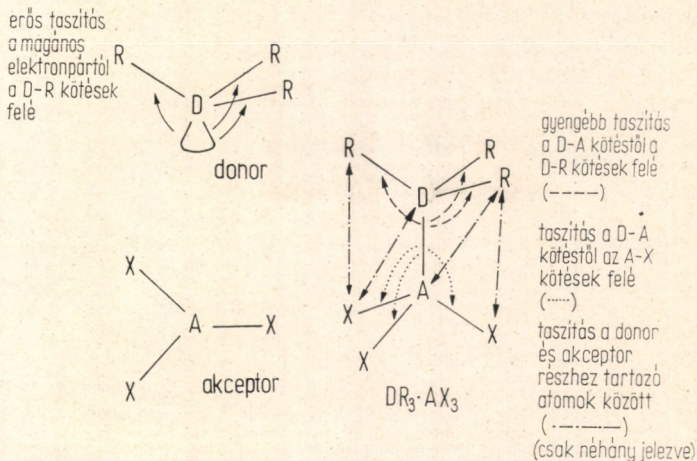
$r(\text{Al}-\text{Cl})$ -érték, $2,123 \text{ \AA}$ [161], igen jól egyezik a gőzfázisú $2,121 \pm 0,004 \text{ \AA}$ értékkel. Általában azonban a részletes összehasonlítást nehezíti az a tény, hogy krisztallográfiaailag nem egyenértékű, de azonos típusú paraméterek (például a három $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ szög) között gyakran nagyobb a különbség, mint átlagértékük és a gőzdiffrakciós adat között.

Ami az akceptor és a donor geometriáját illeti, a monomer molekulák geometriájához képest, az 5., 7. és 13. táblázat adatai alapján azt mondhatjuk, hogy a donor deformálódása csak kismértékű, míg az akceptoré jelentős. Ennek okát a következő általános jellegű magyarázatban keressük. A donor-akceptor kapcsolódás során az akceptor szívóhatást gyakorol a donor magános elektronpárjára, és ennek megfelelően a magános elektronpárnak a donor kötőelektronpárjaira gyakorolt taszítóhatása csökken. Ez nyilvánul meg a donor-molekula eredeti kötésszögeinek megnövekedésében. Ezzel ellentétes hatású azonban a kötésben nem levő ligandumok közötti kölcsönhatások fellépése a donor-akceptor kapcsolódás következtében, ami mind a donor, mind pedig az akceptor eredeti kötésszögeinek csökkentése irányában hat. A donor esetében tehát két egymással versengő effektus eredője határozza meg a geometria változásának irányát és mértékét. Az akceptor esetében egyszerűbb a helyzet, mivel a kapcsolódás nyomán a koordinációs kötés elektronpárjának taszító hatása is azonos irányban deformálja az akceptor geometriáját, azaz a síkbelitől vagy laposan piramisostól a hegyesen piramisos felé. Az elmondottakat a 10. ábra illusztrálja.

A fentiekhez kapcsolódva itt jegyezzük meg, hogy a monomer AlCl_3 szerkezetével kapcsolatban kialakult diszkusszió szempontjából is értékes a gőzfázisú AlCl_3 -komplekek szerkezetének felderítése. A monomer AlCl_3 $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$ kötésszöge, mint láttuk, nem várható kisebb-

nek, mint ugyanez a kötésszög az alumínium-klorid részvételével képződő donor-akceptor komplexekben.

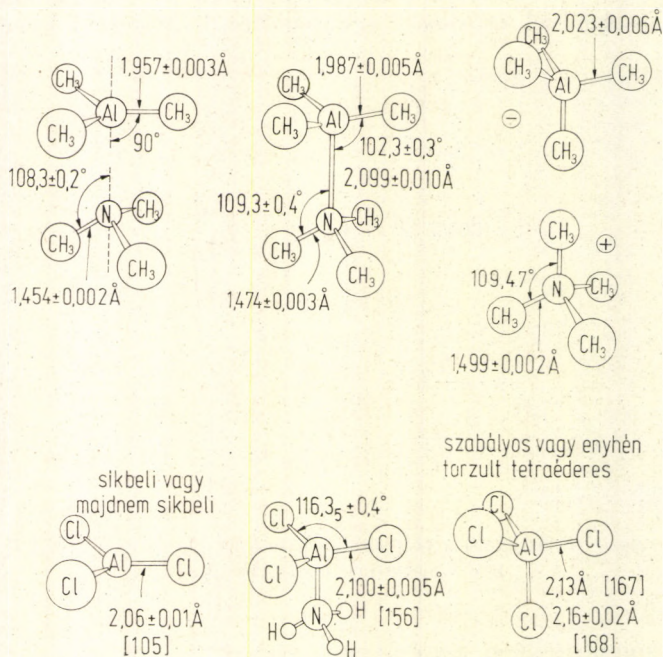
A koordinációs molekula donor és akceptor részének szerkezetét nemcsak a megfelelő monomer molekulák szerkezetével érdekes összehasonlítani. Mivel ezekben



10. ábra. Illusztráció a töltésátviteli komplexképződés geometriai hatásának tárgyalásához

a komplexekben töltésátvitel történik a donortól az akceptor felé, várható, hogy a donor kötésviszonyai — és ennek megfelelően szerkezete is — az izolált DR_3 -molekula és az analóg pozitív DR_4^+ -ion közötti átmeneti jellegű. Hasonlóan, az akceptor szerkezete az izolált AX_3 -molekula és az analóg AX_4^- -ion közötti. Erre ANDERSON, FORGAARD és HAALAND [159], valamint HARGITTAI, HARGITTAI és SPIRIDONOV [156] nyomán a 11. ábra mutat be példát. A töltésátvitel mértékével kapcsolatban érdekes említést tenni a CNDO/2 számí-

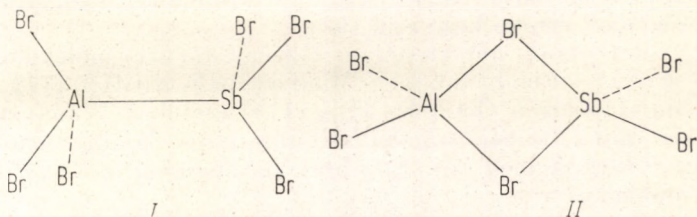
tásokról, amelyek szerint ez az $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ esetében 0,38 egység, 0,19 a $\text{PH}_3 \cdot \text{BH}_3$ és $\text{PHF}_2 \cdot \text{BH}_3$ [136], végül 0,47 az $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ [169] esetében.



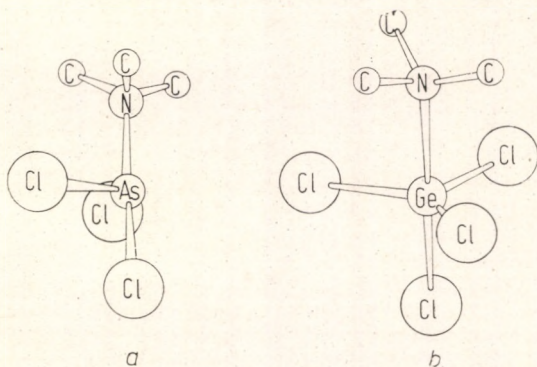
11. ábra. Izolált molekulák, töltésátviteli komplexek és ionok molekulageometriájának összehasonlítása. A nem jelölt hivatkozásokat lásd a szövegben, valamint [159]-ben

A három tárgyalt vegyületcsoporton kívül esik az alumínium-tribromid-antimon-tribromid, amelynek gőzfázisú szerkezetét SZPIRIDONOV és MALKOVA [170] vizsgálta meg elektrondiffrakcióval. Kétféle modellt, etán-

szerűt (I) és hidasat (II),



tanulmányoztak, és a kísérleti eloszlásokkal az (I) konfigurációra számított eloszlások esetén állapítottak meg jó egyezést. Az SbBr_3 rész szerkezete a komplexben gyakorlatilag ugyanaz, mint az izolált SbBr_3 -molekulában [171]. Az AlBr_3 rész geometriája ezzel szemben jelentősen eltér az izolált molekulára feltételezett síkbeli konfigurációtól: $\angle \text{Br}-\text{Al}-\text{Br} = 110 \pm 2^\circ$. További két alumínium-kötéshossz: $r(\text{Al}-\text{Sb}) = 2,52 \pm 0,02 \text{ \AA}$, és



12. ábra. Az $\text{AsCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3^-$ (a) [172] és $\text{GeCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3^-$ molekula (b) [173] hidrogénatomok nélküli modellje

$r(\text{Al}-\text{Br}) = 2,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$. Az utóbbi a dimer alumínium-tribromid, Al_2Br_6 , hidas és terminális kötéstávolságának értéke közé esik [98].

Befejezésül két kristályos fázishoz tartozó molekula-geometriát említünk meg. Mind az $\text{AsCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [172], mind pedig a $\text{GeCl}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ [173] esetében WEBSTER és munkatársai trigonális bipiramisos konfigurációt határoztak meg (vö. 12. ábra), összhangban a VSEPR modellel.

ELEKTRONHIÁNYOS MOLEKULÁK

Az elektronhiányos molekulákat olyan kötésviszonyok jellemzik, amelyekben nem jut két elektron egy kötésre*. Ennek értelmezésére használják a több centrumos kötések fogalmát. Például a háromcentrumos kötés esetében a három atompálya közül egy kötőpályát képez (és ehhez tartozik két elektron), kettő pedig lazító pályát, elektronok nélkül. Az elektronhiányos molekulák elektronszerkezetének és ehhez kapcsolódóan geometriájának megismerése hosszú idő óta kihívást jelent a szerkezeti kémikusok számára. Egyes vegyületosztályok, mint például a boránok, elsősorban kristályos fázisbeli szerkezetéről már alapos ismereteink vannak (lásd pl. LIPSCOMB monográfiája [174] és a későbbi irodalom), míg például a fém-borohidridek esetében széles körű viták jelzik az irodalomban, hogy további kitartó vizsgálódásokra van szükség.

A továbbiakban a boránok, karboránok, fém-borohidridek és néhány hidas szerkezetű fém-alkil gőzfázisú vizsgálatának eredményeit tekintjük át. Hasonlóan sok más vegyületosztályhoz, ezeknek a vegyületeknek a körében is a legtöbb szerkezetet kristályos fázisban, röntgendiffrakcióval határozták meg. Éppen a különleges kötésviszonyok felderítése szempontjából azonban különösen fontosak azok a gőzfázisú vizsgálatok, melye-

* Az „elektronhiányos” elnevezés abból az időből származik, amikor egy kötés kialakításához két elektront feltétlenül szükségesnek tartottak. Ma már ezek a szerkezetek nem számítanak rendhagyónak.

ket mikrohullámú spektroszkópiával végeztek. A mikrohullámú spektroszkópia alkalmazási lehetőségeit tekintve az esetleges nehézségeket már említettük. A boránok és karboránok két szempontból azonban igen előnyösek ilyen vizsgálatra. Az egyik, hogy a bór természetes előfordulásban két izotópból áll (^{10}B és ^{11}B), és ezek aránya 19 és 81 %. Ennek megfelelően a boránok és karboránok spektruma már eleve nagyszámú izotóphelyettesítés mintára vonatkozó információt tartalmaz. A másik előny, hogy a kalitkaszerű molekulák viszonylag merevek, így a zéruspontmozgás miatt az izotóphelyettesítés molekulák geometriája csak igen kis mértékben különbözik egymástól.

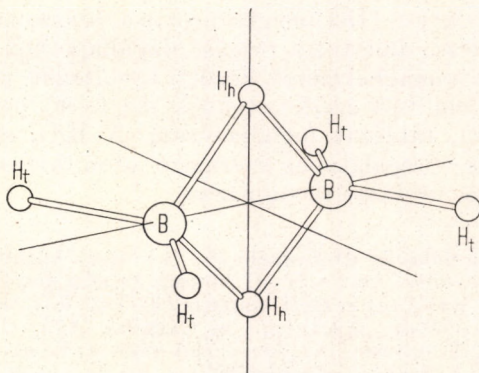
Viszonylag kevés munkát ismerünk a boránok gőzfázisú szerkezetéről. Különféle nehézségek — pl. dipólusmomentum hiánya a mikrohullámú spektroszkópia szempontjából, a hidrogénatomok viszonylag kis elektronszóró képessége, majd a növekvő atomszámmal a molekulák bonyolultsága — akadályozzák a kiterjedtebb vizsgálatokat. Ugyanakkor elég nagy számban végeztek gőzfázisú szerkezetvizsgálatot a meglehetősen bonyolult karboránok köréből. Érdekes módon a kisebb karboránokat eddig majdnem kizárólag mikrohullámú spektroszkópiával vizsgálták, míg az elektrondiffrakciót egész sor nagy karboránmolekula tanulmányozására alkalmazták. A borohidridek vizsgálata nehéz feladatnak tűnik, mivel gyakran a molekula alakja sem ismert. Eddig csak néhány vegyület került sorra, de van olyan (berillium-borohidrid), amelyet többszörösen újravizsgáltak, egyrészt a pontosabb megismerés céljából, másrészt az ellentmondó nézetek és értelmezések miatt. Érdekes arra is felhívni a figyelmet, hogy az elektronhiányos vegyületek körében sokszor sikerrel alkalmazták egymást kiegészítően a különböző fizikai módszerektől származó információkat. Így például a mágneses rezonanciaspektroszkópiát és a mikrohullámú

spektroszkópiát a kisebb karboránok tanulmányozásában [175], a rezgési spektroszkópiai és elektrondiffrakciós adatokat a borohidridek szerkezetének felderítésében kombinálták. A továbbiakban áttekintjük a különböző vegyületesoportokban végzett vizsgálatokat.

BORÁNOK

A legegyszerűbb boránt, a BH_3 -t önálló molekulaként először 1964-ben figyelték meg tömegspektrométeres módszerrel [176, 177]. Feltételezhető, hogy síkbeli geometriájú (D_{3h}).

A *diborán*, B_2H_6 , hidas hidrogénes szerkezete (13. ábra) ma közismert és általánosan elfogadott. Ez az egyik legegyszerűbb és legrészletesebben tanulmányozott elektronhiányos molekula. Geometriáját széles körű viták és számos újrvizsgálat után (lásd pl. a [178] és [179] által közölt hivatkozásokat) PRICE rezgési spektroszkópiai [180], valamint HEDBERG és SCHOMAKER elektrondiffrakciós [178] vizsgálata derítette fel. Az említett elektrondiffrakciós vizsgálat vizuális metodikájú volt,



13. ábra. A diborán-, B_2H_6 -molekula konfigurációja

a meghatározott paraméterértékek azonban a későbbiek során sikerrel állták a nagyobb pontosságú szektor-mikrofotométeres vizsgálatok [179] próbáját is. Amíg azonban a vizuális metodikájú elektrondiffrakcióval esetenként még ma is kielégítő pontosságú atomtávolság-értékeket kaphattak, ezzel a technikával nem volt lehetőség az intramolekuláris mozgások tanulmányozására. Ennek a hiánynak a pótlása volt BARTELL és CARROLL munkájának [179] egyik célja. A másik, a B_2D_6 -molekula egyidejű vizsgálatával, az izotópeffektus megmérése. Ez utóbbi törekvés csak részleges sikerrel járt bizonyos kísérleti hibák fellépése miatt. A modern vizsgálatokban arra is lehetőség nyílt, hogy pontosan körülhatárolt fizikai tartalmú atomtávolság-értékekkel jellemezzék a diborán molekulageometriáját. BARTELL és CARROLL eredményeit az adott termikus egyensúlyhoz tartozó átlagos atomtávolság-értékekkel, az ún. r_g -szerkezettel jellemezte (lásd a molekulageometria reprezentációjáról szóló fejezetet). Ezeket az eredményeket, valamint a COYLE, LAFFERTY és MAKI által nagy felbontású infravörös spektrumból [181] meghatározott effektív r_0 -szerkezetet (a B—B kötés esetében r_s -paraméter) felhasználva, KUCHITSU [182] meghatározta a diboránmolekula r_z -szerkezetét, amelyet a rezgési alapállapothoz tartozó átlagos atommaghelyzetek közötti távolságok jellemeznek.* Az említett szerkezeteknek megfelelő paramétereket a 14. táblázat foglalja össze. A B_2D_6 elektrondiffrakciós vizsgálatából származó atomtávolság-értékeket a 15. táblázat tartalmazza.

* Mivel a hidas és a terminális B—H kötések közötti eltérés erős korrelációban volt a B—H kötések rezgési amplitúdóival [179], és a számított rezgési amplitúdók [182] következetesen nagyobbak voltak a BARTELL és CARROLL [179] által mért értékeknél, KUCHITSU [182] korrekciót vezetett be az elektrondiffrakciós r_g atomtávolság-értékekbe, mielőtt azokat az r_z -szerkezet meghatározására felhasználta volna.

14. táblázat

A B_2H_6 -molekula elektrondiffrakcióval és infravörös spektroszkópiával meghatározott geometriai paraméterei^a

	r_θ^b	r_o^c	r_z^d
$r(B-H_t)$	$1,196_0 (+0,008, -0,006) \text{ \AA}$	$1,200_5 \pm 0,0018 \text{ \AA}$	$1,19_2 \pm 0,01 \text{ \AA}$
$r(B-H_h)$	$1,339_3 (+0,002, -0,006) \text{ \AA}$	$1,320_4 \pm 0,0005 \text{ \AA}$	$1,32_9 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$r(B-B)$	$1,775_0 \pm 0,003_5 \text{ \AA}$	$1,762_8 \pm 0,0013 \text{ \AA}$	$1,77_0 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$r(B \dots H_t)$	$2,588_1 \pm 0,009 \text{ \AA}$		
$\angle H_t-B-H_t$		$121,0 \pm 0,3^\circ$	$121,8 \pm 3^\circ$
$\angle H_h-B-H_h$		$96,2 \pm 0,1^\circ$	$96,5 \pm 0,5^\circ$

^a Itt is és a továbbiakban is: H_t — terminális hidrogénatom, H_h — hidas hidrogénatom;

^b BARTELL és CARROLL elektrondiffrakciós vizsgálata [179];

^c COYLE, LAFFERTY és MAKI infravörös spektroszkópiai vizsgálatából származó effektív paraméterértékek [181];

^d KUCHITSU [182] eredményei az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai adatok alapján.

15. táblázat

A B_2D_6 -molekula elektrondiffrakcióval meghatározott r_g atomtávolság-értékei (Å) [179]

$r(B-D_t)$	$1,198_0 (+0,006, -0,005)$
$r(B-D_h)$	$1,333_5 (+0,002, -0,004)$
$r(B-B)$	$1,771_2 \pm 0,003_5$
$r(B \dots D_t)$	$2,572_3 \pm 0,008$

Érdekes kissé részletesebben foglalkozni a diboránban meghatározott közepes rezgési amplitúdó-értékekkel. Az elektrondiffrakciós radiális eloszlásokat a 14. ábra mutatja be. Szembetűnő, hogy a hidrogénatom részvételel kialakított atomtávolságoknak megfelelő maximumok alacsonyabbak és szélesebbek, mint a B_2D_6 -molekulához tartozó megfelelő maximumok. Ez a zéruspontrezgések következménye. Mivel a hidrogénatomok könnyebbek a deutériumnál, nagyobb rezgési frekvenciájuk, tehát nagyobb zéruspont-energiájuk és rezgési amplitúdójuk van. A diborán intramolekuláris mozgásának fontos jellegzetessége, hogy a hídkötések rezgési amplitúdója nagyobb, mint a terminális kötéseké. Ennek az a magyarázata, hogy a hídkötés hosszabb és kevésbé merev, mint a terminális kötés. BARTELL és CARROLL a hidas és terminális kötés rezgési amplitúdójának arányát a B_2H_6 , illetve B_2D_6 esetében $l_h/l_t = 1,17 \pm 0,06$ -nak és $1,18 \pm 0,05$ -nek találta. Ez összhangban van a Badger-féle szabállyal [183], amely szerint a k erőállandó és az r kötéshossz közötti kapcsolat a

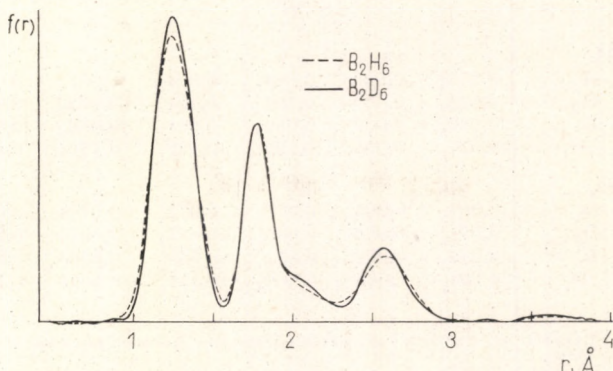
$$k = 1,86 \cdot 10^5 (r - d_{ij})^{-3}$$

kifejezéssel adható meg, ahol a bór-hidrogén kötésekre $d_{ij} = 0,34$ Å. Felhasználva még az erőállandó és a zéruspontrezgések amplitúdója közötti, szigorúan csak kétatomos molekulákra érvényes összefüggést:

$$l = (16\pi^2 \mu k / h^2)^{\frac{1}{2}},$$

ahol μ a redukált tömeg, BARTELL és CARROLL nyomán kapjuk, hogy

$$\frac{l_h}{l_t} = \left(\frac{r_h - 0,34}{r_t - 0,34} \right)^{\frac{3}{2}}.$$



14. ábra. A B_2H_6 és B_2D_6 elektrondiffrakciós adatokból kapott radiális eloszlása [179]

A B_2H_6 és B_2D_6 esetében az l_h/l_t arányra egyaránt 1,12 adódik. A kísérleti és az elméletileg becsült érték közötti jó egyezés is alátámasztja azt, hogy a hidas és terminális kötések között meghatározott eltérés reális. CYVIN és VIZI spektroszkópiai számításai [184] szerint az l_h/l_t arány valamivel kisebb, 1,03 a B_2H_6 és 1,04 a B_2D_6 esetében. A 16. táblázat bemutatja az elektrondiffrakcióval meghatározott, valamint a spektroszkópiai adatokból két független munkában számított átlagos rezgési-amplitúdó-értékeket.

A diboránnal kapcsolatos kiterjedt elméleti és számítási munkákról rövid áttekintést nyújt LONG összefoglaló dolgozata [185].

16. táblázat

A B_2H_6 és B_2D_6 elektrondiffrakcióval meghatározott (ED) és spektroszkópiai adatokból számított (SP) közepes rezgési amplitúdói ($\bar{A}$)

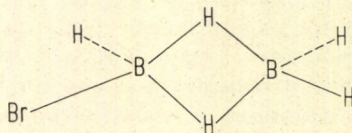
	ED ^a	SP			
		0K ^b	298K ^b	0K ^c	298K ^c
B_2H_6					
B—H _t	$0,073_4 \pm 0,006$	$0,084_5$	$0,084_5$	0,0919	0,0920
B—H _h	$0,085_7 \pm 0,009$	$0,101_5$	$0,101_5$	0,0950	0,0951
B—B	$0,060_8 \pm 0,002$	$0,059_9$	$0,061_1$	0,0565	0,0573
B...H _t	$0,117_8 \pm 0,005$	$0,129_1$	$0,122_7$	0,1264	0,1332
B_2D_6					
B—D _t	$0,064_3 \pm 0,005$	$0,072_3$	$0,072_3$	0,0786	0,0787
B—D _h	$0,075_6 \pm 0,006$	$0,086_8$	$0,087_1$	0,0815	0,0818
B—B	$0,059_5 \pm 0,002$	$0,059_4$	$0,060_8$	0,0560	0,0570
B...D _t	$0,104_9 \pm 0,005$	$0,106_4$	$0,117_7$	0,1091	0,1202

^a BARTELL és CARROLL, az elektrondiffrakciós kísérleti hőmérséklet 25 °C volt [179];

^b KUCHITSU [182];

^c CYVIN és VIZI [184].

A *bromo-diborán*, B_2H_5Br , szerkezetét először CORNWELL derítette fel mikrohullámú spektroszkópiával [186]. A pontosabb szerkezetmeghatározást 20 évvel később



FERGUSON és CORNWELL végezte el ugyanennek a módszernek modernebb változatával [187]. A vizsgálat egyik érdekessége az, hogy az $r(B-B)$, $r(B-Br)$ és

$\angle$ B—B—Br paraméter r_s -szerkezetnek megfelelő értékét két egymástól független izotóphelyettesítéses eljárással is meghatározták. A két értéksor a hibahatáron belül jól egyezik, amint azt az alábbi adatok mutatják:

	$^{11}\text{B}_2\text{H}_5^{81}\text{Br}$ -ből kiindulva	$^{10}\text{B}_2\text{H}_5^{81}\text{Br}$ -ből kiindulva
$r_s(\text{B—B})$	$1,773_8 \pm 0,002_8 \text{ \AA}$	$1,771_3 \pm 0,002_7 \text{ \AA}$
$r_s(\text{B—Br})$	$1,927_9 \pm 0,006_3 \text{ \AA}$	$1,931_5 \pm 0,004_9 \text{ \AA}$
$\angle$ B—B—Br	$121,47 \pm 0,33^\circ$	$121,30 \pm 0,25^\circ$

Átlag

$$\begin{aligned} &1,773 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ &1,930 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ &121,4 \pm 0,3^\circ \end{aligned}$$

Sikerült még a két hidas hidrogénatom közötti távolságot is meghatározni ($1,954 \pm 0,002 \text{ \AA}$), a fennmaradó paramétereket azonban további független adatok hiányában már nem. Azt viszont megállapították, hogy a kísérletileg meghatározott tehetetlenségi nyomatékokkal jó egyezésben vannak az $r(\text{B—H}_t)$ és $\angle$ B—B— H_t paraméterre BARTELL és CARROLL által a diboránra kapott elektrondiffrakciós eredmények [179].

A bromo-diborán és a diborán molekulageometriájának összehasonlítása során FERGUSON és CORNWELL becslést végzett arra vonatkozóan, hogy milyen korrekciót kell alkalmazni a B—B kötésre meghatározott r_s - és a $\text{H}_h \dots \text{H}_h$ távolságra kapott r_0 -paraméterekben az r_z -adatok előállításához. Erre azért volt szükség, mert míg a B_2H_6 -ra vonatkozó elektrondiffrakciós eredményeket és a $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$ -ra vonatkozó spektroszkópiai adatokat a molekulamozgások különbözőképpen befolyá-

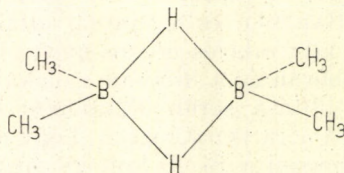
solják, addig az r_z -szerkezetek megfelelő alapot nyújtanak az összehasonlításra. A diborán r_z szerkezeti paramétereit a 14. táblázat tartalmazza, a bromo-diboránra pedig a következő korrigált értékeket kapták:

$$r_z(\text{B—B}) = 1,773 \pm 0,015 \text{ \AA}$$

$$r_z(\text{H}_h \dots \text{H}_h) = 1,99_2 \pm 0,02_6 \text{ \AA}.$$

Az r_z -szerkezet alapján végzett összehasonlítás azt mutatja, hogy a B—B és $\text{H}_h \dots \text{H}_h$ atomtávolság alig változik meg, ha az egyik terminális hidrogénatomot brómatomra cseréljük. Hasonlóan érzéketlen ilyen szubsztitúcióra az etilén szén-szén kötéstávolsága [187]. A bromo-diborán szerkezetével kapcsolatban meg kell még jegyezni, hogy a mikrohullámú spektrum adatai nem zárják ki azt a lehetőséget, hogy a hidas hidrogénatomok nem egyenlő távolságra vannak a két bóratomtól, valamint hogy a két bóratom és a két hidas hidrogénatom nincs egy síkban [187].

A *tetrametil-diborán*, $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{H}_2$, molekulageometriáját CARROLL és BARTELL derítette fel elektrondiffrakcióval [188]. A diboránnal azonos típusú hidas hidrogénes szerkezetben:



meghatározott $r_g(\text{B—C}) = 1,590 \pm 0,003 \text{ \AA}$ érték valamivel nagyobb a $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ B—C kötésére kapottnál (4. táblázat). A B—B kötés ($1,840 \pm 0,010 \text{ \AA}$) pedig lényegesen hosszabb a diboránban megfigyelt kötésnél

(14. táblázat). A diboránnak és származékainak molekulageometriáját szénhidrogén-molekulák szerkezetével összehasonlítva, CARROLL és BARTELL tárgyalja a különféle kötéselméleti elképzelések alkalmazhatóságát [188].

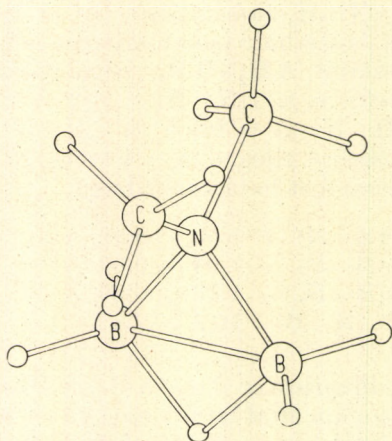
Már HEDBERG és STOSICK vizuális elektrondiffrakciós vizsgálata [189] igazolta azt a feltételezést, miszerint az *amino-diborán*-, $\text{H}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ -, és az *N,N*-*dimetil-amino-diborán*-, $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ -molekulában a szubsztituens a diborán egyik hidas hidrogénatomjának helyét foglalja el a 15. ábra szerint. A $\text{H}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ vizsgálatában C_{2v} szimmetriát feltételezve, az $r(\text{N—H}) = 1,02 \text{ \AA}$, $r(\text{B—H}_h) = 1,35 \text{ \AA}$, $\angle \text{H—N—H} = 109,5^\circ$ és $\angle \text{H—B—H} = 120^\circ$ paraméterértékeket elfogadva, a következő kötéshosszakat és kötésszöget határozták meg:

$$\begin{aligned} r(\text{B—N}) &= 1,50_4 \pm 0,02_6 \text{ \AA} \\ r(\text{B—B}) &= 1,93 \pm 0,09 \text{ \AA} \\ r(\text{B—H}_h) &= 1,15 \pm 0,09 \text{ \AA} \\ \angle \text{B—N—B} &= 76,2 \pm 2,8^\circ; \end{aligned}$$

valamint megállapították, hogy a B—B kötés iránya és a BH_2 -csoport síkja által bezárt szög $15 \pm 20^\circ$. A dimetilszármazék szerkezetmeghatározását COHEN és BEAUDET mikrohullámú spektroszkópiával [190] megismételte. Korszerű vizsgálatuk eredményei mellett a 17. táblázat tartalmazza HEDBERG és STOSICK adatait is, amelyek a nagy bizonytalanság ellenére is helyesnek bizonyultak. A két amino-diborán szerkezetét a diborán molekulageometriájával összehasonlítva láthatjuk, hogy a paraméterértékek az aminoszármazékok kevésbé elektronhiányos jellegére utalnak. Ezt mutatja például a B—N kötés relatív erősségének növekedése a diborán B—H_h kötéséhez képest [189].

A *tetraborán*, B_4H_{10} , és a *pentaborán*, B_5H_9 , esetében is csak vizuális metodikájú elektrondiffrakcióval nyert adataink vannak; szerzőik HEDBERG, JONES és SCHO-

MAKER [26]. A molekulakonfigurációkat a 16. ábra mutatja be. A tetraborán esetében az elektrondiffrakciós eredmények összhangban vannak a röntgendiffrakciós adatokkal [27], csakúgy mint a pentaborán esetében [191], ahol az eredmények helyességét még mikrohullámú spektroszkópiai adatok [192] is alátámasztják.



15. ábra. A $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ -molekula felépítése [189]

Az elektrondiffrakciós eredmények nagy bizonytalanságát és a hidrogénatomok helyzetére vonatkozó röntgendiffrakciós adatok hibáját figyelembe véve, LIPSCOMB [174] a kétféle technikával kapott adatok alapján a következő szerkezeti paraméterek alkalmazását ajánlja. A tetraborán esetében $r(\text{B1}—\text{B2}) = 1,84 \text{ \AA}$, $r(\text{B1}—\text{B3}) = 1,71 \text{ \AA}$, $\angle \text{B2}—\text{B1}—\text{B4} = 98^\circ$, $r(\text{B}—\text{H}_t) = 1,19 \text{ \AA}$, $r(\text{B1}—\text{H}_h) = 1,33 \text{ \AA}$ és $r(\text{B2}—\text{H}_h) = 1,43 \text{ \AA}$. A pentaborán esetében pedig a tetragonális piramis alapján levő B—B kötésekre $1,80 \text{ \AA}$, a többire $1,69 \text{ \AA}$.

17. táblázat

Az *N,N*-dimetil-amino-diborán-molekula geometriai paraméterei

	I ^a	II ^b
$r(\text{B}-\text{B}), \text{\AA}$	$1,916 \pm 0,004$	$1,92 \pm 0,11$
$r(\text{B}-\text{H}_t), \text{\AA}$	$1,191 \pm 0,010$ $- 0,003$	
$r(\text{B}-\text{H}_h), \text{\AA}$	$1,365 \pm 0,006$	
$r(\text{B}-\text{N}), \text{\AA}$	$1,544 \pm 0,010$	$1,55_4 \pm 0,02_6$
$r(\text{C}-\text{N}), \text{\AA}$	$1,488 \pm 0,010$	$1,48_3 \pm 0,02_9$
$\angle \text{H}_t-\text{B}-\text{H}_t$	$119,6 \pm 0,5^\circ$	
$\angle \text{B}-\text{H}_h-\text{B}$	$89,1 \pm 0,9^\circ$	
$\angle \text{B}-\text{N}-\text{B}$	$76,8 \pm 1^\circ$	$76,4 \pm 5,5^\circ$
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{C}$	$110,0 \pm 1^\circ$	$111,5 \pm 2,5^\circ$
$\angle \text{C}-\text{N}-\text{B}$		$116,2 \pm 1,0^\circ$
$\angle \varepsilon^c$	$16,7 \pm 1^\circ$	

^a Mikrohullámú spektroszkópia, COHEN és BEAUDET [190];

^b vizuális elektrondiffrakció, HEDBERG és STOSICK [189];

^c a B-B kötés iránya és a BH₂-csoport síkja által bezárt szög.

A pentaborán HROSTOWSKI és MYERS által végzett mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálatának [192] eredményei összhangban vannak azzal, hogy a bóratomváz tetragonális piramisos szerkezetű, amely a következő geometriai paraméterekkel jellemezhető (az atomok számozása megfelel a 16. ábrának):

$$r(\text{B1}-\text{B2}) = 1,687 \pm 0,005 \text{\AA}$$

$$r(\text{B2}-\text{B2}) = 1,800 \pm 0,003 \text{\AA}.$$

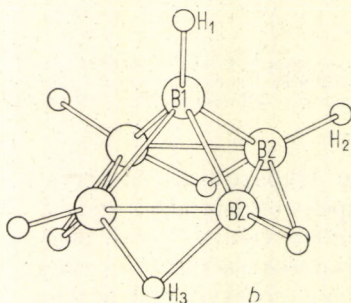
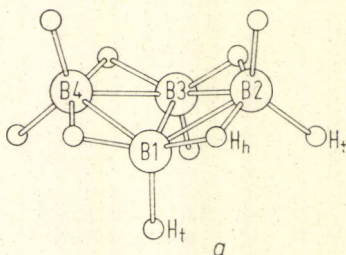
A molekula C_4 vagy C_{4v} szimmetriájú. A C_{4v} szimmetria feltételezésével, és elfogadva az $r(\text{B1}-\text{H1})=r(\text{B}-2\text{H2})=1,22 \text{\AA}$ értéket, a vizsgálat még a további adatokat

szolgáltatta:

$$r(\text{B2—H3}) = 1,35 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

és

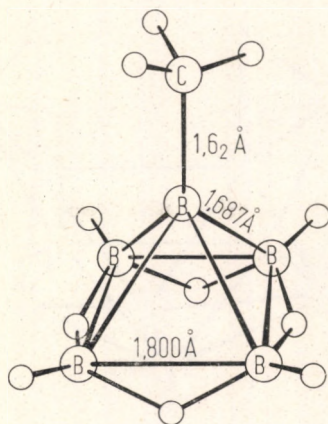
$$\angle \text{B1—B2—H2} = 136^\circ 10' \pm 30'.$$



16. ábra. (a) Tetraborán, B_4H_{10} , (b) pentaborán, B_5H_9

COHEN és BEAUDET [193] korszerű mikrohullámú spektroszkópiai technikával tanulmányozta az 1-metil-pentaborán(9)-t, $1\text{-CH}_3\text{B}_5\text{H}_8$, elsősorban az intramolekuláris mozgás felderítése céljából. A molekula alakját és a meghatározott kötéshosszakat a 17. ábra mutatja

be. Gyakorlatilag szabad forgást állapítottak meg a B—C tengely körül. A pentaboránok szerkezetét később még érintjük a kis karboránokra vonatkozó eredmények ismertetésénél (102. oldal).



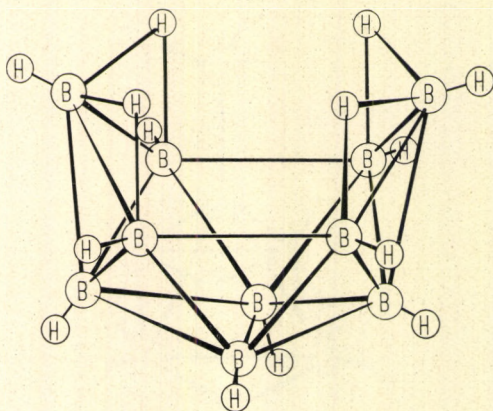
17. ábra. Az 1-metil-pentaborán(9)-molekula alakja és a mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott kötéshosszak [193]

A legnagyobb boránmolekula, amelynek geometriáját gőzfázisban tanulmányozták, a *dekaborán*, $B_{10}H_{14}$. VILKOV, MASZTRJUKOV és AKISIN elektrondiffrakciós vizsgálatának [194] célja elsősorban annak felderítése volt, hogy mennyire különbözik a gőzfázisú szerkezet a kristályos fázisbelitől [195]. Elsősorban a radiális eloszlás analízise alapján megállapították, hogy a kétféle szerkezet a kísérleti hibahatáron belül jól egyezik. A kísérleti radiális eloszlás maximumainak helyei és a megfelelő atomtávolságok a következők:

$$\begin{aligned} 1,175 \text{ Å} & \quad r(\text{B—H}) \\ 1,78_5 \text{ Å} & \quad r(\text{B—B}) \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll} 2,81 \text{ \AA} & r(\text{B} \dots \text{H}), r(\text{B} \dots \text{B}) \\ 3,88 \text{ \AA} & r(\text{B} \dots \text{B}), r(\text{B} \dots \text{H}). \end{array}$$

A molekula alakját a 18. ábra mutatja be.



18. ábra. Dekaborán, $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$

KARBORÁNOK

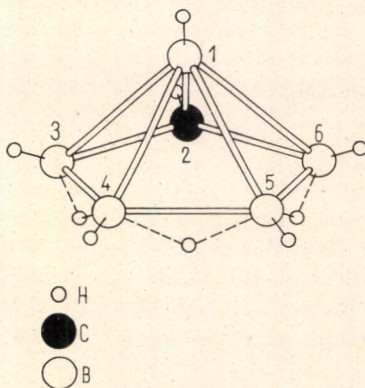
A karboránok a 60-as évek eleje óta szerepelnek az irodalomban, a boránokból úgy származtathatók, hogy a szénatomok az utóbbi bóratomvázába épülnek be (a szénatom izoelektronos a B—H-csoporttal, vagy a B^- -ionnal). Kémiai viselkedés szempontjából a karboránok talán legfontosabb jellegzetessége a nagy stabilitás. Szerkezetükben valószínűleg az a legérdekesebb, hogy a szénatom formális koordinációja négynél nagyobb.

A 2-karbahexaborán(9), CB_5H_9 , előállítását 1968-ban írta le DUNKS és HAWTHORNE [196] és magmáneses

rezonanciaspektroszkópiával megállapította, hogy a molekulában két egymással ekvivalens bóratompár, három hidas helyzetű hidrogénatom és egy csúcsban levő bóratom van. A pentagonális piramisos szerkezetet a 19. ábra mutatja be. CHEUNG és BEAUDET tanulmányozta a vegyület mikrohullámú spektrumát [197]. Izotóphelyettesítéseket csak a bóratomokon végeztek, és az alábbi atomtávolságokat határozták meg:

$r(\text{B3—B4})$	1,759 Å
$r(\text{B4—B5})$	1,830 Å
$r(\text{B1—B3})$	1,782 Å
$r(\text{B1—B4})$	1,781 Å.

A meghatározott bizonytalanság az egyes kötésekre 0,007 Å vagy valamivel nagyobb. A mikrohullámú spektrum teljes összhangban van a DUNKS és HAWTHORNE által javasolt szerkezettel. A szénatom helyzetét csak a hidrogénatomok helyzetének feltételezésével lehetett volna meghatározni, az utóbbiak megváltozá-



19. ábra. 2-Karbaheptaborán(9) [196]

sára azonban a szénatom koordinátái igen érzékenyen reagáltak. A kísérleti megoldás a szénatomra végzett izotóphelyettesítéses vizsgálat lenne. A meghatározott paramétereket felhasználva és a hidrogénatomok helyzetére feltételezéseket alkalmazva CNDO/2 számításokat végeztek. A kísérletileg meghatározott forgási állandókkal jól egyező forgási állandójú geometria, amely a számítások szerint az energiaminimumhoz tartozik, a következő paramétereket tartalmazta:

$$\begin{array}{ll} r(\text{C—B1}) & 1,713 \text{ \AA} \\ r(\text{C—B3}) & 1,530 \text{ \AA} \\ \angle \text{H—C—B1} & 130^\circ. \end{array}$$

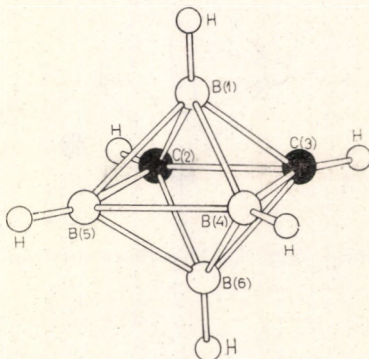
Ezek az eredmények nem voltak érzékenyek a hidrogénatomok helyzetére vonatkozó feltételezésekre [197].

A *klozo-2,3-dikarbahexaborán*(6), $\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$, esetében is már a magmágneses rezonanciaspektrum alapján sikerült helyesen következtetni a molekula alakjára és szimmetriájára [198]. A molekulageometriát részletesebben BEAUDET és POYNTER mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálata [199] derítette fel. A molekula konfigurációját és az atomok számozását a 20. ábra mutatja be. A 13 izotóphelyettesítéses minta mikrohullámú spektruma felhasználásával meghatározott atomtávolságok a következők:

$$\begin{array}{ll} r(\text{B1—B6}) & 2,434 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ r(\text{C2—B4}) & 2,297 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ r(\text{B1—B4}) & 1,721 \pm 0,015 \text{ \AA} \\ r(\text{B4—B5}) & 1,752 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ r(\text{B4—C3}) & 1,605 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ r(\text{C2—C3}) & 1,540 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ r(\text{B1—C2}) & 1,627 \pm 0,015 \text{ \AA}. \end{array}$$

Az itt tárgyalt ún. kis karboránok nagy részét mikrohullámú spektroszkópiával vizsgálták. Ez a módszer

azonban nem alkalmas például a *klozo-1,6-dikarbahexaborán(6)*, $B_4C_2H_6$, vizsgálatára, mert ennek a molekulának nincs permanens dipólusmomentuma. Szerkezetét MASTRYUKOV, DOROFEEVA, VILKOV, ZHIGACH, LAPTEV és PETRUNIN vizsgálta meg elektrondiffrakcióval [200].



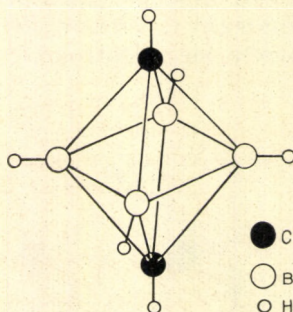
20. ábra. *klozo-2,3-Dikarbahexaborán(6)* [199]

A magmágneses rezonancia- és az infravörös spektrummal [198] összhangban a molekula konfigurációjára D_{4h} szimmetriájú modellt fogadtak el, amelyet a 21. ábra mutat be. Ilyen modell esetén a geometriát négy független paraméter határozza meg, melyek megválasztása lehet például a C—H, B—H, B—B és B—C kötés hossza. Az $r(\text{C—H}) = 1,11 \text{ \AA}$ érték feltételezésével a következő $r_g(1)$ tartalmú kötéstávolságokat határozták meg:

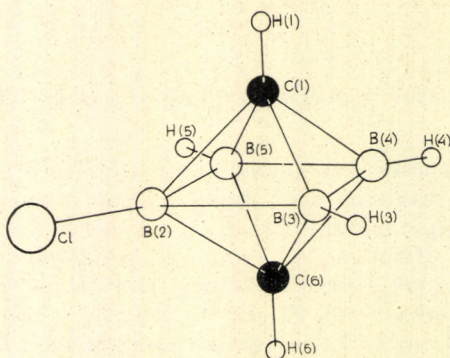
$r(\text{B—H})$	$1,15 \pm 0,03 \text{ \AA}$
$r(\text{B—B})$	$1,725 \pm 0,012 \text{ \AA}$
$r(\text{B—C})$	$1,635 \pm 0,004 \text{ \AA}$

Egy ettől független, ugyancsak elektrondiffrakciós vizsgálat [201] a B—B és B—C kötésre a fentiekkel jól

egyező eredményt szolgáltatott. A C—H és B—H kötésre meghatározott érték pedig 1,104 Å és 1,244 Å.



21. ábra. klozo-1,6-Dikarbahehexaborán(6) [200]



22. ábra. 2-Kloro-1,6-dikarbahehexaborán(6) [202]

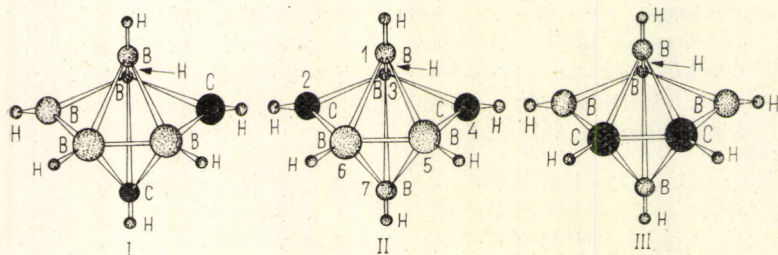
Az előbbi vegyülettől eltérően, klórszármazékának, a 2-kloro-1,6-dikarbahehexaborán(6)-nak, $B_4C_2H_5Cl$, van dipólusmomentuma. Mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálatáról MCKOWN és BEAUDET számolt be [202]. Csak

a bóratomokra vonatkozóan alkalmaztak izotóphelyettesítéses mintákat, így a szerkezetmeghatározás nem teljes. A 22. ábrának megfelelő, C_{2v} szimmetriájú molekulamodellt feltételezve azonban sikerült a molekula nehézatomvázát leíró geometriai paramétereket meghatározni. Mivel a szénatomon izotóphelyettesítést nem végeztek, az $r(B-C)$ kötéstávolságokat különböző feltételezések mellett is kiszámították, de az így kapott értékek nagyon kevésbé voltak érzékenyek az alkalmazott feltételezésekre. A meghatározott kötéshosszak és kötésszögek a következők:

$r(B2-Cl)$	$1,823 \pm 0,010 \text{ \AA}$
$r(B2-B3)$	$1,671 \pm 0,010 \text{ \AA}$
$r(B3-B4)$	$1,702 \pm 0,005 \text{ \AA}$
$r(C6-B2)$	$1,59 \pm 0,04 \text{ \AA}$
$r(C6-B4)$	$1,61 \pm 0,04 \text{ \AA}$
$r(C6-B3)$	$1,63 \pm 0,04 \text{ \AA}$
$\angle B2-B3-B4$	$87,7 \pm 0,5^\circ$
$\angle B3-B4-B5$	$91,0 \pm 0,2^\circ$
$\angle B3-B2-B5$	$93,6 \pm 0,5^\circ$

A 2,4-dikarbaheptaborán(7), $B_5C_2H_7$, infravörös és magmágneses rezonanciaspektruma alapján a szerkezet több fontos jellegzetességét is megállapította ONAK, GERHART és WILLIAMS [203] a vegyület előállítását egyébként elsőként leíró munkájában. A spektrumok szerint a szerkezetben nincsenek hidas hidrogénatomok, viszont van két egymással nem ekvivalens bóratompár. Arra is következtettek, hogy a molekula felépítése kalitkaszerű, de a szénatomok helyzetéről nem nyertek információt. HOFFMANN és LIPSCOMB molekulapályaszámításai szerint [204] a többi lehetségesnél valamivel előnyösebb az a szerkezet, amelyben a pentagonális piramis alapján van a két szénatom, és ezeket egy bóratom választja el egymástól. Más szerkezeteket sem

tudtak azonban biztonságosan kizárni, így BEAUDET és POYNTER mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálatának [205] egyik célja a 23. ábrán bemutatott szerkezetek közötti választás volt. Az eredmény kétséget kizáróan alátámasztotta HOFFMANN és LIPSCOMB előrejelzésének



23. ábra. A $B_5C_2H_7$ -molekula három vizsgált konfigurációja. A mikrohullámú spektrum szerint a (II) szerkezet valósul meg [205]

helyességét. A meghatározott kötéstávolságok és kötésszögek pedig a következők (az atomok számozását a 23. ábra tünteti fel):

$r(C2-B6)$	1,5627 Å
$r(C2-B3)$	1,5455 Å
$r(C2-B1)$	1,7077 Å
$r(B5-B6)$	1,6508 Å
$r(B1-B5)$	1,8146 Å
$r(B1-B3)$	1,8177 Å
$\angle C2-B3-C4$	$99^\circ 52'$
$\angle B3-C4-B5$	$116^\circ 51'$
$\angle C4-B5-B6$	$103^\circ 13'$
$\angle B1-B3-B7$	$79^\circ 42'$

Bizonytalanságokat a $\angle C2-B3-C4$ paraméter ($\pm 30'$) kivételével nem közöltek.

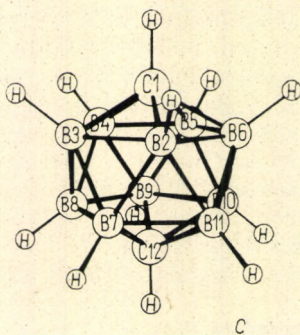
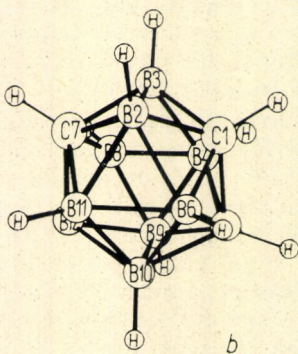
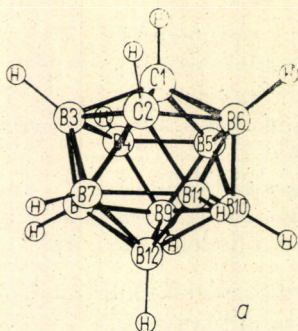
A *dikarba-klozo-dodekaborán*(12), $B_{10}C_2H_{12}$, vagy röviden *karborán* háromféle izomerje ismert. Aszerint, hogy az ikozaéderes szerkezetben hol helyezkednek el a szén-atomok, a három izomer a következő (modelljüket a 24. ábra mutatja be):

- 1,2-dikarba-klozo-dodekaborán(12) vagy *o*-karborán,
- 1,7-dikarba-klozo-dodekaborán(12) vagy *m*-karborán,
- 1,12-dikarba-klozo-dodekaborán(12) vagy *p*-karborán.

Mindhárom izomer gőzfázisú molekulageometriáját elektrondiffrakcióval tanulmányozták.

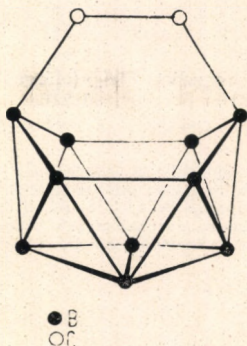
Az *o*-karboránt először VILKOV, MASZTRJUKOV, AKISIN és ZSIGACS [206] vizsgálta meg. Mivel a karboránmolekula bonyolult, a geometria teljes felderítését nem remélhették. Munkájuk egyik célja a szén-szén kötés orientációjának megállapítása volt. A vizsgálat idején ugyanis az *o*-karborán felépítésével kapcsolatban az irodalomban kétféle nézet terjedt el. Az egyik szerint [204, 207] a C—C kötés a dekaborán bóratomvázát szabályos ikozaéderré egészíti ki (24/a ábra). A másik feltételezés szerint [208] ez a kötés az etilénhez hasonló részként épül be a vázba, és a kialakuló szerkezet „kosárra” emlékeztet, amit a 25. ábra illusztrál. Az első elektrondiffrakciós vizsgálat szerint a bóratomok közötti kötés hosszának átlagos értéke $1,76 \pm 0,01 \text{ \AA}$, az $r(B—C)$ kötéshossz pedig 1,60 és 1,70 $\text{\AA}$ között van. Az *o*-karborán felépítésének kérdését azonban sajnos nem sikerült eldönteni, mivel az alábbiakban jellemzett két modell lényegében egyforma egyezést mutatott a kísérleti adatokkal: 1. ikozaéderes konfiguráció, $r(C—C) = 1,68 \text{ \AA}$ és $r(B—C) = 1,70 \text{ \AA}$; 2. „kosár” alak, $r(C—C) = 1,40 \text{ \AA}$ és $r(B—C) = 1,60 \text{ \AA}$.

A karboránszármazékok további vizsgálata azonban egyértelműen bizonyította, hogy ezekben a rendszerekben az ikozaéderes felépítés valósul meg. BOHN és BOHN elektrondiffrakciós vizsgálata [209] ezt az *o*-karborán



24. ábra. (a) 1,2-Dikarba-klozo-dodekaborán(12), másnéven *o*-karborán [209]; (b) 1,7-dikarba-klozo-dodekaborán(12), másnéven *m*-karborán [209]; (c) 1,12-dikarba-klozo-dodekaborán(12) másnéven *p*-karborán [209]

esetére is igazolta. A meghatározott kötéshosszértékeket a 18. táblázat tartalmazza. Láthatjuk, hogy az eredmények összhangban vannak a korábbi vizsgálat megállapításaival. Ugyanakkor ez a vizsgálat részletesebb betekintést adott az *o*-karborán szerkezetébe, megmutatta az ikozaéderes szerkezet enyhe torzulását, és sikerült több közepes rezgési amplitúdót is meghatározni.



25. ábra. Az *o*-karborán bór-szén vázára korábban feltételezett, de nem igazolt, „kosár”-szerű felépítés

VILKOV, MASZTRJUKOV, ZSIGACS és SZIRJACKAJA végezte el a *C,C'*-dimetil-*o*-karborán, $B_{10}C_2H_{10}(CH_3)_2$, elektrondiffrakciós vizsgálatát [210], amely egyértelműen ikozaéderes szerkezetet állapított meg. A molekulamodellt a 26. ábra illusztrálja. A kötéstávolságok meghatározása nehézségbe ütközött. A kísérleti adatokkal legjobb egyezést mutató modell adatai között szerepel $r(C-C) = 1,70 \pm 0,1 \text{ \AA}$ és $r(B-C) = 1,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

A *m*-karborán, más néven *neokarborán* elektrondiffrakciós vizsgálatában VILKOV, MASZTRJUKOV, ZSIGACS és SZIRJACKAJA [211] karboránszármazékok szerkezetét

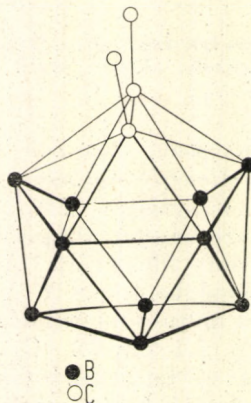
18. táblázat

Az *o*-, *m*- és *p*-karboránban meghatározott
kötéshosszak* (Å)

	<i>orto</i> -	<i>meta</i> -	<i>para</i> -
$r(\text{C}-\text{C})$	$1,653 \pm 0,049$		
$r(\text{B}-\text{C})$	$1,711 \pm 0,014$	$1,720 \pm 0,009$	$1,710 \pm 0,011$
$r(\text{B}-\text{B})^{**}$		$1,831 \pm 0,052$	
	$1,802 \pm 0,013$	$1,791 \pm 0,015$	$1,792 \pm 0,007$
	$1,789 \pm 0,009$	$1,817 \pm 0,013$	$1,772 \pm 0,013$
$r(\text{C}-\text{H})$	$1,15$ (elfogadva)	$1,15$ (elfogadva)	$1,15 \pm 0,09$
$r(\text{B}-\text{H})$	$1,216$ (elfogadva)	$1,216$ (elfogadva)	$1,216 \pm 0,021$

* BOHN és BOHN elektrondiffrakciós vizsgálatának [209] r_p jelentésű eredményei;

** a B—B kötéshosszra megadott értékek felülről lefelé a következő kötésekre vonatkoznak: az *o*-karboránban B6—B11 és B7—B11; a *m*-karboránban B2—B3, B2—B5 és B5—B6, valamint a szénatomoktól távolabbi kötések; a *p*-karboránban B2—B3 és B2—B7. Az atomok számozását a 24. ábra mutatja.



26. ábra. C,C'-dimetil-*o*-karborán bór-szén váza [210]

alapul véve feltételezte az ikozaéderes felépítést, és a következő kötéstávolságokat határozta meg:

$$\begin{aligned} r(\text{B—B}) &= r(\text{B—C}) = 1,77_5 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ r(\text{B—H}) &= 1,21 \pm 0,03 \text{ \AA} \end{aligned}$$

A neokarboránban tehát a B—B kötés hossza hasonló a más boránok és bórorganikus vegyületek esetében talált értékhez. Ezzel a megállapítással összhangban vannak BOHN és BOHN eredményei is [209], amelyeket a 18. táblázat tartalmaz. Ugyanakkor érdemes megjegyezni, hogy BEALL és LIPSCOMB [212] a neokarborán kristályos dibrómszármazékában az ikozaéderes szerkezetet, különösen a szénatomok környezetében, jelentősen torzultnak találta. Az egyik B—B kötés $1,89 \pm 0,04 \text{ \AA}$ hosszú. A neokarborán elektrondiffrakciós adatai azonban ilyen szerkezettel nem egyeztethetők össze [213].

A *B, B'-dijód-neokarborán*, $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{10}\text{I}_2$, elektrondiffrakciós vizsgálatával VILKOV, HAIKIN, ZSIGACS és SZIRJAKAJA [214] egyik fő célja annak megállapítása volt, hogy a jódatomok melyik bóratomhoz kapcsolódnak. Néhány kiválasztott modellt figyelembe véve arra a következtetésre jutottak, hogy helyes a molekulára ikozaéderes szerkezetet feltételezni. A kísérleti adatokkal jó egyezést mutatott az a modellkeverék, amelyben a 9,10-dijód-karborán-1,7 és az 5,12-dijód-karborán-1,7 egyenlő arányban szerepelt. Másrészt viszont sikerült kizárni a 2,9-dijód-karborán-1,7 jelenlétét. Az említett számítások a 24. ábra jelölésének felelnek meg.

A *C, C'-dijód-neokarborán*, $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{10}\text{I}_2$, elektrondiffrakciós vizsgálatában [215] a B_{10}C_2 -vázra ikozaéderes szerkezetet feltételezve, a C—I kötés hosszát $1,97 \pm 0,02 \text{ \AA}$ -nek találták. Ha azonban olyan modellt alkalmaztak, amelyben az ikozaéderes konfiguráció deformálódik, a kísérleti adatokkal való egyezéshez $r(\text{C—I})$ értékét növelni kellett.

A *p*-karborán BOHN és BOHN által végzett elektron-diffrakciós vizsgálata [209] szolgáltatta az itt tárgyalt nagy karboránmolekulák körében a legpontosabb eredményeket, ami a molekula nagyobb szimmetriájának köszönhető. A molekula modelljét a 24. ábra, a meghatározott kötéstávolságokat a 18. táblázat mutatja be. A bór-szén ikozaéderes váz torzulása olyan, mintha a szabályos ikozaédert a C...C tengely mentén 10%-kal összenyomták volna. Valószínűleg ezzel a torzulással kapcsolatos, hogy a H—B₂—B₇ kötesszög $130,0 \pm 1,8^\circ$, ami mintegy 8° -kal nagyobb, mint a szabályos szerkezethez tartozó érték.

A karboránok kötésviszonyainak részletes tárgyalása nem feladatunk,* csupán arra szorítkozunk, hogy néhány paramétert egybevevünk az analóg molekulákban. Érdekes megfigyelni a kötések meghosszabbodását a vázatomok koordinációs számának növekedésével. Tekintsük először a szénatomok koordinációját. A 4-es koordinációjú szénatom a B(CH₃)₃-molekulában 1,578 Å hosszú B—C kötést képez (vö. 4. táblázat). Az 1,6-C₂B₄H₆-ban 5-ös koordinációjú szénatom van, és $r(\text{B—C}) = 1,635 \text{ Å}$. E vegyület klórszármazékában a B—C kötések hosszát nem ismerjük a jelen összehasonlításhoz kielégítő pontossággal. Hatos koordinációjú a szénatom az 1,12-C₂B₁₀H₁₂-ben, ahol $r(\text{B—C}) = 1,710 \text{ Å}$. MASTRYUKOV és munkatársai [200] empirikus összefüggést adtak meg a B—C kötés hossza és a szénatom koordinációs száma (n_c) között, amely szerint

$$r(\text{B—C}) = (1,311 + 0,066n_c) \text{ Å}.$$

Kevésbé kifejezett, de tendenciájában egyértelműen hasonló jelenséget figyelhetünk meg a bór-bór kötések

* Részletes összefoglaló dolgozat a karboránokról például WILLIAMS munkája [216], ezenkívül utalunk még néhány újabb molekulapálya-számítási elméleti dolgozatra [217—219].

19. táblázat

A B—B kötéshossz* alakulása a koordinációs szám változásával

A kötést alkotó bóratomok koordinációja	$r(\text{B—B})$ (Å)		
	5—5	5—6	6—6
pentaborán		1,69	1,80
1-metil-pentaborán		1,69	1,80
hexaborán	1,60	1,74	1,75—1,80
2-karbahexaborán(9)		1,76—1,78	1,78—1,83
klozo-1,6-dikarbahexaborán-(6)	1,72 ₅		
2-kloro-1,6-dikarbahexaborán(6)	1,70		
2,4-dikarbaheptaborán(7)	1,65	1,81—1,82	

* A hivatkozásokat lásd a szövegben.

esetében is. Ezt illusztrálják a 19. táblázat adatai. A táblázat az eddig említett vegyületeken kívül tartalmazza a hexaborán röntgendiffrakciós eredményeit is [197].

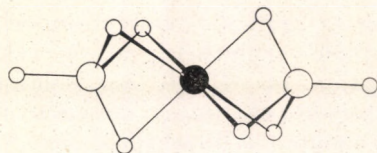
BOHN és BOHN mutattak rá [209] arra a nagy karbonmolekulákban megnyilvánuló tendenciára, hogy a szénatomok közelében levő B—B kötések hosszabbak, míg a szénatomtól távolodva rövidülnek. Erre a szénatomnak a bórnál nagyobb elektronegativitásában, elektronszívó hatásában találhatunk magyarázatot.

FÉM-BOROHIDRIDEK

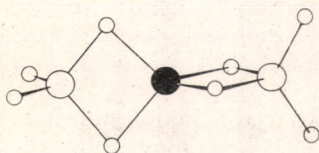
Eddig a berillium-, alumínium- és cirkónium-borohidridek gőzfázisú molekulageometriáját tanulmányozták elektrondiffrakcióval. Történtek már kísérletek a berillium-borohidrid mikrohullámú spektrumának felvételére is. A különleges kötésviszonyú fém-borohidridek vizsgálata nehéz feladatot jelent, és az elektron-

diffrakciós vizsgálatokat kiegészítő rezgési spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel együtt sem tekinthető a már tanulmányozott vegyületek nagyobb részének szerkezete teljesen felderítettnek.

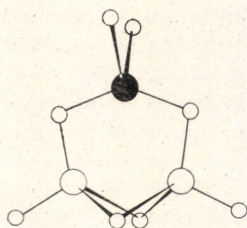
A *berillium-borohidrid*, BeB_2H_8 , molekulájának konfigurációjára különböző kísérleti módszerek alkalmazása nyomán és különböző szerzőktől számos elképzelés született, mióta a vegyületet először előállították [220]. Az első elektrondiffrakciós vizsgálatot SILBINGER és BAUER [221] végezte. A forgószeaktor alkalmazása nélkül készített diffrakciós felvétel öt maximuma és négy minimuma helyzetének ismeretében kialakított molekulamodell lineáris $\text{H}-\text{B}-\text{Be}-\text{B}-\text{H}$ atomvázból állt, a további hat hidrogénatom pedig a berilliumatom körül egy torzult oktaéder csúcsain helyezkedett el. Ezt a D_{3d} vagy D_{3h} szimmetriájú modellt mutatja be a 27. ábra (I). Az infravörös spektrumok és elméleti megfontolások alapján [222] azonban a hármas hidas rendszer helyett a kettős hidas, D_{2d} szimmetriájú, konfiguráció [27. ábra (II)] tűnt valószínűbbnek, és BAUER megállapította [223], hogy az eredeti elektrondiffrakciós adatok ilyen szerkezettel is összeegyeztethetők, ha a $\angle \text{H}_h-\text{B}-\text{H}_h$ és $\angle \text{H}_t-\text{B}-\text{H}_t$ kötésszöget, illetve az $r(\text{B}-\text{H}_h)$ és $r(\text{Be}-\text{H}_h)$ kötéshosszat egymástól jelentősen eltérőnek választják. A (II) modellt széleskörűen elfogadták egészen 1967-ig, amikor ALMENNINGEN, GUNDERSEN és HAALAND új elektrondiffrakciós vizsgálata [224] azt mutatta, hogy a három fématom egy nagyjából egyenlő oldalú háromszög csúcsaiban helyezkedik el a C_{2v} szimmetriájú (III) modell [esetleg (IIIa)] szerint (27. ábra). Ez a vizsgálat az (I) modellen kívül a (IV)-t is kizárta (27. ábra). COOK és MORGAN infravörös spektroszkópiai és tömegspektrometriai adatok alapján [225] a (III) helyett a (IV) háromszög alakú szerkezetet (27. ábra) javasolta. Érvelésük szerint a berilliumatom a molekulán belül erősen kötött, és 70 eV-os elektronbombázásnál



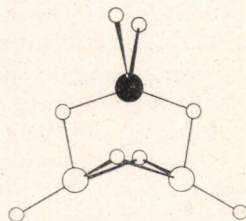
I



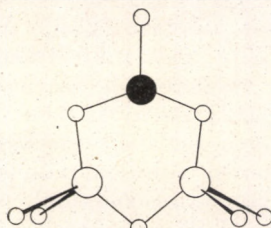
II



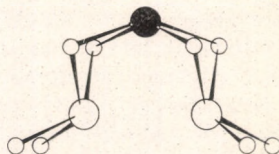
III



IIIa



IV



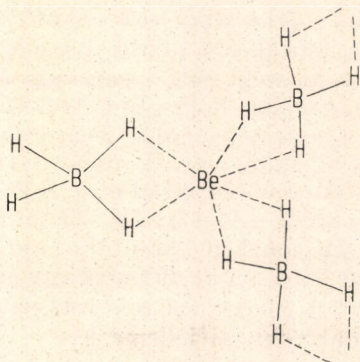
V



27. ábra. A berillium-borohidrid, BeB_2H_8 , feltételezett szerkezetei

a BeB_2H_4^+ -ion az uralkodó, amely csoport a (IV) szerkezet „magjának” tekinthető, míg a (III) szerinti felépítés gyengébb Be—H—B kapcsolatot tartalmaz, tehát más tömegspektrumot eredményezne. LITZOW szerint [226] azonban a tömegspektrum, vagyis a domináló BeB_2H_4^+ -ion megjelenése alapján a szerkezet legalább ilyen valószínűséggel lehetne (II) vagy (III), amelyekben a szerkezet „magja” csak hidas hidrogéneket tartalmaz. Ezzel szemben a (IV) szerkezet esetén a fentieknek megfelelően a BeB_2H_3^+ -iont várhatnánk uralkodónak.

COOK és MORGAN újabb gázfázisú infravörös spektroszkópiai vizsgálat [227] nyomán olyan C_{2v} szimmetriájú, háromszög alakú modell megvalósulására következtetett, amelyben a berilliumatomhoz csak hidas hidrogén kapcsolódik [27. ábra (V)]. A spektrumok bizonyos jellegzetességeinek értelmezéséhez ugyanakkor feltételezték dimer molekulák jelenlétét is. Itt azonban meg kell jegyezni, hogy zavaró hatása lehetett a vizsgált minta diboránszennyezésének [228]. NIBLER és McNABB infravörös spektroszkópiai vizsgálata és dipólusmomentummérése [229], valamint a dipólusmomentum jelenlétét igazoló elektromos molekulanyaláb-eltérítési kísérletek [230] ismét nemlineáris B—Be—B vázra utaltak. Ugyanakkor a mikrohullámú spektrum előállítására irányuló kísérletek nem jártak sikerrel [231]. Nem sikerült reprodukálni a korábbi elektrondiffrakciós méréseket sem, amelyekre a részletesebb szerkezetanalízishez lett volna szükség [232]. Az időközben végzett röntgendiffrakciós kristályos fázisbeli szerkezetmeghatározás [233], amely szerint spirális polimeres felépítés valósul meg (lásd a következő oldalon), nem jelent segítséget a szabad molekula geometriájának felderítéséhez. A rezgési spektrumok [234] is jelzik a jelentős szerkezeti változásokat a kristályos és a gázfázis között.



NIBLER újabb és igen részletes gázfázisú infravörös és Raman-spektroszkópiai vizsgálatával [228] nem talált bizonyítékot arra, hogy a gőztérben dimer molekulák lennének jelen. Egyes jellegzetességek, valamint a spektrumok bizonyos változása a hőmérséklettel arra utalnak, hogy a gőztérben nem egy, hanem két konfiguráció valósul meg, amelyek létrejöttét a kísérleti körülmények befolyásolják. Ilyen jelenség elfogadható magyarázatot szolgáltatathatna a különböző elektrondiffrakciós kísérletek nyomán kapott intenzitáseloszlások különbözőségére is. NIBLER vizsgálatának különösen értékes része a nemesgázmátrixban izolált berillium-borohidrid spektrumának felvétele. A mátrix segítségével a gőzt 20 K-re sikerült „hűteni”, és a spektrum jelentős változásokat mutatott, amelyek alapján NIBLER arra következtetett, hogy míg a gőzfázisban még két konfiguráció van jelen, addig a mátrixban már csak egy. A mátrix spektrumát a C_{3v} szimmetriájú (I) modellel lehetett értelmezni.

Lényegében az előbbieken ismertetett spektroszkópiai munkával [228] egyidőben és az ott használttal azonos forrású mintát alkalmazva került sor GUNDER-

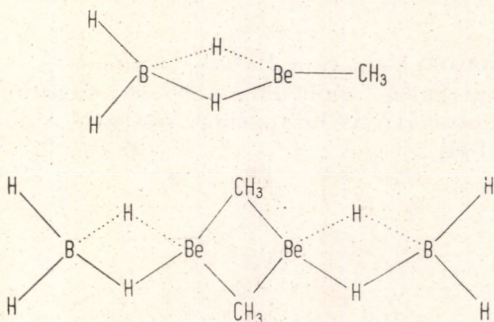
SEN, HEDBERG és HEDBERG elektrondiffrakciós vizsgálatára [235]. A diffrakciós adatokat lineáris B—Be—B atomvázzal értelmezték, ahol a centrális atomot a végatomokkal három hidas hidrogén köti össze. A centrális atom tehát 6-os koordinációjú. Nem sikerült kizárni, bár kevésbé valószínűnek tűnik, olyan szerkezetet sem, amelyben Be—B—B váz valósul meg. A kísérleti adatok összhangban voltak mind a D_{3d} , mind pedig a C_{3v} szimmetriájú (I) modellel. (Az utóbbi esetében a berilliumatom a két bóratom között nem egyenlő távolságra helyezkedik el.) A geometriát a következő átlagos értékekkel és különbségekkel jellemezték:

$$\begin{aligned} r(\text{Be—B}) &= 1,790 \pm 0,015 \text{ \AA} \\ 0 \leq \Delta r(\text{Be—B}) &\leq 0,10 \text{ \AA} \\ r(\text{B—H}_h) &= 1,303 \pm 0,012 \text{ \AA} \\ 0 \leq \Delta r(\text{B—H}_h) &\leq 0,12 \text{ \AA} \\ r(\text{B—H}_t) &= 1,16 \pm 0,04 \text{ \AA} \\ \angle \text{H}_h\text{—B—H}_t &= 117,5 \pm 1,2^\circ \\ 0 \leq \Delta \angle \text{H}_h\text{—B—H}_t &\leq 10^\circ. \end{aligned}$$

A különböző kísérleti eredményeket összehasonlítva, valószínűnek tűnik, hogy a vizsgálatokban nem azonos mintát használtak. Kétféle szerkezet kialakulása a kísérleti körülményektől függően, nincs ellentmondásban azzal a polimer formával, amely a kristályos fázisban megvalósul [235].

A berillium-borohidrid szerkezete mindenképpen jellegzetesen elektronhiányos szerkezet, és azon ritka esetek közé tartozik, amikor a bóratom kapcsolódása más atomhoz három hidas hidrogénen keresztül valósul meg. A C_{3v} szimmetriájú (I) szerkezet másik fontos jellegzetessége a berilliumatom aszimmetrikus elhelyezkedése a két bóratom között. Ez sem egyedülálló azonban a berillium sztereoekémiájában. A C_{5v} szimmetriájú bisz(ciklopentadienil)-berillium-molekulában a berillium-

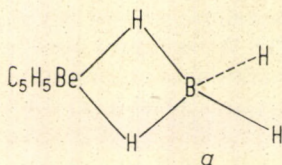
atom 0,43 Å-mel közelebb van az egyik gyűrűhöz, mint a másikhoz [22, 23]. A berillium-borohidrid ismertetett szerkezetének kialakulásában NIBLER szerint [228] jelentős szerepük van az elektrosztatikus erőknek.



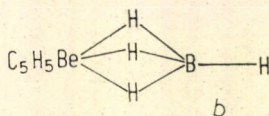
28. ábra. A metil-berillium-borohidrid monomer és dimer feltételezett szerkezete [236]

Még két további berillium-borohidrid szerkezetvizsgálatát említjük meg. A *metil-berillium-borohidrid*, CH_3BeBH_4 , gőzfázisú infravörös spektroszkópiai vizsgálatáról COOK és MORGAN [236] számolt be. Monomer és dimer molekulák jelenlétét állapították meg, amelyekre a 28. ábrán bemutatott szerkezeteket tételezték fel. A monomer szerkezete összhangban van a monomer dimetil-berillium elektrondiffrakcióval [237] és rezgési spektroszkópiával [238] felderített geometriájával, a dimer bemutatott szerkezete pedig emlékeztet a dimer trimetil-alumínium felépítésére (vö. 114. oldal).

A *(ciklopentadienil)-berillium-borohidrid*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeBH}_4$, elektrondiffrakciós vizsgálatában DREW, GUNDERSEN és HAALAND [239] két modellre is elvégezte a geometriai paraméterek finomítását. Az egyik modellben két hidas



hidrogénatom van, és a BeBH_4 fragmens C_{2v} szimmetriájú, míg a másik modellben a Be- és a B-atom kapcsolódása három hidas hidrogénen keresztül valósul meg, és a BeBH_4



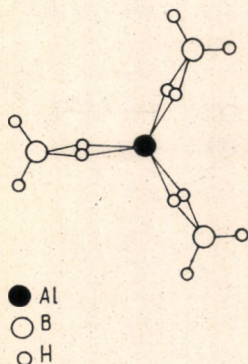
fragmens C_{3v} szimmetriájú. Mindkét modell jó egyezést mutatott az elektrondiffrakciós kísérleti adatokkal. A modellválasztás nem befolyásolja a $\text{C}_5\text{H}_5\text{Be}$ rész paramétereire kapott értékeket (lásd 52. táblázat). A BeBH_4 -csoportot jellemző paraméterek a két modell esetén nem különböznek a kísérleti hibahatáron túl. A kötéstávolságok a következők:

		<i>a</i>	<i>b</i>
$r(\text{Be}-\text{B}), \text{ \AA}$		$1,88 \pm 0,01$	$1,89 \pm 0,01$
$r(\text{B}-\text{H}_t), \text{ \AA}$		$1,17 \pm 0,03$	$1,16 \pm 0,02$
$r(\text{B}-\text{H}_h), \text{ \AA}$		$1,29 \pm 0,05$	$1,28 \pm 0,03$
$r(\text{Be}-\text{H}_h), \text{ \AA}$		$1,78 \pm 0,09$	$1,70 \pm 0,05$

Érdekes, hogy a Be—B kötésre kapott 1,88—1,89 Å érték jelentősen nagyobb a berillium-borohidridben meghatározottnál [235].

Az *alumínium-borohidrid*, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, gőzfázisú molekulageometriáját először BEACH és BAUER tanulmá-

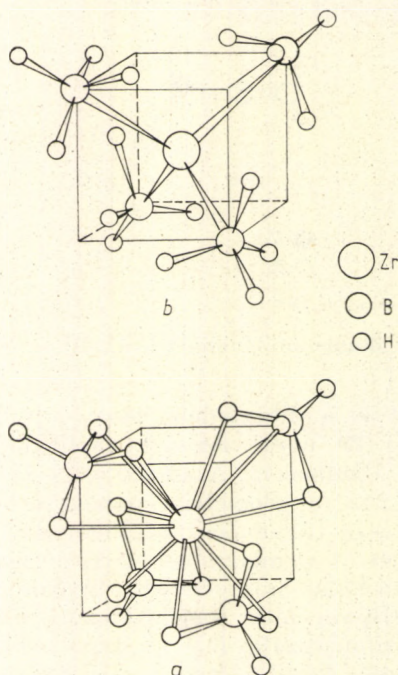
nyozta 1940-ben elektrondiffrakcióval [240], és meghatározta a ma is elfogadott szerkezet legfontosabb jellemzőit. Ezek szerint az alumíniumatom mindhárom bóratomhoz kapcsolódik, és a B—Al—B kötésszögek értéke közel 120° . A hidrogének helyzetét PRICE infravörös spektroszkópiai vizsgálata [241] állapította meg.



29. ábra. Az alumínium-borohidrid, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, felépítése [242]

Eszerint itt is a diboránhoz hasonló hidas szerkezet valósul meg (29. ábra). Az elektrondiffrakció korszerű technikáját alkalmazva, ALMENNINGEN, GUNDERSEN és HAALAND [242] a geometriai paraméterek pontosabb meghatározásán túlmenően tanulmányozta a molekula szimmetriáját és az intramolekuláris mozgást is. Ha az egybetartozó hidas hidrogéneket összekötő vonal merőleges az AlB_3 -váz által meghatározott síkra, akkor a molekula szimmetriája D_{3h} . A BH_4 tetraédereket az Al—B tengely körül elforgatva a D_3 szimmetriához jutunk. Az elektrondiffrakciós kísérleti adatok jól egyeztek a D_{3h} -modellel, de a radiális eloszlások bizonyos eltérést mutattak a távoli atomtávolságok tartományá-

ban. Ezt a kis eltérést is csökkenteni lehetett a D_{3h} szimmetria csekély torzításával. A legkisebb négyzetes finomítás szerint a BH_4 tetraéderek elfordulási szöge $17,2 \pm 2,4^\circ$. A szerzők mégsem zárják ki a D_{3h} szimmetriájú modellt, mivel a molekula D_{3h} szimmetriájú egyensúlyi szerkezete esetén is, a rezgőmozgások következtében fellépő shrinkage-effektus miatt, az átlagos szerkezet enyhén D_3 szimmetriájú konfigurációként



30. ábra. A cirkónium-borohidrid, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, felépítése (a) PLATO és HEDBERG szerint [243]; (b) SZPIRIDONOV és MAMAJEVA szerint [244]

jelenhet meg. A meghatározott kötéstávolságok és kötésszögek a következők:

$$\begin{aligned}
 r(\text{Al}—\text{B}) &= 2,143 \pm 0,003 \text{ \AA} \\
 r(\text{Al}—\text{H}_h) &= 1,801 \pm 0,006 \text{ \AA} \\
 r(\text{B}—\text{H}_h) &= 1,283 \pm 0,012 \text{ \AA} \\
 r(\text{B}—\text{H}_t) &= 1,196 \pm 0,012 \text{ \AA} \\
 \angle \text{H}_h—\text{Al}—\text{H}_h &= 73,4 \pm 0,8^\circ \\
 \angle \text{H}_h—\text{B}—\text{H}_h &= 114,0 \pm 0,2^\circ \\
 \angle \text{H}_t—\text{B}—\text{H}_t &= 116,2 \pm 2,2^\circ.
 \end{aligned}$$

Két kutatóhelyen majdnem egyidőben végezték el a *cirkónium-borohidrid*, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, elektrondiffrakciós vizsgálatát. PLATO és HEDBERG [243], valamint SZPIRIDONOV és MAMAJEVA [244] eredményei, néhány részletől eltekintve, jó egyezésben vannak; ugyancsak jó az összhang az alacsony hőmérsékletű kristályos fázisbeli röntgendiffrakciós vizsgálat [245] eredményeivel. A teljesebb és az intramolekuláris mozgásra vonatkozó adatokat is közlő munka eredményeit foglalja össze a 20. táblázat. Az eredmények értelmezésében a két elektrondiffrakciós dolgozat abban mutat alapvető eltérést, hogy az egyik szerint [243] a cirkóniumatom és a bóratomok között három hidas hidrogénkötés is van (30/a ábra), míg a másik szerint [244] a fématom és a BH_4 -csoportok között csak a $\text{Zr}—\text{B}$ kötés teremt kapcsolatot (30/b ábra). A rendelkezésre álló módszerek azonban nem alkalmasak annak egyértelmű eldöntésére, hogy mely két atom között kémiai kötés megvalósul-e, vagy sem. A cirkónium-borohidrid gázfázisú infravörös spektroszkópiai vizsgálatának [246] eredményei teljes összhangban vannak az elektrondiffrakciós vizsgálattal meghatározott nagy szimmetriával és a három hidas hidrogént tartalmazó cirkónium-bór kapcsolattal jellemzett molekulageometriával.

20. táblázat

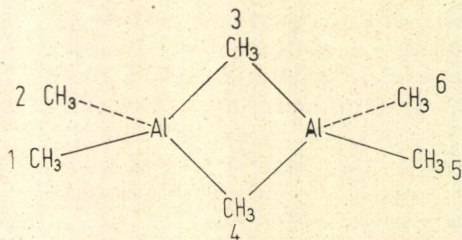
A $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ elektrondiffrakciós vizsgálatával [243]
meghatározott szerkezeti paraméterek

	r_a	l_a
Zr—B, Å	$2,308 \pm 0,010$	$0,045 \pm 0,010$
Zr—H _t , Å	$2,211 \pm 0,04$	$0,139 \pm 0,055$
B—H _t , Å	$1,18 \pm 0,12$	$0,07 \pm 0,12$
B—H _h , Å	$1,272 \pm 0,05$	$0,072 \pm 0,044$
Zr...H _t , Å	$3,48 \pm 0,12$	$0,18 \pm 0,20$
B...B, Å	$3,770 \pm 0,016$	$0,10 \pm 0,04$
$\angle \text{H}_h\text{—B—H}_h$	$108,4 \pm 2,1^\circ$	
BH_4 -csoport elfordulási szöge	38°	

FÉM-ALKILEK

Fém-alkil-molekulák elektronhiányos kötésen keresztül történő összekapcsolódása igen elterjedt jelenség (lásd pl. [247]). Gőzfázisú molekulageometriájukat azonban eddig még csak elvétve tanulmányozták. Tulajdonképpen ide is tartozik a már említett dimer metil-berillium-borohidrid (28. ábra) [236].

Részletesen tanulmányozták a dimer *trimetil-alumínium*, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, szerkezetét. Az elektrondiffrakciós



vizsgálat szerint, amelyet ALMENNINGEN, HALVORSEN és HAALAND [248] végzett el, a molekula D_{2h} szimmetriájú, vagy attól csak kismértékben tér el.

A meghatározott kötéstávolságokat és kötésszögeket a 21. táblázat mutatja be. A gőzfázisú eredmények összhangban vannak VRANKA és AMMA kristályos fázisbeli röntgendiffrakciós vizsgálatának [249] eredményeivel. A gőzfázisú vizsgálat eredményeinek érdekessége a C1...C5 atomtávolság negatív ($-0,115 \pm 0,080 \text{ \AA}$) és a C1...C6 távolság pozitív ($0,122 \pm 0,026 \text{ \AA}$) shrinkage-effektusa, ami a terminális AlC_2 -csoportok Al—Al tengely körüli torziós mozgásával magyarázható. A gőzfázisú és a kristályos fázisú szerkezetet jellemző paraméterértékek eltérését a kristályrácsban belül fellépő erők hatásának tulajdonítják [248]. A dimer trimetil-alumínium elektronhiányos hidas szerkezetét a diborán analógjának tekinthetjük, azzal a különbséggel, hogy itt a piramisos konfigurációjú CH_3 -csoport szerepel hídként. Ez az elképzelés egyébként ma még vitatott. BYRAM, FAWCETT, NYBERG és O'BRIEN [250] szerint a monomer

21. táblázat

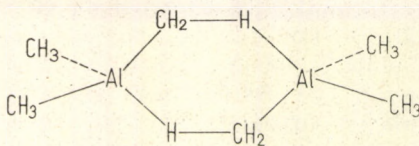
A dimer trimetil-alumínium, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, kötéstávolságai és kötésszögei

	I ^a	II ^b
$r(\text{C—H})$, átlagos, Å	$1,117 \pm 0,002$	
$r(\text{Al—C1})$, Å	$1,957 \pm 0,003$	$1,956 \pm 0,002, 1,949 \pm 0,002$
$r(\text{Al—C3})$, Å	$2,140 \pm 0,004$	$2,125 \pm 0,002, 2,123 \pm 0,002$
$r(\text{Al—Al})$, Å	$2,619 \pm 0,005$	$2,606 \pm 0,002$
$\angle \text{Al—C—Al}$	$75,5 \pm 0,1^\circ$	$75,7 \pm 0,1^\circ$
$\angle \text{C1—Al—C2}$	$117,3 \pm 1,5^\circ$	$123,2 \pm 0,1^\circ$

^a Gőzfázisú elektrondiffrakciós r_a szerkezet, ALMENNINGEN, HALVORSEN és HAALAND [248];

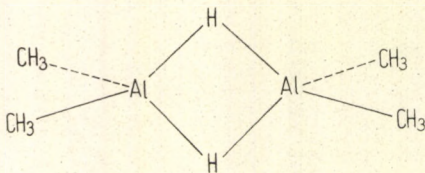
^b kristályos fázisú röntgendiffrakciós eredmények, HUFFMAN és STREIB [252].

egységek kételektronos Al—H—C kötésen keresztül kapcsolódnak:



Ezt a megállapítást VRANKA és AMMA [249] adatainak továbbfinomításával nyert eredményekre alapozták. Ezek az adatok azonban COTTON szerint [251] nem voltak elég pontosak ilyen részletek tanulmányozására. HUFFMAN és STREIB új röntgendiffrakciós vizsgálata* [252] pontos adatokat szolgáltatott a hidrogénatomok helyzetére vonatkozóan, és kizárta a hidas hidrogén jelenlétét. A gőzfázisú elektrondiffrakciós adatok alapján a kérdést nem lehet eldönteni. Indokolt lenne egy neutrondiffrakciós vizsgálat, mivel ezzel a technikával — igaz, kristályos fázisban — a hidrogénatomok helyzetét is nagy pontossággal meg lehet határozni.

A dimer trimetil-alumínium szerkezetét érdekes a *dimetil-alumínium-hidrid* dimer, $[(CH_3)_2AlH]_2$, geometriájával összehasonlítani, amelyet ALMENNINGEN, ANDERSON, FORGAARD és HAALAND határozott meg elektrondiffrakcióval [253].



* A 21. táblázat a trimetil-alumínium kristályos fázisbeli vizsgálatának [252] néhány eredményét is tartalmazza.

A D_{2h} szimmetriájú modellt a következő paraméterek jellemzik:

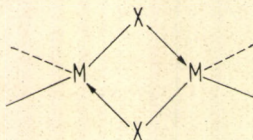
$$\begin{aligned} r(\text{C—H}) &= 1,117 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ r(\text{Al—C}) &= 1,947 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ r(\text{Al—H}) &= 1,676 \pm 0,019 \text{ \AA} \\ r(\text{Al—Al}) &= 2,617 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ \angle \text{C—Al—C} &= 118,5 \pm 0,9^\circ \\ \angle \text{Al—H—Al} &= 102,5 \pm 1,6^\circ. \end{aligned}$$

Az $r(\text{Al—Al})$ kötéshossz egyezésén kívül az $l(\text{Al—Al})$ közepes rezgési amplitúdó is azonos ($0,079 \text{ \AA}$) a két molekulában. A viszonylag rövid Al—Al távolság (a tetraéderes kovalens rádiusz kétszerese: $2,52 \text{ \AA}$ [117]) erős közvetlen kötésre utal, amit egyébként jellemzőnek tartanak ezekre az elektronhiányos molekulákra [254], míg a többi kötés viszonylag hosszú, tehát gyengébb. A két összehasonlított molekulában a négyes gyűrűn belüli kötésszögek jelentősen eltérnek egymástól, ami a hidas Al—C, illetve Al—H kötés hosszának különbségéből adódik.

HALOGÉNHIDAS KOMPLEXEK

A komplex halogenidek tárgyalását három fontos összefoglaló dolgozat megemlítésével kezdjük. BAUER és PORTER részletesen feldolgozta a gőzfázisú fém-halogenidek szerkezetére és termokémiájára vonatkozó 1963-ig terjedő irodalmat [255]. NOVIKOV és GAVRJUCSENKOV elsősorban a vegyes halogenidek magas hőmérsékletű gőzfázisú viselkedését tárgyalta [256]. SZPIRIDONOV pedig a Moszkvai Állami Egyetemen végzett magas hőmérsékletű elektrondiffrakciós kutatásokat, számos gőzfázisú komplex halogenid vizsgálatát foglalta össze nemrég a Kémiai Közleményekben [51].

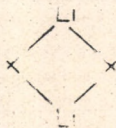
Az utóbbi években a gőzfázisú komplex halogenidekre vonatkozó ismeretek megsokszorozódása jól illusztrálja azt a felismerést, hogy a gőzfázisú minták és folyamatok érdekessége és bonyolultsága nem marad el a kondenzált fázisban előfordulókétól. A komplex halogenidek gőzfázisú tanulmányozásának mind az elmélet (például a kötéselmélet), mind pedig a gyakorlat (például fémek előállítása) szempontjából nagy jelentősége van. A halogenidek gőzeiben polimerizációs folyamatok révén különféle komplex molekulák jönnek létre. A halogénhidas kötés kialakulását rendszerint úgy értelmezik, hogy a halogénatom (X) magános elektronpárjai révén donorként szerepel a fématom (M) felé.



A kísérleti adatok szerint azonban a gyűrű hidas kötése ekvivalensek. A gőzfázisú halogenidek molekulaszervezetének tanulmányozását nehezíti, hogy a kísérleteket csak magas hőmérsékleten lehet elvégezni. A továbbiakban a dimer, trimer és tetramer halogenidek, illetve vegyes halogénkomplexek molekulageometriájára vonatkozó vizsgálatokat foglaljuk össze a monomerekre vonatkozó eredmények megemlítésével együtt.

DIMEREK

Az *alkálifémek halogenidjei* között az asszociációra való hajlam a cézium halogenidjeitől a lítium halogenidjei felé nő [103, 257—265]. A dimer molekula geometriáját eddig csak lítiumsók esetében határozták meg [53, 266]. Az elektrondiffrakciós kísérleti adatok a síkbeli gyűrűs modellel vannak összhangban:



A meghatározott geometriai paramétereket a 22. táblázat foglalja össze. A gyűrű síkbeliségét tulajdonképpen csak feltételezték. A bizonytalanságot az okozza, hogy a $\text{Li} \dots \text{Li}$ atomtávolságot a nagy rezgési amplitúdó és a lítiumatom kis elektronszórási képessége miatt nem sikerült meghatározni. Infravörös spektroszkópiái, köztük mátrixizolációs vizsgálatok [268], alátámasztják az Li_2X_2 négyes gyűrű síkbeliségére vonatkozó feltételezést, további bizonyítékot pedig a permanens elektromos dipólusmomentum hiánya jelent, amit molekulanyalábeltérítési kísérlettel [60] állapítottak meg.

22. táblázat

Gőzfázisú lítium-halogenidek geometriai paraméterei

	$r(\text{Li}-\text{X}), \text{\AA}$	$\angle \text{X}-\text{Li}-\text{X}$
LiCl^a	$2,02067 \pm 0,00006$	
Li_2Cl_2^b	$2,23 \pm 0,03$	$108 \pm 4^\circ$
LiBr^c	$2,17042 \pm 0,00004$	
Li_2Br_2^d	$2,35 \pm 0,02$	$110 \pm 4^\circ$
LiI^c	$2,39191 \pm 0,00004$	
Li_2I_2^d	$2,54 \pm 0,02$	$116 \pm 4^\circ$

^a Mikrohullámú spektroszkópia, r_e paraméter, LIDE, CAHILL és GOLD [267];^b vizuális elektrondiffrakció, BAUER, INO és PORTER [53];^c mikrohullámú spektroszkópia, r_e paraméter, hivatkozásokat l. [267]-ben;^d vizuális elektrondiffrakció, AKISIN és RAMBIDI [266].

A többi dimer alkáli-halogenid létezésére szintén utalnak az elektrondiffrakciós vizsgálatok. Ha ugyanis a monomerekre meghatározott mikrohullámú spektroszkópai és elektrondiffrakciós kötéstávolságot összehasonlítjuk, láthatjuk, hogy az elektrondiffrakciós értékek nagyobbak, és a különbség (vö. 23. táblázat) nem magyarázható csupán a meghatározott paraméterek jelentésbeli eltéréseivel. Az is szerepet játszik, hogy míg a monomer és dimer molekulákat egyaránt tartalmazó gőzök mikrohullámú spektrumában — a spektrum viszonylagos egyszerűségének és nagy felbontásának köszönhetően — azonosíthatók a monomerhez tartozó elnyelési frekvenciák, addig az elektrondiffrakciós felvétel a gőzben jelenlevő monomer és asszociált molekulák (dimerek) egymásra szuperponálódó elektronszórási képét rögzíti. A gőzösszetételt figyelmen kívül hagyó elektrondiffrakciós szerkezetanalízis ennek megfelelően a monomer és dimer aránya által meghatározott effektív kötéstávolság-értéket szolgáltat. Így például a mintegy 35% dimert tartalmazó [103] nátrium-halogenidek gőzeiben az elektrondiffrakcióval meghatározott kötéstávolság-

23. táblázat

A nátrium-, kálium-, rubídium- és cézium-halogenidek gőzeiben elektrondiffrakcióval (ED) és mikrohullámú spektroszkópiával (MW) meghatározott kötéstávolságok (Å)

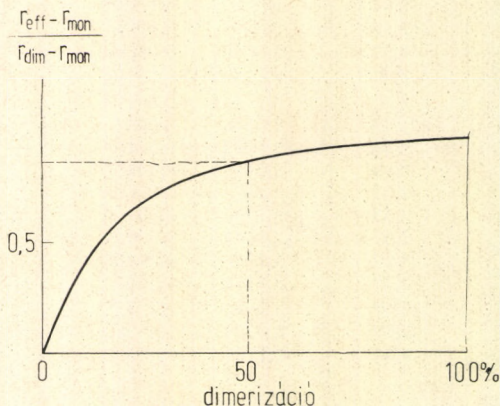
	$r(\text{ED})^*$	$r(\text{MW})^{**}$	$r(\text{ED}) - r(\text{MW})$
NaF	2,02	$1,92593 \pm 0,00006$	0,09
NaCl	2,45	$2,3606 \pm 0,0001$	0,09
NaBr	2,57	$2,50201 \pm 0,00004$	0,07
NaI	2,80	$2,71143 \pm 0,00004$	0,09
KF	2,20	$2,17144 \pm 0,00005$	0,03
KCl	2,70	$2,6666 \pm 0,0001$	0,03
KBr	2,86	$2,82075 \pm 0,00005$	0,04
KI	3,09	$3,04781 \pm 0,00005$	0,04
RbF	2,32	$2,26554 \pm 0,00005$	0,05
RbCl	2,83	$2,78670 \pm 0,00006$	0,04
RbBr	2,97	$2,94471 \pm 0,00005$	0,03
RbI	3,17	$3,17684 \pm 0,00005$	—0,01
CsF	2,33	$2,3453 \pm 0,0001$	—0,02
CsCl	2,91	$2,9062 \pm 0,0001$	0,00
CsBr	3,07	$3,07221 \pm 0,00005$	0,00
CsI	3,31	$3,31515 \pm 0,00006$	—0,01

* Vizuális technika [269—272];

** r_e paraméterek; hivatkozásokat lásd pl. [267]-ben.

ságok jelentősen eltérnek a spektroszkópiai adatoktól. Ezzel szemben a céziumvegyületeknél, ahol nem sikerült dimerizációt kimutatni [103], gyakorlatilag nincs különbség a kétféle módszerrel nyert kötéstávolságok értékében (vö. 23. táblázat). Különböző monomer-dimer arányokra kiszámított elméleti elektronszórási intenzitások alapján kapott effektív atomtávolság-értékek (r_{eff}) ismeretében készíthetők el a 31. ábrával illusztrált korrelációs görbék. Ezek két felismeréshez vezetnek el [266]. Az egyik, hogy a dimer molekulának a monomerénél jóval nagyobb szórási képessége folytán — viszonylag jelentős mennyiségű monomer jelenléte esetén is —

az r_{eff} és az r_{dim} (a dimerben a kötéstávolság) közötti eltérés kicsi. A másik pedig, hogy r_{mon} (a monomer kötéstávolsága) és a gőzösszetétel ismeretében r_{dim} meghatározható. A monomerek kötéstávolságát a mikrohullámú spektrumok alapján nagy pontossággal közölték (vö. 22. és 23. táblázat). Ily módon a dimerekhez



31. ábra. Az effektív atomtávolság (r_{eff}) változása a dimerizáció mértékének függvényében

r_{mon} — a monomer kötéstávolsága
 r_{dim} — a dimer kötéstávolsága

tartozó kötéstávolság értékét, illetve r_{mon} és r_{dim} ismeretében a dimerizáció mértékét is sikerült megbecsülni [49]. A szerkezetanalízis korszerű módszereivel a dimerizáció mértékét jellemző paraméter, valamint a kötéstávolságok a kísérleti adatokból egyidejűleg is meghatározhatók.

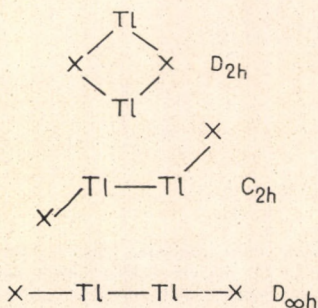
Az alkáli-halogenidekkel kapcsolatban érdekes megfigyelni, hogy a dimerben a fém-halogén kötés hosszabb,

mint a monomerben. Ugyanakkor kristályos fázisban az [53]-ban közölt alábbi adatok szerint:

lítium-klorid	2,57 Å
lítium-bromid	2,75 Å
lítium-jodid	3,00 Å

még nagyobb kötéstávolságokat találtak.

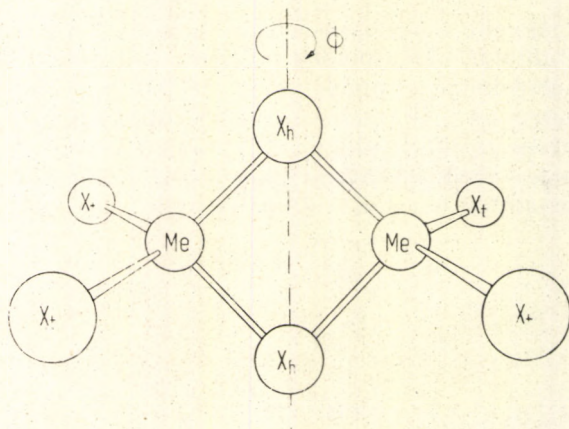
A tallium(I)-halogenidek gőzeiben túlnyomórészt dimer molekulák vannak [273, 274]. Molekulageometriájuk már számos spektroszkópiai vizsgálat tárgyát képezte (lásd például [275] és az ott közölt hivatkozások). Több lehetséges modell közül legrészletesebben az alábbi hármat tanulmányozták:



A tallium(I)-fluorid elektrondiffrakciós vizsgálatának [276] előzetes eredményei szerint — az ionos modellre végzett számításokkal összhangban — a D_{2h} szimmetriájú gyűrűs konfiguráció valósul meg. Eltérnek ettől a mátrixizolációs infravörös spektroszkópiai vizsgálatok [275] következtetései, amelyek szerint a Tl_2X_2 -molekulák lineáris felépítésűek.

Bár már vannak kísérleti bizonyítékok az *alkáliföld-fém-halogenidek* dimerjeinek létezésére vonatkozóan [277], molekulageometriájukról még nincsenek adatok.

A periódusos rendszer III. főcsoportjába tartozó elemek halogenidjei közül az alumínium, gallium és indium trikloridjáról és tribromidjáról, valamint az indium trijodidjáról is kimutatták, hogy közönséges körülmények között történő elpárologtatás során dimer, hidas



32. ábra. Me_2X_6 -molekula modellje (Me = Al, Ga, In vagy Fe, X = Cl, Br vagy I). A rajzon feltüntetett tengely körül nagy amplitúdójú torziós mozgást figyeltek meg egyes vegyületek molekuláiban

felépítésű Me_2X_6 -molekulákat képeznek. A 32. ábrának megfelelően a molekulát két, egymáshoz közös éllel csatlakozó tetraéder építi fel (D_{2h} szimmetria). Az Me-atomok (Al, Ga vagy In) a tetraéderek középpontjában, az X-atomok (Cl, Br vagy I) pedig a tetraéderek csúcsaiban helyezkednek el. Az alumínium- és gallium-vegyületeket többször is megvizsgálták [98, 278—283]. Ezek közül a 24. és 25. táblázat mutat be néhány eredményt. SHEN, HAGEN és HEDBERG vizsgálatának [283]

24. táblázat

A dimer alumínium-klorid és alumínium-bromid
gőzfázisú molekulageometriája

	Al_2Cl_6^a	Al_2Cl_6^b	Al_2Br_6^c
$r(\text{Al}-\text{X})_t, \text{Å}$	$2,065 \pm 0,003$	$2,07 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,02$
$r(\text{Al}-\text{X})_h, \text{Å}$	$2,252 \pm 0,003$	$2,26 \pm 0,02$	$2,38 \pm 0,02$
$\angle \text{X}_t-\text{Al}-\text{X}_t$	$123,4 \pm 1,6^\circ$	$120 \pm 1^\circ$	$118 \pm 3^\circ$
$\angle \text{X}_h-\text{Al}-\text{X}_h$	$91,0 \pm 1,6^\circ$	$91 \pm 1^\circ$	$82 \pm 3^\circ$
Φ	$23,4 \pm 6,0^\circ$		

^a Elektromdiffrakció; a Φ paraméter a két hidas halogénatomot összekötő képzeletbeli tengely körüli torziós mozgás közepes amplitúdója, SHEN, HAGEN és HEDBERG [283];

^b elektromdiffrakció, ZASZORIN és BUTAJEV [282];

^c elektromdiffrakció, AKISIN, RAMBIDI és ZASZORIN [98].

25. táblázat

A dimer gallium-klorid és gallium-bromid
gőzfázisú molekulageometriája

	Ga_2Cl_6^a	Ga_2Cl_6^b	Ga_2Br_6^b
$r(\text{Ga}-\text{X})_t, \text{Å}$	$2,099 \pm 0,002$	$2,09 \pm 0,02$	$2,25 \pm 0,02$
$r(\text{Ga}-\text{X})_h, \text{Å}$	$2,300 \pm 0,003$	$2,29 \pm 0,02$	$2,35 \pm 0,02$
$\angle \text{X}_t-\text{Ga}-\text{X}_t$	$124,6 \pm 1,8^\circ$	$112 \pm 3^\circ$	$110 \pm 3^\circ$
$\angle \text{X}_h-\text{Ga}-\text{X}_h$	$88,3 \pm 0,8^\circ$	$91 \pm 3^\circ$	$93 \pm 3^\circ$
Φ	$20,5 \pm 3,0^\circ$		

^a L. 24. táblázat (a);

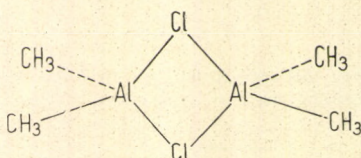
^b elektromdiffrakció, AKISIN, NAUMOV és TATYEVSKIJ [280].

érdekessége, hogy nagy amplitúdójú torziós mozgást figyeltek meg a hidas klóratomokat összekötő képzeletbeli tengely körül (vö. 32. ábra). A dimer alumínium-jodid szerkezetére nincsenek adataink, bár az elektromdiffrakcióval meghatározott kísérleti radiális eloszlás alapján mintegy 15%-os jelenlétét állapították meg az

alumínium-jodid-gőzökben [98]. Az indium-halogenidek dimerjeire szintén D_{2h} szimmetriájú hidas szerkezetet találtak (még az elektrondiffrakció vizuális módszerével), és a kötéshosszakra az alábbi középértékeket határozták meg [279]:

In_2Cl_6	$r(\text{In—Cl})$	2,46 Å
In_2Br_6	$r(\text{In—Br})$	2,58 Å
In_2I_6	$r(\text{In—I})$	2,76 Å.

BRENDHAUGEN, HAALAND és NOVAK korszerű elektrondiffrakciós vizsgálata [284] nyomán ismerjük a *dimetil-alumínium-klorid* dimer, $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$, gőzfázisú molekulageometriáját. A D_{2h} szimmetriájú konfigurációt



a következő kötéshosszak és kötésszögek jellemzik (r_a -paraméterek):

$r(\text{Al—C})$	$= 1,935 \pm 0,004 \text{ Å}$
$r(\text{Al—Cl})$	$= 2,303 \pm 0,003 \text{ Å}$
$\angle \text{C—Al—C}$	$= 126,9 \pm 0,8^\circ$
$\angle \text{Cl—Al—Cl}$	$= 89,4 \pm 0,5^\circ$

Ezt a vegyületet, valamint a *dimetil-alumínium-bromid* dimert, $[(\text{CH}_3)_2\text{AlBr}]_2$, korábban vizuális metodikájú elektrondiffrakcióval is tanulmányozták [285]; e mérések szerint az utóbbi molekula paraméterei: $r(\text{Al—C}) = 1,98 \pm 0,08 \text{ Å}$, $r(\text{Al—Br}) = 2,42 \pm 0,03 \text{ Å}$, $\angle \text{C—Al—C} = 122,5 \pm 7,5^\circ$ és $\angle \text{Br—Al—Br} = 90 \pm 3^\circ$.

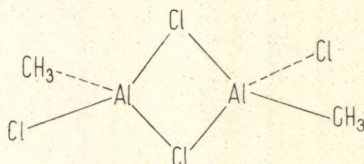
Az említett Me_2X_6 -típusú vegyületek mindegyikében a terminális kötés rövidebb, mint a hidas kötés. Érdekes, hogy ugyanezt figyelhetjük meg az elektronhiányos $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ esetében is (vö. 21. táblázat). A jelenség tehát független a kötés természetétől [286, 287]. A terminális és hidas kötések hosszában megfigyelt eltérés állandóságát jól érzékelteti különbségük, illetve hányadosuk állandósága:

	Cl	Br	CH_3
$r(\text{Al}-\text{X})_{\text{h}} - r(\text{Al}-\text{X})_{\text{t}}$	0,19	0,16	0,18
$r(\text{Al}-\text{X})_{\text{t}}/r(\text{Al}-\text{X})_{\text{h}}$	0,92	0,93	0,91

WADE [287] a terminális és hidas kötések hosszának eltérése és a kötési energiák közötti korrelációt vizsgálva a következő megállapításokra jutott. A taszító kölcsönhatások a hidas kötésekre mindig nagyobbak, mint a terminális kötésekre. Így még formálisan azonos kötésrendűség esetén is a hidas kötés gyengébb, mint a terminális kötés. Ez a különbség azután tovább nő, ha a terminális kötés rendűsége nagyobb a hidas kötésénél. Az elektronhiányos hidas kötés esetében a terminális kötés rendűsége formálisan 1,0, míg a hidas kötésé 0,5. A halogenideknél pedig, ahol a halogéntől a fématom felé datív kötés alakul ki, a terminális kötés rendűsége nagyobb, mint 1,0, a hidas kötés pedig egyszeresnek tekinthető.

A dimer alumínium-klorid terminális $\text{Al}-\text{Cl}$ kötése gyakorlatilag ugyanolyan hosszú, mint a monoméré (7. táblázat). A dimer dimetil-alumínium-klorid terminális $\text{Al}-\text{C}$ kötése viszont lényegesen rövidebb, mint a monomer vagy dimer trimetil-alumíniumban meghatározott $\text{Al}-\text{C}$ kötés (7. és 21. táblázat). Ezt a jelenséget — azzal együtt, hogy a $\text{C}-\text{Al}-\text{C}$ kötésszög nagyobb, mint az $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ $\text{C}_{\text{t}}-\text{Al}-\text{C}_{\text{t}}$ kötésszöge — BRENDHAUGEN, HAALAND és NOVAK [284] annak tulaj-

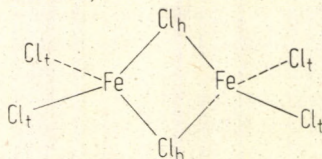
donítja, hogy az $\text{Al}-\text{Cl}_t$ kötés kialakítására az alumíniumatom a $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$ -ban nagyobb mértékben s jellegű pályákat használ fel, mint az $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ esetében. A gőzfázisú adatokat kiegészíthetjük a metil-alumínium-diklorid kristályos röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményeivel [288]: $r(\text{Al}-\text{C}) = 1,93 \text{ \AA}$, $r(\text{Al}-\text{Cl})_t = 2,05 \text{ \AA}$, $r(\text{Al}-\text{Cl})_h = 2,25_5 \text{ \AA}$, $\angle \text{Al}-\text{Cl}-\text{Al} = 91^\circ$ és $\angle \text{Cl}-\text{Al}-\text{C} = 124,5^\circ$. A terminális szubsztituensek *transz*-helyzetűek:



ezt a rezgési spektrumok is alátámasztják [289, 290]. A hidas $\text{Al}-\text{Cl}$ kötés az Al_2Cl_6 és $(\text{CH}_3\text{AlCl}_2)_2$ esetében egyaránt rövidebb mint a $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}]_2$ -ban.

A gőzfázisú és a kristályos röntgendiffrakciós eredmények az Al_2Br_6 [291] esetében összhangban vannak a molekulaalakot illetően. Az eredmények azonban túl bizonytalanok ahhoz, hogy érdemes lenne részletes egybevetést tenni. A kristályos alumínium-trikloridban ezzel szemben nem beszélhetünk Al_2Cl_6 -molekulák jelenlétéről. A rácsban minden alumíniumatomot hat klóratom vesz körül [292].

A dimer *vas(III)-klorid-molekula* geometriája ZASZORIN, RAMBIDI és AKISIN elektrondiffrakciós vizsgálata [100] szerint analóg az alumíniumvegyületek szerkezetével (D_{2h} -szimmetria),



és a következő paraméterekkel jellemezhető:

$$\begin{aligned} r(\text{Fe—Cl})_t &= 2,11 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ r(\text{Fe—Cl})_h &= 2,28 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ \angle \text{Cl}_t\text{—Fe—Cl}_t &= 128 \pm 3^\circ \\ \angle \text{Cl}_h\text{—Fe—Cl}_h &= 92 \pm 3^\circ. \end{aligned}$$

A terminális kötés hossza a kísérleti hibahatáron belül egyezik a monomer FeCl_3 -ban (túlhevített gőz elektron-diffrakciós vizsgálatával [102]) meghatározott $2,14 \pm 0,01$ Å kötéshosszal.

TRIMEREK

A halogenidek gőzeinek részletesebb tanulmányozásával egyre több olyan trimer halogenid válik ismertté, amelyben halogénhidas szerkezet alakul ki. Így például a lítium-fluorid gőzeiben SNELSON mátrixizolációs infravörös spektroszkópiai vizsgálata [268] szerint a LiF - és Li_2F_2 -molekulák mellett Li_3F_3 -molekulák is vannak jelen, amelyek ciklikus szerkezetűek. A gőzfázisú molekulageometriát eddig csak nagyon kevés esetben tanulmányozták. Csupán a réz(I)-klorid trimer és a rénium(III)-bromid trimer molekula vizsgálatáról van tudomásunk.

A réz(I)-klorid trimer, Cu_3Cl_3 , vizuális elektron-diffrakciós vizsgálatával WONG és SCHOMAKER [293] D_{3h} szimmetriát állapított meg; a geometriát a következő paraméterekkel jellemezték: a hidas Cu—Cl kötés hossza $2,160 \pm 0,015$ Å, $\angle \text{Cu—Cl—Cu} = 90^\circ$ és $\angle \text{Cl—Cu—Cl} = 150^\circ$. A klorid példája nyomán a bróm- és jódvegyület korábbi vizsgálatával [294] kapott eredményeket is újabban a Cu_3Cl_3 -molekula konfigurációjához hasonló szerkezettel értelmezik [255]. Az eredeti vizsgálatokban egyébként a gőzösszetételt

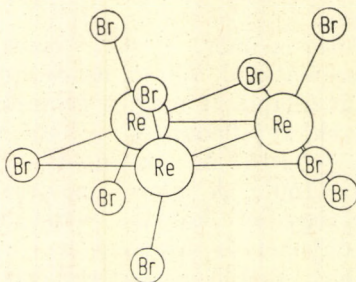
nem ismerték és csak a kötéshosszakat határozták meg: $r(\text{Cu—Br}) = 2,25 \text{ \AA}$ és $r(\text{Cu—I}) = 2,40 \text{ \AA}$ [294].

A *rénium(III)-bromid* trimert, Re_3Br_9 , korszerű kísérleti és kiértékelési technikájú elektrondiffrakcióval UGAROV, VINOGRADOV, ZASZORIN és RAMBIDI [295] vizsgálta meg. A molekula D_{3h} szimmetriájú konfigurációját a 33. ábra mutatja be. A meghatározott kötéstávolságok és kötésszögek:

$$\begin{aligned} r(\text{Re—Re}) &= 2,46 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \text{hidas } r(\text{Re—Br}) &= 2,55 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \text{terminális } r(\text{Re—Br}) &= 2,43 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \angle \text{Re—Br—Re} &= 57 \pm 2^\circ \\ \angle \text{Br}_t\text{—Re—Br}_t &= 142 \pm 6^\circ. \end{aligned}$$

A meghatározott rénium-rénium atomtávolság különösen rövid, ha figyelembe vesszük, hogy a Pauling-féle kovalens rádiuszok összege $2,566 \text{ \AA}$ ($r_{\text{kov.}}(\text{Re}) = 1,283 \text{ \AA}$ [117]). Így a molekulában a halogénhidas kapcsolat mellett a rövid rénium-rénium távolság is kémiai kötést jelez.

A tömegspektrométeres vizsgálatok szerint [296, 297] mind a rénium-bromid, mind pedig a rénium-klorid esetében gőzfázisban szinte kizárólag Re_3X_9 -moleku-



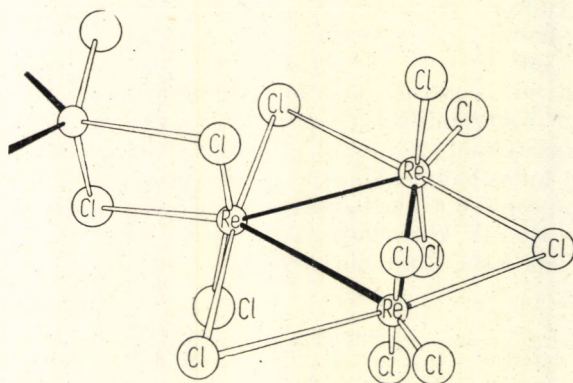
33. ábra. A Re_3Br_9 -molekula modellje [295]

lák vannak jelen a 240—350 °C hőmérsékleti tartományban. Az elektronszórási kísérlet hőmérséklete 300—400 °C volt. A gőzfázisban meghatározott szerkezet jól egyezik a rénum-halogenidek kristályos fázisú röntgendiffrakciós vizsgálatával meghatározott szerkezetekkel [298, 299]. A kristályban a Re_3X_9 -egységeket hidas halogénkötés kapcsolja össze, és ezek a kötések összemérhető hosszúságúak a Re_3X_9 -egységen belüli hidas Re—X kötés hosszával. Ezt a Re_3Cl_9 és a Re_3I_9 esetében a 34. ábra illusztrálja.

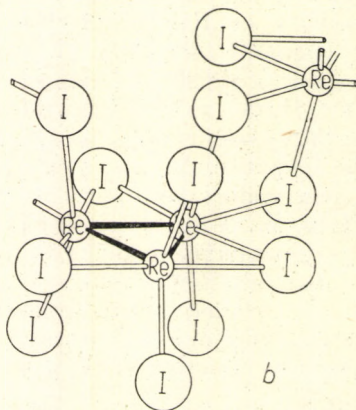
TETRAMEREK

Spektroszkópiai vizsgálatokkal mind a dietil-alumínium-fluoridról, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}$, [300], mind pedig a *dimetil-alumínium-fluoridról*, $(\text{CH}_3)_2\text{AlF}$, [301] megállapították, hogy folyadékfázisban tetramerekből állnak. Utóbbi esetében WEIDLEIN és KRIEG [301] a vonalszegény infravörös és Raman-spektrumot D_{4h} szimmetriával, vagyis síkbeli nyolcas gyűrűvel értelmezte. Ezzel szemben GUNDERSEN, HAUGEN és HAALAND elektrondiffrakciós vizsgálata [302] szerint a gőzfázisú molekulák nem síkbeli gyűrűs felépítésűek, sőt még egyes nagyobb szimmetriájú nem síkbeli konfigurációk (mint például C_{4v} , D_{2d}) is kizárhatók. A kísérleti adatokkal a 35. ábrán bemutatott C_s szimmetriájú modell volt kiváló egyezésben, amely azonban feltehetően csak egy azon lehetséges kis szimmetriájú modellek közül, amelyek a kísérleti adatokat jól reprodukálják. A fontosabb kötéstávolságok és kötésszögek a következők (r_a -paraméterek):

$$\begin{aligned} r(\text{Al—C}) &= 1,947 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ r(\text{Al—F}) &= 1,810 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ \angle \text{C—Al—C} &= 131,2 \pm 1,9^\circ \\ \angle \text{F—Al—F} &= 92,3 \pm 1,2^\circ \\ \angle \text{Al—F—Al} &= 146,1 \pm 2,6^\circ. \end{aligned}$$



a

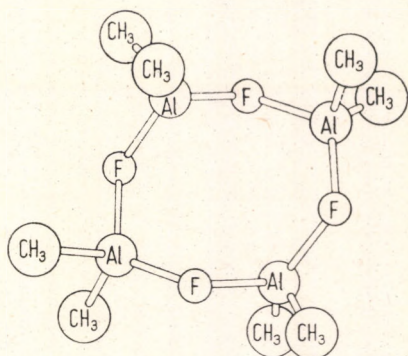


b

34. ábra. Intra- és intermolekuláris hidas $\text{Re}-\text{X}$ kötések
kristályos Re_3X_9 vegyületekben

(a) $\text{X} = \text{Cl}$ [298]

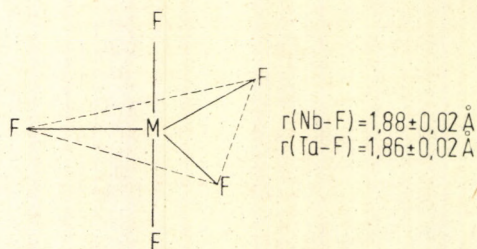
(b) $\text{X} = \text{I}$ [299]



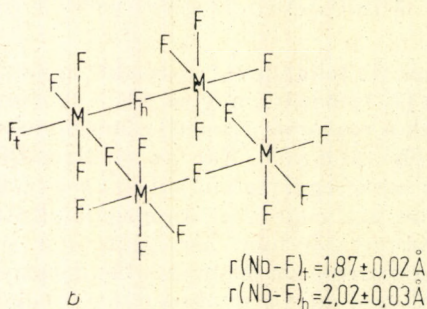
35. ábra. A $[(\text{CH}_3)_2\text{AlF}]_4$ -molekula modellje [302]

Az Al—F kötés itt tehát jóval hosszabb, mint a monomer AlF_3 -ban (7. táblázat), míg az Al—C kötéstávolság alig különbözik a monomer trimetil-alumíniumban meghatározottól (7. táblázat). Bár az elektrondiffrakciós vizsgálat nem adott egyértelmű választ a gyűrűkonformáció kérdésére, azt megbízhatóan megállapította, hogy négyesnél alacsonyabb fokú asszociátumok a gőzben csak elhanyagolhatóan kis mennyiségben lehetnek jelen. Ez azért is érdekes, mert a nyolcas gyűrűn belüli kötésszögek olyanok, hogy ezek egy feszülésmentes, közelítőleg síkbeli hatos gyűrűben is előfordulhatnának. Egy ilyen síkbeli vagy majdnem síkbeli molekulában azonban az Al—C kötések fedő állásban lennének, ami energetikailag rendkívül előnytelen. A stabilis tetramer megvalósulása tehát az Al—F kötés körüli forgási potenciálgyáttal lehet kapcsolatos [302].

A *tantál-pentafluorid*, TaF_5 , gőzfázisú elektrondiffrakciós vizsgálata során az elektronszórási kép jelentős megváltozását figyelték meg a hőmérséklet emelésének hatására. Hasonló jelenséget tapasztaltak a *nióbium-pentafluorid*, NbF_5 , vizsgálatában is. ROMANOV és



a



b

36. ábra. A monomer (a) és tetramer (b) nióbbium-pentafluorid- és tantál-pentafluorid-molekula modellje és geometriai paramétere [303]

SZPIRIDONOV [303] eredményei szerint 30—50 °C-on nyolcas gyűrűs tetramerek, míg 200—240 °C-on és magasabb hőmérsékleten trigonális bipiramisos konfigurációjú monomerek alkotják a gőzt. A molekulaalakot és a meghatározott kötéstávolságokat a 36. ábra

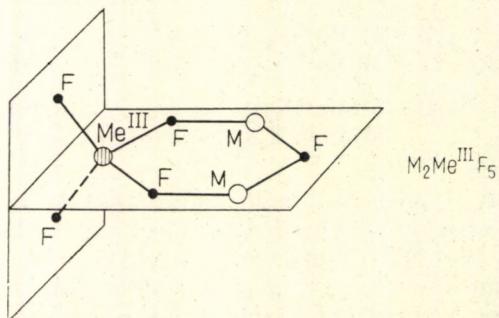
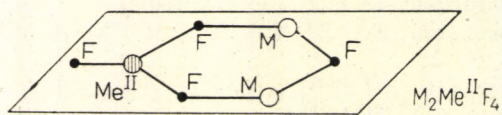
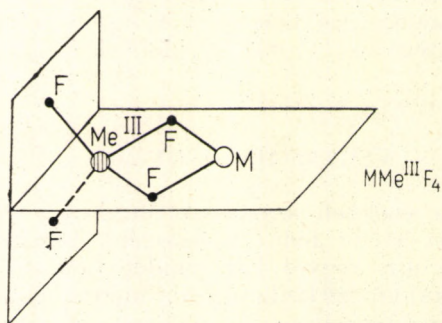
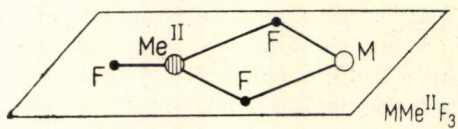
mutatja be. Láthatjuk, hogy a terminális kötések hossza a két tetramerben, valamint a monomerekben a kísérleti hibahatáron belül azonos. Lényegesen hosszabbak a hidas kötések. Hasonló a két tetramer szerkezete kristályos fázisban is, azzal a különbséggel, hogy EDWARDS röntgendiffrakciós eredményei [304] szerint a terminális kötések mintegy 0,1 Å-mel rövidebbek a gőzfázisban találtaknál.

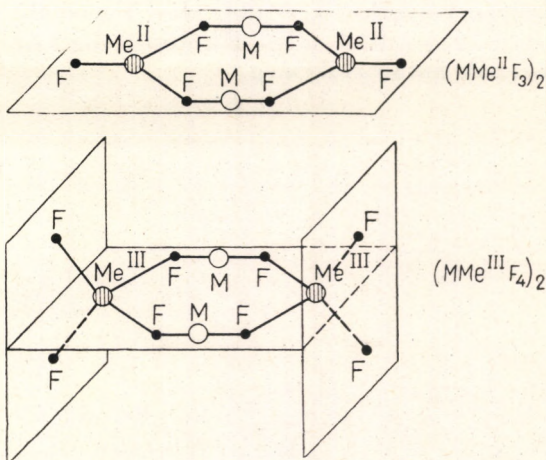
VEGYES HALOGENIDEK

Az utóbbi években számos $M^nMe^mX_{n+m}$ (M és Me n -, illetve m -értékű fém, X halogén) összegképlettel jellemezhető ún. vegyes halogenidet tanulmányoztak gőzfázisban különböző fizikai-kémiai módszerekkel. Részletes tömegspektrométeres vizsgálatuk alapján SOLC és SZIDOROV [43] szerint leggyakrabban a következő típusok fordulnak elő (a csoportosításnál a következő jelölést használva: $A = M^IX$ és $B = Me^{II}X_2$ vagy $Me^{III}X_3$):

AB	$MMe^{II}X_3$, például	$NaBeF_3$
	$MMe^{III}X_4$, például	$NaAlF_4$
A_2B	$M_2Me^{II}X_4$, például	Na_2BeF_4
	$M_2Me^{III}X_5$, például	Na_2AlF_5
A_2B_2	$(MMe^{II}X_3)_2$, például	$(NaBeF_3)_2$
	$(MMe^{III}X_4)_2$, például	$(NaAlF_4)_2$.

Közülük a gőzfázisú molekulageometriát csak az AB típusú vegyületekre határozták meg, ezeket alább ismertetjük. Az AB típusú vegyületekkel való analógia, valamint spektroszkópiai vizsgálatok alapján azonban SOLC és SZIDOROV feltételezik [43], hogy az A_2B és A_2B_2 típusú vegyületekben a 37. ábrán bemutatott konfigurációk valósulnak meg.

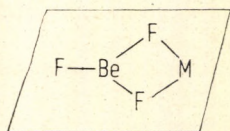




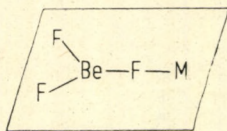
37. ábra. Vegyes halogenidek molekulakonfigurációja SOLC
[és SZIDOROV nyomán [43]

A lítium-, nátrium- és kálium-[trifluoro-berillát] elektromondiffrakciós vizsgálatában SZPIRIDONOV, JEROHIN és BREZGIN [305, 306] elsősorban a 38. ábrán bemutatott C_{2v} és C_{3v} szimmetriájú modellek megvalósulásának lehetőségét tanulmányozta. A NaBeF_3 esetében csupán azt sikerült megállapítani, hogy a BeF_3 -csoport egyenlő oldalú háromszög felépítésű, a berilliumatommal a középpontban, és a $\text{Be}-\text{F}$ kötés hossza $1,49 \text{ \AA}$. A LiBeF_3 [306] és a KBeF_3 [305] vizsgálata teljesebb eredményre vezetett. A BeF_3 -csoport szerkezete a nátriumszármazékban találttal egyezik meg, a $\text{Be}-\text{F}$ kötés hossza ezekben is $1,49 \pm 0,01 \text{ \AA}$. A 38. ábrán bemutatott modellek közül azt a C_{2v} szimmetriájú modellt találták a kísérleti adatokkal összhangban, amelyben a lítium-, illetve káliumatom a BeF_3 -csoport háromszögének egyik oldalára merőlegesen és a berilliumatomon áthaladó

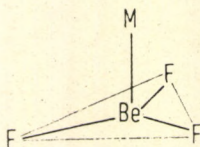
tengelyen helyezkedik el (38. ábra I modell). A Li—F kötést $1,72 \pm 0,05 \text{ \AA}$, a K—F kötést pedig $2,41 \pm 0,02 \text{ \AA}$ hosszúnak határozták meg.



C_{2v} (I)



C_{2v} (II)



M=Li vagy K

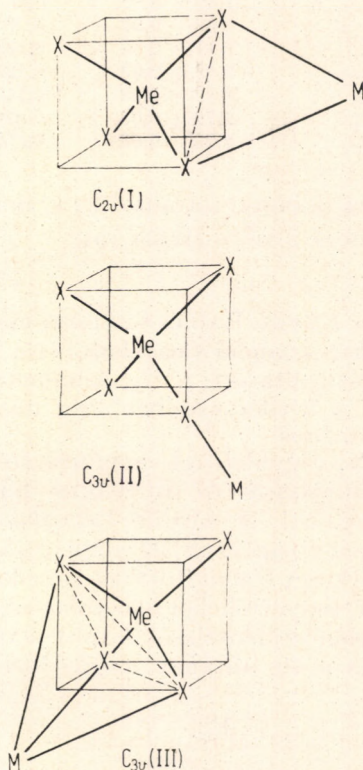
C_{3v} (III)

38. ábra. Az $MBeF_3$ -molekulák modelljei

A gőzfázisú trifluoro-berillátokban meghatározott $r(\text{Be—F})$ kötéstávolságot érdekes összehasonlítani a BeF_2 gőzfázisú [307] és kondenzált fázisú [308, 309], valamint egyes alkáli-trifluoro-berillátok kondenzált fázisú vizsgálatának [309, 310] eredményeivel. A vizsgált gőzfázisú alkáli-trifluoro-berillátok Be—F kötéshossza ($1,49 \text{ \AA}$) éppen a gőzfázisú BeF_2 -ban ($1,40 \pm 0,03 \text{ \AA}$) és a kondenzált fázisban ($1,55\text{—}1,56 \text{ \AA}$) mért közé esik.

Az $MMe^{III}X_4$ -molekulák szerkezetfelderítése során többféle modell megvalósulásának lehetőségét vizsgálták meg. Ezeket a 39. ábra mutatja be. A LiAlF_4 első spektroszkópiai vizsgálataiban [311, 312] a spektrumokat ahhoz a C_{3v} szimmetriájú modellhez (39. ábra, III)

rendelték, amelyben a lítiumatom három fluoratomhoz tartozik, és az AlF_4 tetraéder egyik lapjának normálisán helyezkedik el. BÜCHLER és BERKOWITZ-MATTUCK [313] a Li_2X_2 - és Al_2X_6 -molekulák hidas szerkezetével való analógia alapján a C_{2v} szimmetriájú modellt (39. ábra, I) részesítette előnyben. Hasonló következtetésre jutott termodinamikai számításokkal SZIDOROV és KOLOSZOV



39. ábra. MMeIIIX_4 -molekulák modelljei

26. táblázat

A NaAlF_4 -molekula elektrondiffrakcióval meghatározott atomtávolságai (r) és spektroszkópiai adatokból számított közepes rezgési amplitúdói (l)

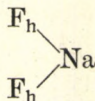
	$r, \text{\AA}^*$	$l, \text{\AA}^{**}$
$\text{Al}-\text{F}_t$	$1,69 \pm 0,02$	0,058
$\text{Al}-\text{F}_h$	$1,69 \pm 0,02$	0,063
$\text{Na}-\text{F}_h$	$2,11 \pm 0,02$	0,139
$\text{Al} \dots \text{Na}$	$2,58 \pm 0,03$	0,129
$\text{F}_h \dots \text{F}_h$	$2,76 \pm 0,03$	0,113
$\text{F}_t \dots \text{F}_t$	$2,76 \pm 0,03$	0,220
$\text{F}_h \dots \text{F}_t$	$2,76 \pm 0,03$	0,152

* Az elektrondiffrakciós kísérleti hőmérséklet 1150 K, SZPIRIDONOV és JEROHIN [317];

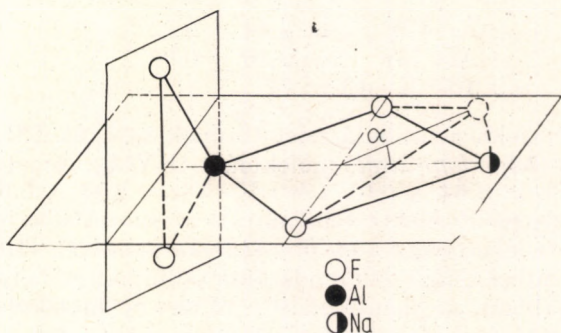
** $T = 1000$ K, CYVIN, CYVIN és SNELSON [316].

[314] is. CYVIN, CYVIN, RAO és SNELSON mátrixizolációs infravörös spektroszkópiai vizsgálata [315, 316] további bizonyítékot szolgáltatott a C_{2v} szimmetriájú modell elfogadásához, a kérdés azonban még nem tekinthető teljesen eldöntöttnek.

Az $\text{MMe}^{\text{III}}\text{X}_4$ -vegyületeket SZPIRIDONOV, JEROHIN, BREZGIN, SAHPARONOV és LUTOSKIN tanulmányozta elektrondiffrakcióval. A nátrium-[tetrafluoro-aluminát], NaAlF_4 , esetében vizsgálatuk [317] alapján a két fluorhidat tartalmazó szerkezet bizonyítottnak látszik. A meghatározott atomtávolság-értékeket a 26. táblázat tartalmazza. A kísérleti és elméleti eloszlások között javítani lehetett az egyezést, ha a 40. ábrának megfelelően az



háromszöget az $F_h \dots F_h$ tengely körül mintegy 26° -kal elforgatták. A kísérleti hiba és a magas hőmérséklethez (1150 K) tartozó nagy amplitúdójú mozgások jelenléte miatt azonban nem tudjuk, hogy ez az effektus mennyire valóságos az egyensúlyi szerkezetre vonatkozóan.



40. ábra. A NaAlF_4 -molekula konfigurációja [317]

A vegyes halogenidek gőzeire az előforduló minták gazdagsága jellemző. A molekulageometria tanulmányozásával párhuzamosan tehát a gőzösszetétel gondos vizsgálatára is szükség van. Az előbbi vizsgálatnál az elektrondiffrakciós kísérleti körülményeket a tömegspektrométeres vizsgálat [318] eredményeinek megfelelően úgy választották meg, hogy a monomer NaAlF_4 relatív koncentrációja maximális legyen. Ugyanakkor megvizsgálták a dimer molekulák esetleges jelenlétének hatását is a meghatározott szerkezeti paraméterekre, és azt elhanyagolhatónak találták. Ez valószínűleg azzal kapcsolatos, hogy a dimer molekula azon atomtávolságai, amelyek a monomerben nem fordulnak elő, a nagy rezgési amplitúdók miatt alig befolyásolják a diffrakciós képet.

A kálium-[tetrakloro-aluminát], KAlCl_4 , elektrondiffrakciós vizsgálata [168] a NaAlF_4 geometriájával analóg szerkezetet állapított meg. A Cl—Al—Cl kötésszögek eltérése a tetraéderes szögtől nem nagyobb, mint $\pm 5^\circ$, a terminális és hidas Al—Cl kötés közötti eltérés pedig legfeljebb $0,1 \text{ \AA}$,

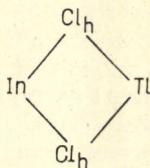
$$\begin{aligned} r(\text{K—Cl}) &= 2,84 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ r(\text{Al—Cl}) &= 2,16 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \angle \text{Cl—K—Cl} &= 77^\circ. \end{aligned}$$

A fentiekhez hasonló felépítésűnek találták [319] a kálium-[tetrakloro-ittrát]-molekulát, KYCl_4 , amelyben $r(\text{Y—Cl}) = 2,54 \pm 0,01 \text{ \AA}$ és $r(\text{K—Cl}) = 2,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Részletesebb elektrondiffrakciós szerkezetfelderítésre nyújtott lehetőséget a tallium-[tetrakloro-indát], TlInCl_4 , [320], mivel a nagyobb rendszámú talliumatom helyzete pontosabban meghatározható. Ebben a molekulában a fentiekkel analóg konfigurációhoz a következő geometriai paraméterek tartoznak:

$$\begin{aligned} r(\text{In—Cl}) &= 2,37 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ r(\text{Tl—Cl}) &= 2,91 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ \angle \text{Cl—Tl—Cl} &= 83^\circ. \end{aligned}$$

Az InCl_4 fragmens szögeinek a tetraéderestől való eltérése 3° -on belül van, a kétféle típusú In—Cl kötés hossza pedig $0,1 \text{ \AA}$ -ön belül azonos. Az



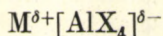
négyes gyűrűben a $\text{Cl}_h \dots \text{Cl}_h$ tengely körüli elfordulás (vö. α szög, 40. ábra) legfeljebb 20° .

A meghatározott molekulageometriák alapján néhány általánosabb megállapítást is tehetünk, részben SZPIRIDONOV [51] és RAMBIDI [321] tárgyalását követve. A tanulmányozott esetek mindegyikében az M^I-X kötés $0,1-0,2$ Å-mel hosszabb, mint a megfelelő halogenidekben (vö. a 23. táblázat adatait, továbbá a $TiCl_3$ -ra vonatkozó, mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott r_e kötéstávolságot: $2,4848 \pm 0,0001$ Å [322]). Ugyanakkor ehhez a kötéshez jóval nagyobb közepes rezgési amplitúdó tartozik, mint a kötéstávolságoknál szokásos ($0,03-0,07$ Å). Így például $l(K-Cl)$ $0,13$ Å a $KAlCl_4$ -ben [168] és $l(Na-F)$ $0,14$ Å a $NaAlF_4$ -ben [316]. Mindez arra utal, hogy az alkálifém-halogén kötés meglehetősen gyenge, a fématom és a molekula többi része között laza a kapcsolat.

Ezzel szemben az AlX_4 és a többi tetraéderes csoport lényegében szabályos felépítésével, azonos kötéshosszaival és a $NaAlF_4$ esetében a 26. táblázatban bemutatott egymáshoz közeli $l(Me-X)_t$ és $l(Me-X)_h$ közepes rezgési amplitúdóival azt mutatja, hogy ez nagymértékben autonóm egység. Valószínűleg ugyanez áll a $LiBeF_3$, $NaBeF_3$ és $KBeF_3$ berillium-trifluorid-csoportjára is. Ezzel kapcsolatban érdekes az a megfigyelés, amely szerint az $MAlX_4$ rendszerek kondenzált fázisában az AlX_4 -csoport hasonló felépítésű [51], jelezve, hogy az egyik fázisból a másikba történő átmenet erre a szerkezetre nincs jelentős hatással.

Lényeges eltérés van a [tetrakloro-aluminát]-csoport és a dimer alumínium-klorid alumíniumkötéseinek konfigurációja között. Az Al_2Cl_6 -molekula terminális és hidas $Al-Cl$ kötésének hossza ugyanis jelentősen eltér egymástól (24. táblázat). A vegyes halogenid szabályos vagy majdnem szabályos tetraéderes $AlCl_4$ -csoportjában meghatározott $r(Al-Cl)$ az Al_2Cl_6 -molekula torzult $AlCl_4$ tetraéderének kétféle kötéstávolság-értéke közé esik.

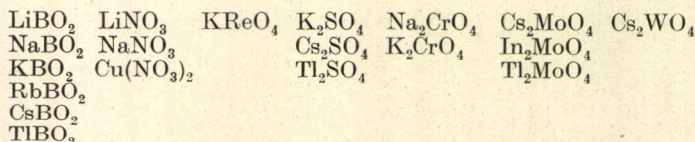
Az $MAI\text{X}_4$ -molekulákban az M fématom nagy mozgékony-sága és az $Al\text{X}_4$ -csoport szimmetrikus konfigurációja, nagy stabilitása arra utal, hogy a statikus hidas szerkezet helyett inkább egy olyan dinamikus szerkezet valósul meg, amelyben az M-atom egyforma valószínűséggel tartozik mind a négy halogénatomhoz. Ezt is jelzi az



szerkezeti képlet, amely a kapcsolat poláris jellegét is jól érzékelteti [51].

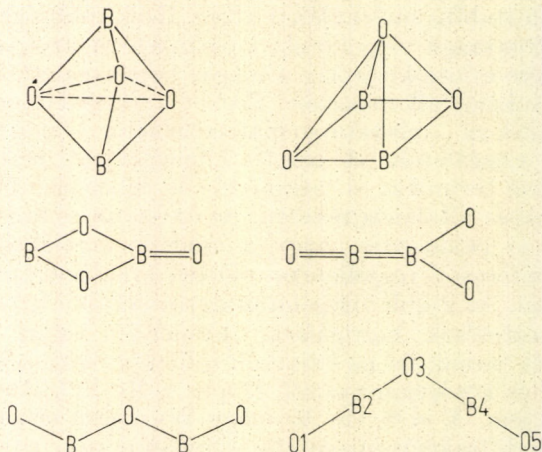
OXISAVAK SÓI

Korábbi feltételezésektől eltérően az utóbbi időben — különböző fizikai-kémiai módszerekkel, így például a párolgási folyamatok tömegspektrométeres vizsgálatával — megállapították (például metaborátokra [323, 324], alkáli-nitrátokra [325, 326], réz(II)-nitrátra [327], cézium-szulfátra [328], alkáli-kromátokra [329] és az indium-molibdátra [330]), hogy sok oxisav sója gőzfázisban stabilis molekulákat alkot. Ezek többségükben kis illékonyaságú vegyületek, molekulageometriájuk felderítésére szinte kizárólag a magas hőmérsékletű elektrondiffrakciót alkalmazzák. Ezeket a vizsgálatokat jól kiegészítik az — elsősorban mátrixizolációs — spektroszkópiai vizsgálatok. A magas hőmérsékletű elektrondiffrakció technikai és interpretációs nehézségeiről már szóltunk az általános részben. Az oxisavak sóinak vizsgálata jó példa arra, hogy a módszer fejlődésével a kulcsfontosságú vegyületeket néhány évenként újra kell vizsgálni. Az újabb vizsgálatok egyes korábbi helytelen következtetések korrigálásán túlmenően egyre több részletet tárnak fel az oxisavak sóinak molekulaszervezetéről és kötésviszonyairól. Éppen a Me_2XO_4 (Me egyértékű fém, X = S, Cr, Mo vagy W) típusú sók újabb elektrondiffrakciós vizsgálatai nyomán derült fény ezen szerkezetek koordinációs jellegére, és ha a többi vizsgált sónál ez a jelleg kevésbé szembetűnő is, mindenesetre határesetnek tekinthetők. Eddig a következő oxisav-sók gőzfázisú molekulageometriáját vizsgálták meg:



ALKÁLI METABORÁTOK

A metaborátok tárgyalásának bevezetéseként megemlítjük a *bór-oxid*, B_2O_3 , és a *metabórsav*, HBO_2 , szerkezetvizsgálatának eredményeit. A bór-oxid elektrondiffrakciós és spektroszkópiai vizsgálataiban számos modell megvalósulásának lehetőségét vizsgálták meg; ezek közül bemutatunk néhányat:

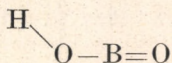


AKISIN és SZPIRIDONOV vizuális elektrondiffrakciós vizsgálata [331], összhangban az infravörös emissziós spektroszkópiai vizsgálat [332] eredményeivel, a V alak megvalósulását állapította meg, a következő paraméterek-

kel: $r(\text{B—O}) = 1,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $r(\text{B=O}) = 1,20 \pm 0,03 \text{ \AA}$ és $\angle \text{B—O—B} = 95^\circ$. Az O—B—O láncot lineárisnak találták. Ezt a megállapítást későbbi vizsgálatok is megerősítették [333, 334]. Az elektronszórási képét alapvetően a merev O—B—O részek határozzák meg, és a B—O—B kötésszögre kapott adat, a nagy amplitúdójú mozgás miatt, bizonytalan. Az újabb közlemények ugyancsak óvatosan kezelik azt a kérdést, vajon a kétféle bór-oxigén kötés megkülönböztethető-e. Gondos vizsgálódás alapján megállapították, hogy eltérésük nem nagyobb, mint $0,10 \text{ \AA}$ [333]. Argonmátrix alkalmazásával végzett infravörös spektroszkópiai vizsgálat [335] a C_{2v} szimmetria és a V alak újabb igazolása mellett nem támasztotta alá a viszonylag kis B—O—B kötésszögre vonatkozó megállapítás helyességét. A legújabb elektrondiffrakciós vizsgálat [334] kis szórásszögekhez tartozó intenzitásadatokat is felhasználva $\angle \text{B—O—B} = 132 \pm 5^\circ$ kötésszöget állapított meg. A meghatározott atomtávolság- (r_g) és rezgési amplitúdó- (l) értékek a következők (az atomok számozását lásd az előző oldalon):

	$r_g, \text{ \AA}$	$l, \text{ \AA}$
B—O (átlagérték)	$1,26_5 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
O1...O3	$2,53 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
B2...O5	$3,52 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$
B2...B4	$2,33 \pm 0,05$	$0,20 \pm 0,05$
O1...O5	$4,66 \pm 0,10$	$0,35 \pm 0,10$

Az alkáli-metaborátok szerkezete sokban emlékeztet a bór-oxid felépítésére, amennyiben szintén lineáris O—B=O láncot tartalmaznak. A molekulaalak a metabórsavéval egyezik meg, amelyet gőzfázisú infravörös



spektroszkópiával [336] határoztak meg.

Az alkáli-metaborátokra és a tallium(I)-metaborátra vonatkozó infravörös spektroszkópiái [337, 338] és elektrondiffrakciós [333, 339, 340, 341—343] vizsgálatok megállapításai jól egyeznek. A molekulageometriára vonatkozó mai ismereteink egyes metaborátok esetében, a bór-oxidhoz hasonló módon, szintén többszörös újrvizsgálat nyomán alakultak ki. A 27. táblázat összefoglalja az eredményeket. Az elektrondiffrakciós kísérletekben a következő fűvóka-hőmérsékleteket alkalmazták [342, 343]:

LiBO_2	$1550 \pm 50 \text{ K}$
NaBO_2	$1480 \pm 50 \text{ K}$
KBO_2	$1280 \pm 50 \text{ K}$
RbBO_2	$1200 \pm 50 \text{ K}$
CsBO_2	$1100 \pm 50 \text{ K}$
TlBO_2	$1100 \pm 50 \text{ K}$

Szólnunk kell még a 27. táblázatban az $r(\text{B}=\text{O})$ és $r(\text{B}-\text{O})$ paraméterre megadott bizonytalanságértékekről. Az elektrondiffrakciós módszer tulajdonképpen a bór-oxigén kötéshosszak átlagos értékét szolgáltatta, és azt is sikerült megállapítani, hogy a kétféle típusú kötés hossza közötti eltérés nem nagyobb, mint $0,1 \text{ \AA}$. A 27. táblázat lényegében a lehetséges szélsőértékeket adja meg a kötéshosszakra, a megfelelő hibahatárokkal [342].

A metaborátokban meghatározott $\text{Me}-\text{O}$ kötéstávolságok kisebbek a megfelelő oxidok és hidroxidok vizsgálatában kapott értéknél, ami a metaborátok esetében a gyengébb fém-oxigén kapcsolat kialakulását jelezheti. A kötésviszonyok leírására az irodalomban mind az ionos, mind pedig a kovalens jelleget hangsúlyozó tárgyalásokkal találkozunk (lásd pl. [337, 338]).

27. táblázat

Alkáli-metaborátok és néhány más egyszerű vegyület molekulageometriáját jellemző
kötéstávolságok és kötésszögek

Molekula	$r(\text{B}=\text{O})$ (Å)	$r(\text{B}-\text{O})$ (Å)	$\angle \text{O}-\text{B}-\text{O}$	$r(\text{M}-\text{O})$ (Å)	$\angle \text{M}-\text{O}-\text{B}$
$\text{B}_2\text{O}_3^{\text{a}}$	1,21 $\begin{smallmatrix} +0,05 \\ -0,01 \end{smallmatrix}$	1,31 $\begin{smallmatrix} +0,01 \\ -0,05 \end{smallmatrix}$	180°		
LiBO_2^{b}	1,19 $\begin{smallmatrix} +0,05 \\ -0,01 \end{smallmatrix}$	1,29 $\begin{smallmatrix} +0,01 \\ -0,05 \end{smallmatrix}$	180°		
$\text{Li}_2\text{O}^{\text{c}}$				1,60 $\pm 0,02$	
NaBO_2^{b}	1,20 $\begin{smallmatrix} +0,05 \\ -0,01 \end{smallmatrix}$	1,30 $\begin{smallmatrix} +0,01 \\ -0,05 \end{smallmatrix}$	180°	2,14 $\pm 0,03$	106 $\pm 5^\circ$
KBO_2^{b}	1,21 $\begin{smallmatrix} +0,05 \\ -0,01 \end{smallmatrix}$	1,31 $\begin{smallmatrix} +0,01 \\ -0,05 \end{smallmatrix}$	180°	2,36 $\pm 0,03$	100 $\pm 5^\circ$
KOH^{d}				2,18 $\pm 0,01$	
RbBO_2^{b}	1,21 $\begin{smallmatrix} +0,05 \\ -0,01 \end{smallmatrix}$	1,31 $\begin{smallmatrix} +0,01 \\ -0,05 \end{smallmatrix}$	180°	2,54 $\pm 0,02$	
RbOH^{e}				2,301 $\pm 0,002$	
CsBO_2^{f}	1,25 $\pm 0,01$ (átlagos kötéshossz)		180°	2,65 $\pm 0,05$	140 $\pm 5^\circ$
CsOH^{e}				2,391 $\pm 0,002$	
$\text{Ti}_2\text{O}^{\text{g}}$				2,40 $\pm 0,01$	
TiBO_2^{f}	1,25 $\pm 0,01$ (átlagos kötéshossz)		180°	2,38 $\pm 0,05$	140 $\pm 5^\circ$
$\text{Ti}_2\text{O}^{\text{a}}$				2,15 $\pm 0,02$	

^a TOLMACSOV [341], a bizonytalanságértékek megállapítása a metaborátokra leírt módon történt (148. oldal);

^b elektrondiffrakció, r_{g} szerkezet, JEZSOV, TOLMACSOV és RAMBIDI [342], az $r(\text{Li}-\text{O})$ kötéstávolságot nem sikerült meghatározni;

^c elektrondiffrakció, TOLMACSOV, ZASZORIN és RAMBIDI [344];

^d mikrohullámú spektroszkópia, KUCZKOWSKI, LIDE és KRISHER [45];

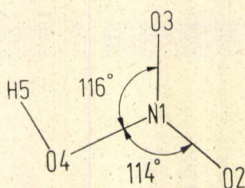
^e mikrohullámú spektroszkópia, egyensúlyi atomtávolság (r_e), LIDE és MATSUMURA [345];

^f elektrondiffrakció, JEZSOV, KOMAROV és TOLMACSOV [343];

^g elektrondiffrakció, UGAROV, TOLMACSOV, JEZSOV és RAMBIDI [346].

NITRÁTOK

A nitrátokra vonatkozó eredmények bemutatását célszerű a *salétromsavra*, HNO_3 , vonatkozó vizsgálatok ismertetésével kezdeni. MILLEN és MORTON [347], valamint COX és RIVEROS [348] mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálata szerint a molekula síkbeli felépítésű, és a NO_2 -csoport valamelyest elhajlik az O—H kötéstől:



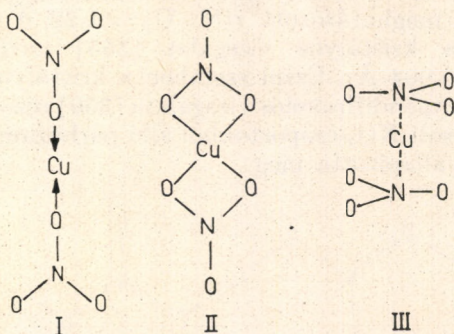
A meghatározott geometriai paramétereket a 28. táblázat tartalmazza AKISIN, VILKOV és ROSZOLOVSKIJ vizuális elektrondiffrakciós vizsgálatának [349] eredményeivel együtt, amelyek kevésbé részletes információt szolgáltattak, de jól egyeznek a spektroszkópiai adatokkal.

A lítium- és nátrium-nitrát szektor-mikrofotométeres elektrondiffrakciós vizsgálata [350] a salétromsavéhoz hasonló molekulageometriát állapított meg:

	LiNO_3	NaNO_3
$r(\text{Me—O}), \text{\AA}$	1,60	1,90
$r(\text{N—O}), \text{\AA}$	1,40	1,40
$r(\text{N=O}), \text{\AA}$	1,22	1,22
$\angle \text{Me—O—N}$	105°	105°
$\angle \text{O=N=O}$	135°	135°

A kötéstavolságokra a meghatározási bizonytalanság 1% [351].

A *réz(II)-nitrát*, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, meglepően illékony vegyület [352], LAVILLA és BAUER szektor nélküli elektron-szórási kísérletében [353] 175—185 °C-os fúvóka-hőmérséklet elegendő volt a felvételek elkészítésére. A molekula alakjának megállapítása nehéz feladatnak bizonyult, mivel több modellre számított elméleti eloszlás is jól egyezett a kísérleti adatokkal. Ellentétben egy korábbi, hibásnak bizonyult eredménnyel [354], amely szerint a két nitrátcsoport különböző módon kapcsolódik a rézatomhoz, az újabb vizsgálat szimmetrikusabb szerkezetet talált. A figyelembe vett modellek közül hármat mutatunk be:



A (II) modell esetében részletesen tanulmányozták a nitrátcsoportok elfordulásának lehetőségét az N—Cu—N tengely körül. A vizsgálat végeredményeként a szerzők a síkbeli (II) modellt adták meg, és ezzel egyező következtetésre jutott valamivel későbbi elektrondiffrakciós vizsgálatában HODCSENKOV [351] is. A két munkában meghatározott geometriai paraméterek is jól egyeznek. A számszerűen is azonos adatok:

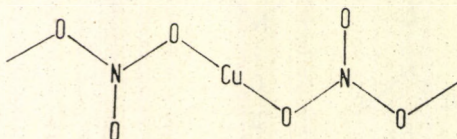
$$\begin{aligned}
 r(\text{Cu—O}) &= 2,00 \pm 0,02 \text{ \AA} \\
 r(\text{Cu—N}) &= 2,30 \pm 0,03 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\angle \text{O—N—O} &= 120 \pm 2^\circ \\ \angle \text{O—Cu—O} &= 70^\circ.\end{aligned}$$

Az N—O kötésre az egyik munka [353] csupán átlagos kötéshosszat adott meg ($1,30 \text{ \AA}$), bár a modellekben kétféle értéket alkalmazott, amelyek egyébként azonosak a másik vizsgálatban [351] eredményként közölt adatokkal:

$$\begin{aligned}r(\text{N=O}) &= 1,24 \text{ \AA} \\ r(\text{N—O}) &= 1,32 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

A gőzfázisú nátrium-nitrát elektrondiffrakciós vizsgálatával meghatározott $r(\text{N=O}) = 1,22 \text{ \AA}$ érték jól egyezik a kristályos vizsgálat [355] eredményével ($1,218 \pm 0,004 \text{ \AA}$). Ezzel szemben a kristályos réz(II)-nitrát röntgendiffrakciós vizsgálata [356] rézatomokkal összekapcsolt NO_3 -csoportokból álló párhuzamos láncok jelenlétét állapította meg,



és valószínűnek tűnik, hogy a szublimáció során ezek a láncok törnek szét molekulákká [352].

A *tallium(I)-nitrát*, TlNO_3 , elektrondiffrakciós vizsgálatának előzetes eredményei szerint [357] a kísérleti eloszlásokat olyan modellkeverékkel lehetett a legjobban reprodukálni, amelyben a következő oldalon bemutatott konfigurációk szerepeltek.

Meg kell még említenünk, hogy SMITH, JAMES és DEVLIN infravörös és Raman-spektroszkópiával vizsgálta mátrixban izolált alkáli-nitrátok, továbbá TlNO_3

28. táblázat

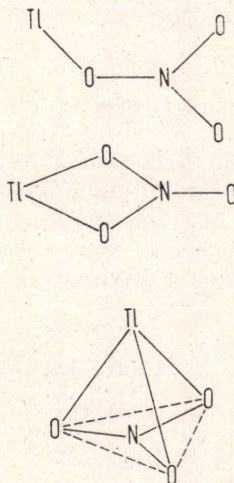
A salétromsav gőzfázisú molekulageometriája*

	I ^a	II ^b	III ^c
$r(\text{N1}-\text{O2}), \text{Å}$	$1,206 \pm 0,005$	1,199	$1,22 \pm 0,01$
$r(\text{N1}-\text{O3}), \text{Å}$		1,211	
$r(\text{N1}-\text{O4}), \text{Å}$	$1,405 \pm 0,005$	1,406	$1,40 \pm 0,01$
$r(\text{O}-\text{H}), \text{Å}$	0,96 (elfogadva)	0,964	
$\angle \text{O2}-\text{N1}-\text{O3}$	$130^\circ \pm 20'$	$130^\circ 16'$	$135 \pm 2,5^\circ$
$\angle \text{O2}-\text{N1}-\text{O4}$	$114^\circ \pm 20'$	$113^\circ 51'$	
$\angle \text{O3}-\text{N1}-\text{O4}$	$116^\circ \pm 20'$	$115^\circ 53'$	
$\angle \text{N1}-\text{O4}-\text{H5}$	$102^\circ \pm 30'$	$102^\circ 9'$	

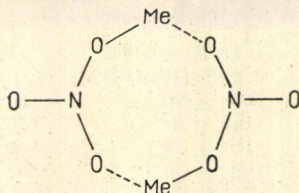
* Az atomok számozása a 150. oldalon bemutatott rajzénak felel meg;

^a [347] és ^b [348] mikrohullámú spektroszkópia;

^c vizuális elektrondiffrakció [349], síkbeli modell.



és $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ szerkezetét [358]. Megállapították, hogy — bár a spektrumok mindegyik esetben alapvetően a stabilis monomer molekuláktól származnak — az alkáli-nitrátok esetében bizonyos mennyiségű dimer is volt jelen. Ezeknek a következő szerkezetet javasolták:



A monomer alkáli-nitrátokban a nitrátcsoport jelentős torzulását figyelték meg, amit a kation erős polarizáló erejének tulajdonítottak. Ez a torzulás az inkább kovalens jellegű TlNO_3 és $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ esetén kisebb. A $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ infravörös spektruma egyébként a LAVILLA és BAUER által megállapított [353] D_{2h} szimmetriájú négyzetes felépítést támasztja alá.

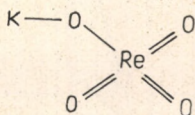
MeXO_4 ÉS Me_2XO_4 TÍPUSÚ VEGYÜLETEK

A MeXO_4 és Me_2XO_4 típusú vegyületek gőzfázisú molekulaszervezetének tanulmányozása különösen magas hőmérsékletű kísérleti körülményeket igényel. Az egyes elektrondiffrakciós vizsgálatokban alkalmazott fűvóka-hőmérsékletek a következők voltak:

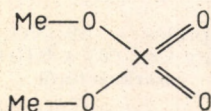
KReO_4	800—900 °C	[359]
K_2SO_4 }	1300—1500 °C	[363]
Cs_2SO_4 }		
Tl_2SO_4	700 °C	[373]
Na_2CrO_4 }	1000—1200 °C	[363]
K_2CrO_4 }		

Cs_2MoO_4	1050 °C	[364]
In_2MoO_4	1000 °C	[375]
Tl_2MoO_4	630—730 °C	[376]
Cs_2WO_4	900 °C	[364]

Az ide tartozó elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálatokat két fő csoportra oszthatjuk, egyrészt a vizsgálati metódika (vizuális és szektor-mikrofotométeres), másrészt pedig a kísérleti adatok értelmezése szerint. Vizuális módszerrel a következő vegyületeket vizsgálták: KReO_4 [359], Cs_2SO_4 [360], Na_2CrO_4 [361] és K_2CrO_4 [361]. Valamennyi vegyület esetében a kísérleti adatokat a klasszikus kovalens szerkezettel értelmezték. Eszerint a molekulák torzult tetraéder alakúak, az X-atom ($\text{X} = \text{Re}, \text{S}, \text{Cr}$) a tetraéder középpontjában és az oxigénatomok a csúcsokban helyezkednek el. Az alkálifématomok pedig a 41. ábra szerint kapcsolódnak az oxigénatomhoz. Ennek a szerkezeti elképzelésnek megfelelően a molekulákban kétféle típusú $\text{X}-\text{O}$ távolság létezik, amely az egyes, illetve kettős kötésnek felel meg, ahogy ezt a klasszikus szerkezeti képletek is illusztrálják:



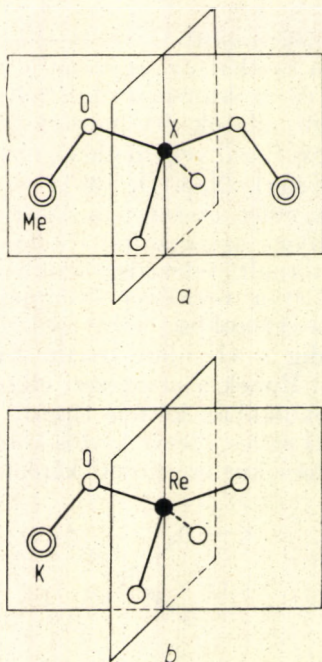
és



(ahol $\text{Me} = \text{K}, \text{Na}, \text{Cs}$ és $\text{X} = \text{S}, \text{Cr}$).

A vizuális technikával meghatározott geometriai paramétereket a 29. táblázat mutatja be.

Eszerint tehát az oxisavak sóinak szerkezete gőzfázisban lényegesen különbözne a szilárd és cseppfolyós állapotban meghatározott szerkezetektől. Az utóbbiaknak



41. ábra. Korábbi elképzelés (a) Me_2XO_4 -molekulák (Me = K, Na vagy Cs; X = S vagy Cr); (b) a KReO_4 -molekula gőzfázisú szerkezetéről

ugyanis alapvető jellemzője a központi (X) atom körül az oxigénatomok teljesen vagy közelítőleg szabályos tetraéderes elrendeződése (lásd például a 33. táblázat adatait és hivatkozásait).

29. táblázat

MeXO_4 és Me_2XO_4 típusú vegyületek vizuális metodikájú elektrondiffrakcióval meghatározott geometriai paraméterei*

Molekula Paraméter	KReO_4 [359]	Cs_2SO_4 [360]	Na_2CrO_4 [361]	K_2CrO_4 [361]
$r(\text{X}=\text{O})$, Å	1,75	1,43	1,60	1,60
$r(\text{X}-\text{O})$, Å	1,95	1,62	1,80	1,80
$r(\text{Me}-\text{O})$, Å	2,20	2,50	1,90	2,20
$\angle \text{O}=\text{X}=\text{O}$		120°	135°	135°
$\angle \text{O}-\text{X}-\text{O}$		105°	105°	105°
$\angle \text{O}-\text{X}=\text{O}$	95°			
$\angle \text{Me}-\text{O}-\text{X}$	105°	105°	105°	105°

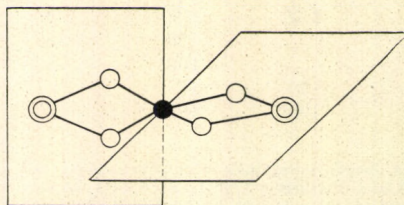
* A paraméterek meghatározásának bizonytalanságát nem közölték. Megjegyzés: A 30. táblázat bemutatja a Cs_2SO_4 és K_2CrO_4 szektor-mikrofotométeres újravizsgálatának eredményeit, amelyek lén yegesen különböznek a vizuális munkaadataitól (részletesebben lásd a szövegben). Ennek megfelelően feltételezhető, hogy a KReO_4 - és Na_2CrO_4 -ra vonatkozó adatok is tévesek, és ezek esetében is újabb vizsgálatra van szükség a szerkezet helyes felderítéséhez.

1967-ben BÜCHLER, STAUFFER és KLEMPERER publikálta a Cs_2SO_4 molekulanyaláb inhomogén elektromos térben történő elhajlítási kísérletének eredményeit [362], amelyek szerint a molekulának nincs permanens elektromos dipólusmomentuma. Ez teljes ellentétben áll a [360]-ban meghatározott szerkezettel, és ezért SZPIRIDONOV és LUTOSKIN megismételte az elektrondiffrakciós vizsgálatot a modernebb szektor-mikrofotométeres technika alkalmazásával. Ezzel együtt a kálium-szulfát, K_2SO_4 , és a kálium-kromát, K_2CrO_4 , szerkezetét is megvizsgálták [363]. Ugyancsak a modernebb elektrondiffrakciós technikával tanulmányozta UGAROV, JEZSOV és RAMBIDI a cézium-molibdátot, Cs_2MoO_4 , és a cézium-volfamátot, Cs_2WO_4 [364].

A vizsgálatok eredményeként a korábban meghatározott klasszikus szerkezettől eltérő geometriát állapított-

tak meg, és ez feltétlen szükségessé teszi a többi, már tanulmányozott, hasonló típusú molekula újrvizsgálatát is.

A következőkben az újabban végzett vizsgálatok eredményeit ismertetjük. Azt találták, hogy a molekulák XO_4 -csoportja ($\text{X} = \text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}$ vagy W) a kísérleti hibahatáron belül szabályos tetraéderes konfigurációjú. Az alkáliatomok a tetraéder két egymással szemközti élére



42. ábra. XO_4 -csoportot ($\text{X} = \text{S}, \text{Cr}, \text{Mo}$ vagy W) tartalmazó oxisav-sók „biciklusos” szerkezete

merőlegesen helyezkednek el a 42. ábra szerint. Ezt „biciklusos szerkezetnek” is nevezik, amely két egymással a csúcsukon kapcsolódó és egymásra merőleges sík-

ban fekvő X — O — O — Me négyes gyűrűből áll. A meghatá-

rozott szerkezeti paramétereket a 30. és a 31. táblázat tartalmazza. A kapott $r(\text{S—O})$ -értékek kisebbek az egyszerű kötésre számított $1,69 \text{ \AA}$ értéknél.* Mivel pedig a kettős kötéshez általában $1,40\text{—}1,44 \text{ \AA}$ hosszúságot rendelnek [366], a K_2SO_4 és Cs_2SO_4 gőzében az S—O kötésnek jelentős kettős kötés jelleget tulajdoníthatunk.

* A Pauling-féle kovalens rádiuszok [117] felhasználásával a Schomaker—Stevenson-formula [365] alapján.

30. táblázat

A K_2SO_4 -, Cs_2SO_4 - és K_2CrO_4 -molekulák szektor-mikrofotométeres metodikájú elektrondiffrakcióval meghatározott geometriai paraméterei [363]*

Paraméter \ Me_2XO_4	K_2SO_4	Cs_2SO_4	K_2CrO_4
$r(\text{X}-\text{O}), \text{Å}$	$1,47 \pm 0,01$	$1,48 \pm 0,01$	$1,66 \pm 0,01$
$r(\text{Me}-\text{O}), \text{Å}$	$2,45 \pm 0,03$	$2,60 \pm 0,03$	$2,45 \pm 0,03$
$\angle \text{O}-\text{Me}-\text{O}$	$59^\circ **$	$55^\circ **$	$67^\circ **$
$l(\text{Me}-\text{O}), \text{Å}$	$0,15 **$	$0,25 **$	$0,12 **$

* Az XO_4 -csoport szabályos tetraéder, a tetraéderes szögek meghatározási bizonytalansága $\pm 10^\circ$. Az $\text{X}-\text{O}$ kötéstávolságok közötti lehetséges eltérés ugyanazon tetraéderen belül nem nagyobb, mint $0,1 \text{ Å}$ [363].

** Meghatározási bizonytalanságot nem közöltek.

31. táblázat

A Cs_2MoO_4 - és Cs_2WO_4 -molekulák szektor-mikrofotométeres metodikájú elektrondiffrakcióval meghatározott geometriai paraméterei [364]

	Cs_2MoO_4	Cs_2WO_4
$r(\text{X}-\text{O}), \text{Å}$	$1,80 \pm 0,02$	$1,82 \pm 0,02$
$r(\text{Cs}-\text{O}), \text{Å}$	$2,80 \pm 0,03$	$2,78 \pm 0,03$
$r(\text{Cs} \dots \text{X}), \text{Å}$	$3,50 \pm 0,03$	$3,50 \pm 0,03$
$r(\text{Cs} \dots \text{O}), \text{Å}$	$4,81 \pm 0,10$	$4,84 \pm 0,10$
$r(\text{Cs} \dots \text{Cs}), \text{Å}$	$7,00$ (számított)	$7,00 \pm 0,12$
$\angle \text{O}-\text{X}-\text{O}$	$105 \pm 4^\circ$	$104 \pm 4^\circ$
$l(\text{X}-\text{O}), \text{Å}$	$0,06 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$
$l(\text{Cs}-\text{O}), \text{Å}$	$0,26 \pm 0,03$	$0,22 \pm 0,03$
$l(\text{Cs} \dots \text{X}), \text{Å}$	$0,21 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,02$
$l(\text{Cs} \dots \text{O}), \text{Å}$	$0,45 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,04$
$l(\text{Cs} \dots \text{Cs}), \text{Å}$	$0,50$	$0,45 \pm 0,05$

Az adatok jelzik, hogy az oxisavak sóinak gőzfázisú szerkezete különbözik a megfelelő savak szerkezetétől. Bár a kénsav molekulageometriáját eddig csak kristályos fázisban tanulmányozták, más savak gőzfázisú vizsgálata a szerkezetek hasonlóságára utal. A kénsavban röntgendiffrakcióval [367] kétféle S—O kötés jelenlétét állapították meg:

$$\begin{aligned}r(\text{S—O}) &= 1,535 \pm 0,015 \text{ \AA} \\r(\text{S=O}) &= 1,426 \pm 0,015 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Ugyanakkor a salétromsav [347—349] és a klórsav [368] gőzfázisú szerkezetét is kétféle központi atom-oxigén távolsággal jellemezték. A savakra bizonyított, és a korai vizsgálatokban a gőzfázisú sóknak is tulajdonított, kétféle X—O távolságot tartalmazó szerkezet az újabb eredmények szerint [51] nem írja le helyesen a gőzállapotú sók szerkezetét.

A kromát-, molibdát- és volframátesoport felépítését érdekes például a polimer oxidok szerkezetével (vö. 178. oldal) összehasonlítani. A K_2CrO_4 , illetve Cs_2MoO_4 X—O (X = Cr vagy Mo) kötésének hossza az oxidokban előforduló hidas és terminális kötések átlagos hosszával azonos.

Az előbbieken tárgyalt vegyületek Me—O (Me = alkálifém) kötéstávolságát más vegyületek megfelelő paraméterével összehasonlítva, a 32. táblázat szerint az oxisavak sóinak Me—O kötése lényegesen hosszabb a hidroxidokban meghatározottnál. A hidroxidok Me—O kötése egyébként, a várákozásnak megfelelően, hasonlít a megfelelő fluoridok Me—F kötéséhez.

SZPIRIDONOV és LUTOSKIN [363] összehasonlító módszer alkalmazásával előre jelezte a Me—O kötéstávolságot azokban az alkáli-hidroxidokban, illetve oxisavszármazékokban, amelyekről vizsgálatuk idején még nem voltak kísérleti adatok:

távolságtípus	távolság (Å) [363]	
	oxid, hidroxid	oxisav sója
Li—O	1,60*	1,83
Na—O	1,98	2,21
K—O	2,18*	2,45*
Rb—O	2,32	2,55
Cs—O	2,40*	2,60*

* Kísérleti értékek (lásd [363]).

32. táblázat

Me₂XO₄ típusú sók és néhány egyszerű rokonvegyület egyes kötéstávolságainak összehasonlítása

Molekula	Távolság-típus	Távolság (Å)
LiF ^a	Li—F	1,563892 ± 0,000050
Li ₂ O ^b	Li—O	1,60 ± 0,02
KF ^c	K—F	2,17144 ± 0,00005
KOH ^d	K—O	2,18 ± 0,01
K ₂ SO ₄ ^e	K—O	2,45 ± 0,03
K ₂ CrO ₄ ^e	K—O	2,45 ± 0,03
CsF ^f	Cs—F	2,3453 ± 0,0001
CsOH ^g	Cs—O	2,391 ± 0,002
h	Cs—O	2,40 ± 0,01
Cs ₂ SO ₄ ^e	Cs—O	2,60 ± 0,03
Cs ₂ MoO ₄ ⁱ	Cs—O	2,80 ± 0,03
Cs ₂ WO ₄ ⁱ	Cs—O	2,78 ± 0,03

^a Mikrohullámú spektroszkópia, egyensúlyi atomtávolság (r_e), WHARTON, KLEMPERER, GOLD, STRAUCH, GALLAGHER és DERR [369];

^b szektor-mikrofotométeres elektrondiffrakció, TOLMACSOV, ZASZORIN és RAMBIDI [344];

^c rezonanciaspektroszkópia, egyensúlyi atomtávolság (r_e), GREEN és LEW [370];

^d mikrohullámú spektroszkópia, KUZYKOWSKI, LIDE és KRISHER [45];

^e szektor-mikrofotométeres elektrondiffrakció, SZPIRIDONOV és LUTOSKIN [363];

^f mikrohullámú spektroszkópia, HONIG, MANDEL, STITCH és TOWNES [371];

^g mikrohullámú spektroszkópia, egyensúlyi atomtávolság (r_e), LIDE és MATSUMURA [345];

^h szektor-mikrofotométeres elektrondiffrakció, UGAROV, TOLMATCHOV, EZHOV és RAMBIDI [346];

ⁱ szektor-mikrofotométeres elektrondiffrakció, r_g atomtávolság, UGAROV, JEZSOV és RAMBIDI [364].

Ezeknek az előrejelzéseknek a helyességét az újabb kísérleti adatok, például

$$r(\text{Cs—O}) = 2,80 \pm 0,03 \text{ a Cs}_2\text{MoO}_4\text{-ben [364],}$$

$$r(\text{Cs—O}) = 2,78 \pm 0,03 \text{ a Cs}_2\text{WO}_4\text{-ben [364],}$$

$$r(\text{Cs—O}) = 2,319 \pm 0,002 \text{ a CsOH-ban [345] és}$$

$$r(\text{Rb—O}) = 2,301 \pm 0,002 \text{ a RbOH-ban [345],}$$

nem igazolták.

Az oxisavak sóiban meghatározott Me—O kötések érdekes jellegzetessége a különösen nagy rezgési amplitúdó értékek, amelyeket a 30. és a 31. táblázatban mutatunk be, és amelyek lényegesen nagyobbak a kötéstávolságokhoz tartozó szokásos értékeknél (0,03—0,07 Å). Így mind a Me—O kötések hossza, mind pedig nagy rezgési amplitúdója arra mutat, hogy az alkáliatom és a savmaradékcsoport közötti kölcsönhatás igen gyenge.

Érdeemes még összehasonlítani a vizsgált sók szerkezetét különböző fázisokban. Számos, SO_4^{2-} -, CrO_4^{2-} -, MoO_4^{2-} - és WO_4^{2-} -iont tartalmazó, kristályos vegyület röntgendiffrakciós vizsgálata szerint (lásd például [294], [366] és a 33. táblázat hivatkozásai) az idézett esetekben az XO_4^{2-} -ionok szilárd fázisban tetraéderes konfigurációjúak. Ugyancsak röntgendiffrakciós vizsgálat derítette fel, hogy a Li_2SO_4 -, Na_2SO_4 - és K_2SO_4 -sók olvadáskában szabályos tetraéderes SO_4^{2-} -ionok vannak jelen [372]. Ami az X—O (X = S, Cr, Mo, illetve W) kötés hosszát illeti, a szulfátokra vonatkozó kristályos röntgendiffrakciós eredmények túlságosan szórnak ahhoz, hogy pontos összehasonlításra felhasználhassuk őket. A kristályos fázisra vonatkozó újabb és nagy pontosságú eredmények szerint (lásd a BANISTER, MOORE és PADLEY összefoglaló dolgozatában [366] közölt hivatkozásokat) a különböző hidratált szulfátok $r(\text{S—O})$ kötéstávolsága $1,473 \pm 0,003$ Å, ami a gőzfázisú adatokkal jól egyezik. Ugyanígy, a 33. táblázat szerint, az PbCrO_4 szilárd, valamint a Li_2SO_4 , Na_2SO_4 és K_2SO_4 folyadékfázisú vizs-

33. táblázat

Tetraéderes elrendeződésű XO_4 -csoportot tartalmazó
sók $r(\text{X}-\text{O})$ kötéstávolságainak összehasonlítása
különböző fázisokban

Vegyület	Távolság (Å)	Fázis	Módszer*	Hivatkozás
Szulfátok	S—O			
Li_2SO_4	1,46	olvadék	XR	[372]
Na_2SO_4	1,48	olvadék	XR	[372]
K_2SO_4	1,46	olvadék	XR	[372]
	$1,47 \pm 0,01$	gáz	ED	[363]
Cs_2SO_4	$1,48 \pm 0,01$	gáz	ED	[363]
Tl_2SO_4	$1,48 \pm 0,01$	gáz	ED	[373]
Kromátok	Cr—O			
K_2CrO_4	$1,66 \pm 0,01$	gáz	ED	[363]
PbCrO_4	1,65	szilárd	XR	[294]
Molibdátok	Mo—O			
K_2MoO_4	$1,76 \pm 0,01$	szilárd	XR	[374]
Cs_2MoO_4	$1,80 \pm 0,01$	gáz	ED	[364]
In_2MoO_4	$1,81 \pm 0,02$	gáz	ED	[375]
Tl_2MoO_4	$1,81 \pm 0,02$	gáz	ED	[376]
MnMoO_4	1,761	szilárd	XR	[377]
Volframátok	W—O			
Li_2WO_4	1,79	szilárd	XR	[378]
K_2WO_4	1,79	szilárd	XR	[379]
Cs_2WO_4	1,82	gáz	ED	[364]
CaWO_4	1,785	szilárd	XR	[380]
	1,788	szilárd	XR	[381]
	1,771	szilárd	XR	[382]
$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	$1,783 \pm 0,023$	szilárd	XR	[383]
$\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$	$1,761 \pm 0,046$	szilárd	XR	[384]

* XR = röntgendiffrakció, ED = elektrondiffrakció.

gálatának eredményei jól egyeznek a gőzfázisú eredményekkel. A molibdátok, illetve volframátok kristályos és gázfázisú vizsgálatainak eredményei sem térnek el lényegesen egymástól. Mindez azt mutatja, hogy a különböző szulfátok, kromátok, molibdátok és volframátok nagy része mindegyik fázisban tetraéderes konfigurációjú XO_4 -csoportokat alkot, sokszor majdnem azonos (tehát mind a kapcsolódó fémtől, mind pedig a fázistól független) $r(\text{X—O})$ távolságokkal. Ezek az X—O kötések az egyes és kettős kötések közöttiek. Az XO_4 savmaradékcsoport tehát sajátosan autonóm jellegű egység, amelynek szerkezetére a fázisátmenet sincs jelentős hatással.

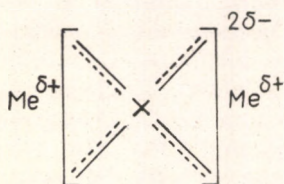
A molibdátokkal és volframátokkal kapcsolatban érdekes megjegyezni, hogy míg az alkálifémek származékai KOOLS, KOSTER és RIECK megállapításai szerint [385] kivétel nélkül tetraéderes elrendeződésű XO_4^{2-} -anionokat tartalmaznak, addig más fémek molibdátjai és volframátjai vegyesen, hol tetraéderes XO_4 -, hol pedig oktaéderes XO_6 -csoportokat alkotnak. Az egyes tetraéderes és ugyanígy az egyes oktaéderes $r(\text{X—O})$ kötéstávolságok saját csoportjukon belül a kapcsolódó fémtől függetlenül közelítőleg azonosak, míg a másik csoporthoz tartozó átlagos kötéstávolságoktól jelentősen eltérnek. Ennek illusztrálására bemutatjuk az alábbi adatokat, amelyek kristályos oktaéderes szerkezetekre vonatkoznak, és amelyeket a 33. táblázat adataival vethetünk össze:

vegyület	távolság (Å)	hivatkozás
CoMoO_4	$r(\text{Mo—O})_{\text{átl}} = 1,991$	[377]-ben idézve
NiWO_4	$r(\text{W—O})_{\text{átl}} = 1,92 \pm 0,21$	[386]
MnWO_4	$r(\text{W—O})_{\text{átl}} = 1,95 \pm 0,19$	[384]-ben idézve
CuWO_4	$r(\text{W—O})_{\text{átl}} = 1,941$	[387]
FeWO_4	$r(\text{W—O})_{\text{átl}} = 1,940$	[387]-ben idézve

Ezen értékek alapján például a volfrámátok esetében az átlagos W—O oktaéderes kötés mintegy 0,15 Å-mel hosszabb az átlagos tetraéderes kötésnél. Ez egyébként nem meglepő, hiszen a fém nagyobb koordinációja esetén a kötő elektronpárok a szomszédos kötések által nagyobb taszításnak vannak kitéve, ami a kötés megnyúlását eredményezi.

A tetraéderes konfigurációjú alkáli-oxisav származékokban a kapcsolódó alkálifémnek elhanyagolható hatása van a merev savmaradékcsoport szerkezetére. A Me—O kapcsolat igen gyenge, amit a különösen nagy távolság és nagy közepes rezgési amplitúdó mutat.

SZPIRIDONOV összefoglaló munkájában [51] a Me_2XO_4 oxisavszármazékok jellemzésére a következő szerkezeti képletet javasolja:



A klasszikus szerkezeti képlethez hasonlóan a központi atom itt is hat vegyértékű, de mind a négy kötés azonos (1,5) kötésrendű. Ez a szerkezeti képlet több szempontból is előnyös az oxisavak sóinak leírásához, így például [51]:

1. tükrözi a savmaradékcsoport autonóm jellegét,
2. jól mutatja, hogy ez a csoport csaknem változatlanul megy át egyik fázisból a másikba,
3. jelzi az X—O kötések egyenértékűségét,
4. érzékelteti a Me—O kötések specifikus jellegét, így például a kötés megnyúlását más Me—O kötésekhez képest (pl. hidroxidokban), mivel mutatja az alkáliatom koordinációs számának növekedését.

Hasonló érveléssel már a vegyes halogenidek szerkezetének leírásánál is találkoztunk (143. oldal).

Már szó esett arról, hogy az oxisavak alkálifém-sóinak elektrondiffrakciós képét majdnem kizárólag a savmaradékcsoport elektronszórása határozza meg, az alkáliatom hatása igen kicsi. Ennek egyik oka a Me—O kötés már szintén tárgyalt specifikus jellege, másik pedig a nagy amplitúdójú mozgások. Ez utóbbi gátolja a geometria pontos meghatározását. Ugyanakkor azt is megállapították [376], hogy egy kötés polaritásának csökkenése esetén a rezgési amplitúdók is kisebbek. A molekulageometria meghatározása szempontjából tehát előnyös a kevésbé poláris kötések vizsgálata. Ezért bizonyult szerencsés modellvegyületnek, az erősen poláris kötést tartalmazó alkálifém-sókkal szemben, a gőzfázisban stabilis *indium-molibdát*, In_2MoO_4 , és a *tallium-molibdát*, Tl_2MoO_4 , valamint a korábban már tárgyalt alkáli-szulfátokhoz kitűnő összehasonlítási alapul szolgáló *tallium-szulfát*, Tl_2SO_4 . E három vegyület molekulaszerkezetét magas hőmérsékletű elektrondiffrakciós technikával határozták meg [375, 376, 373]. A molibdátok geometriai paramétereit a 34. táblázat mutatja be.

34. táblázat

Az In_2MoO_4 - és Tl_2MoO_4 -molekulák geometriai paramétereit

Paraméter	In_2MoO_4 [375]	Tl_2MoO_4 [376]
$r(\text{Mo—O})$, Å	$1,81 \pm 0,02$	$1,81 \pm 0,02$
$r(\text{Me—O})$, Å	$2,20 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,03$
$\angle \text{O—Mo—O}$	$85 \pm 5^{\text{a}}$	$90 \pm 8^{\text{a}}$
$\angle \text{O—Me—O}$	$68 \pm 3^{\text{a}}$	$68 \pm 4^{\text{a}}$
$l(\text{Mo—O})$, Å	$0,10^{\text{b}}$	$0,10 \pm 0,02$
$l(\text{Me—O})$, Å	$0,18^{\text{b}}$	$0,20 \pm 0,03$

^a A gyűrűn belüli szög, lásd 42. ábra;

^b bizonytalanságot nem adtak meg.

A Tl_2SO_4 főbb kötéstávolságai (r_g), kötésszögei és rezgési amplitúdói (l_g) a következők [373]:

$$\begin{aligned} r(\text{S—O}) &= 1,48 \pm 0,02 \text{ \AA} & l(\text{S—O}) &= 0,05 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ r(\text{Tl—O}) &= 2,41 \pm 0,02 \text{ \AA} & l(\text{Tl—O}) &= 0,14 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ <\text{O—S—O} &= 107,5 \pm 4^\circ \\ <\text{O—Tl—O} &= 59 \pm 2,5^\circ \end{aligned}$$

A molekula geometriája teljesen analóg a már tárgyalt K_2SO_4 - és Cs_2SO_4 -molekuláéval, a szulfátcsoport a kísérleti hibahatárokon belül szabályos tetraéderes.

Az indium- és tallium-molibdát konfigurációját is a 42. ábra illusztrálja, a szulfátoktól és kromátoktól eltérően azonban a MoO_4 tetraéder kissé torzult. A Mo—O és Me—O kötések összehasonlítva a megfelelő oxidok szerkezetével, a 35. táblázat alapján a következőket állapíthatjuk meg. A sókban meghatározott 1,81 Å-ös Mo—O kötéstávolság éppen a trimer molibdén-trioxid-molekula terminális és hidas kötésének hossza közé esik. A Me—O ($\text{Me} = \text{In}$ vagy Tl) kötéstávolságot összehasonlítva a megfelelő oxidokéval, a

35. táblázat

Az In_2MoO_4 - és Tl_2MoO_4 -molekulák kötéstávolságainak összehasonlítása az oxidok megfelelő távolságaival

Vegyület	Távolságtípus	Távolság (Å)	Hivatkozás
$(\text{MoO}_3)_3$	$\text{Mo}=\text{O}$	$1,67 \pm 0,01$	[388]
	Mo—O	$1,89 \pm 0,01$	
In_2MoO_4	Mo—O	$1,81 \pm 0,02$	[375]
	In—O	$2,20 \pm 0,02$	
In_2O	In—O	$2,00 \pm 0,02$	[341]
Tl_2MoO_4	Mo—O	$1,81 \pm 0,02$	[376]
	Tl—O	$2,30 \pm 0,03$	
Tl_2O	Tl—O	$2,15 \pm 0,02$	[341]

kötés mintegy 0,15—0,20 Å-ös megnyúlását tapasztaljuk az oxidokhoz képest. A Ti_2SO_4 -nál ez a megnyúlás még nagyobb (0,26 Å). Ugyanígy e kötés közepes rezgési amplitúdója is különlegesen nagy, mintegy kétszerese az oxid megfelelő amplitúdójának (lásd [375] és [376]). Mindez arra utal, hogy a 165. oldalon bemutatott szerkezeti képlet a fentiekben tárgyalt molekulák szerkezetének leírására is alkalmas, és az oxisavak alkálifém-sói esetében tárgyalt jellegzetességek a Me_2XO_4 típusú oxisav-sókra általánosan jellemzőek. Az XO_4 -csoport merevsége és autonóm jellege e vegyületcsoport legfőbb közös vonása, amit a fázisátmenet, illetve a kapcsolódó fém típusa nem, vagy csak kevésbé befolyásol.

POLIMER OXIDOK

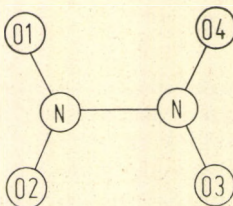
Itt csak olyan szerkezeteket tárgyalunk, amelyek két vagy több molekula asszociátumának tekinthetők. A dinitrogén-tetraoxid kivételével a molekulát felépítő egységek között hidas oxigénatom teremt kapcsolatot. Az így kialakuló gyűrűs rendszerekben a hidas kötés hosszabb, a gyűrűn kívüli kötés pedig rövidebb.

A tárgyalásra kerülő oxidok gőzfázisú molekula-geometriájának felderítése különösen nehéz olyan esetekben, amikor a gőzben többféle asszociátum, például trimer és tetramer is található. Ilyenkor a szerkezet-analízisben értékes kiegészítő információt adhatnak a gőzösszetételre vonatkozó, elsősorban tömegspektrométeres vizsgálatok.

NITROGÉN-OXIDOK

A nitrogén-oxidok közül legrészletesebben a *dinitrogén-tetraoxid*, N_2O_4 , molekulageometriáját tanulmányozták. SMITH és HEDBERG már korai szektor-mikrofotométeres elektrondiffrakciós vizsgálatával [389] megállapította, hogy a molekula síkbeli, D_{2h} szimmetriájú (43. ábra), és az N—N kötés különösen hosszú. A molekulaméretekre vonatkozóan azonban (a nitrogén-dioxid-molekula tanulmányozásával kapcsolatban [390, 391]) felmerült az a gyanú, hogy jelentős skálahiba befolyásolta az eredményeket. Ezért McCLELLAND, GUNDERSEN és HEDBERG újrvizsgálta a dinitrogén-tetraoxidot

[392]. Igazolták a korábbi munkának a molekula alakjára vonatkozó legfontosabb megállapításait, de a molekulaméreteket mintegy 1,3 %-kal nagyobbak találták, mint az első vizsgálat. Az eredményeket a 36. és 37. táblázat mutatja be.



43. ábra. A dinitrogén-tetraoxid-molekula modellje és az oxigénatomok számozása

36. táblázat

A nitrogén-dioxid- és a dinitrogén-tetraoxid-molekula elektrondiffrakcióval meghatározott geometriai paraméterei (r_a adatok)

	NO_2 [391]	N_2O_4 [392]
$r(\text{N—O})$, Å	$1,202 \pm 0,003$	$1,190 \pm 0,002$
$r(\text{N—N})$, Å		$1,782 \pm 0,008$
$\angle \text{O—N—O}$	$134,0 \pm 1,3^\circ$	$135,4 \pm 0,6^\circ$

A síkbeli, D_{2h} szimmetriájú felépítés jellemzi a molekulaszerkezetet szilárd és folyadékfázisban is (lásd pl. [394—396]). GROTH kristályos röntgendiffrakciós vizsgálatának [394] legfontosabb eredményei: $r(\text{N—O}) = 1,21$ Å, $r(\text{N—N}) = 1,75$ Å és $\angle \text{O—N—O} = 135^\circ$. A molekula alakjára vonatkozó gőzfázisú elektrondiffrakciós eredményekkel összhangban vannak a gőzfázisú spektroszkópiai vizsgálatok adatai is [395, 397]. A cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén végzett szilárd

37. táblázat

A dinitrogén-tetraoxid spektroszkópiai adatokból és elektrondiffrakcióval meghatározott közepes rezgési amplitúdói (l , Å)

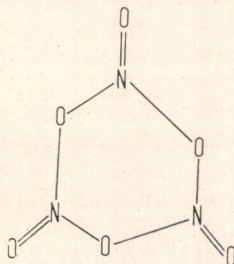
Atompár ^a	I ^b	II ^c
N—O	0,0381 $\pm$ 0,0019	0,0391
N—N	0,0816 $\pm$ 0,0178	0,0543
N...O	0,0729 $\pm$ 0,0061	0,0670
O1...O2	0,0493 $\pm$ 0,0040	0,0525
O1...O3	0,0730 $\pm$ 0,0114	0,0711
O1...O4	0,0970 $\pm$ 0,0167	0,0943

^a Az oxigénatomok számozását a 43. ábra modellje tartalmazza;

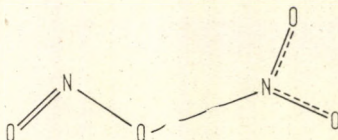
^b elektrondiffrakció, l_a értékek, kísérleti hőmérséklet -21°C , McCLELLAND, GUNDERSEN és HEDBERG [392];

^c spektroszkópiai számítások -20°C , CYVIN [393].

fázisú [398], valamint mátrixizolációs [399] spektroszkópiai vizsgálatokban azonban D_{2d} szimmetriájú $\text{O}_2\text{N—NO}_2$, valamint $\text{O}_2\text{N—ONO}$ konfigurációjú molekulákat is megfigyeltek. NOVICK, HOWARD és KLEMPERER az $\text{NO}_2\text{—N}_2\text{O}_4$ rendszerből előállított gőzfázisú molekulanyaláb elektromos eltérítésével és tömegspektrométeres analízisével [400] megállapította, hogy az N_2O_4 dimeren kívül nagyobb polimerizációs fokú termékek is keletkeznek. A trimer molekula nem poláris, és szerkezetére síkbeli gyűrűs C_{3h} szimmetriájú modellt



javasoltak. Ennek helyi szimmetriája, a szerzők feltevése szerint, hasonlít az izo-(dinitrogén-tetraoxid) alábbi szerkezetéhez:

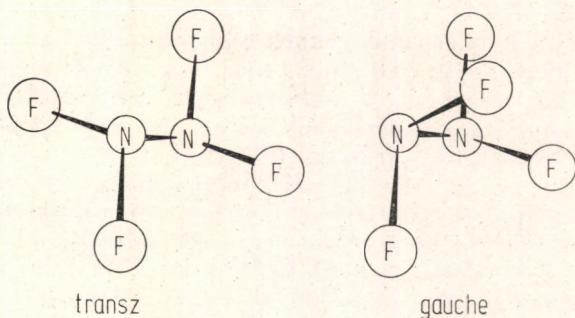


Ilyen felépítésre abból következtettek, hogy a különleges kísérleti körülmények között jelenlevő dimer nitrogén-dioxid-molekulát polárisnak találták.

A 36. táblázat a nitrogén-dioxid-molekula geometriai paramétereit is bemutatja. Az adatok összehasonlításából kitűnik, hogy a dinitrogén-tetraoxid nitrocsoportjának és a nitrogén-dioxidnak a szerkezete nem tér el egymástól. Ez nem is meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy az N—N kötéstávolság igen gyenge kapcsolatra utal a N_2O_4 -molekula két nitrocsoportja között. Ezt szem előtt tartva viszont a dinitrogén-tetrafluoridban, N_2F_4 , meghatározott mintegy 0,3 Å-mel rövidebb N—N kötés mellett meglepő, hogy a N_2F_4 -molekula F—N—F kötésszöge ($103,1 \pm 0,6^\circ$ [401]) alig tér el az NF_2 -gyökben ($102,5^\circ$ [402]) vagy az NF_3 -molekulában ($102,4^\circ$ [403]) meghatározott kötésszögtől. Az összehasonlítás kedvéért érdemes még megemlíteni, hogy a N_2F_4 -molekula nem síkbeli, a gőzfázisban mind *transz*-, mind pedig *gauche*-formában előfordul [401, 404], amelyeket a 44. ábra mutat be.

A dinitrogén-tetraoxid-molekula geometriájának kétségtelenül legérdekesebb jellegzetessége a rendkívül hosszú N—N kötés. Ehhez járul a viszonylag nagy rezgési amplitúdó, ami aláhúzza a két $—NO_2$ -csoport közötti kapcsolat lazaságát. Érdekes megemlíteni, hogy a spektroszkópiai számításokból kapott közepes rezgési

amplitúdók a 37. táblázat tanúsága szerint kitűnően egyeznek az elektrondiffrakciós eredményekkel, $l(\text{N—N})$ értékét kivéve. Valószínű, hogy ennek megfelelően a molekula erőterére vonatkozó adatok módosítására van szükség. A dinitrogén-tetrafluorid lényegében egyes N—N kötéséhez ($1,492 \text{ \AA}$) tartozó közepes rezgési amplitúdó $0,048 \pm 0,005 \text{ \AA}$ [401], ami jóval kisebb, mint a dinitrogén-tetraoxidban meghatározott érték.



44. ábra. A dinitrogén-tetrafluorid-molekula konformációi

A N_2O_4 -molekula geometriai jellegzetességei különféle kötéselméleti modellek, magyarázatok megjelenéséhez vezettek. SMITH és HEDBERG eredeti [389] elképzelése szerint az N—N kötés túlnyomóan π -kötés, ami a molekula síkbeliségére is magyarázat lehet. A további elméletekre utaló hivatkozásokat McCLELLAND, GUNDERSEN és HEDBERG munkája [392] sorolja fel.

Csak bizonytalan adataink vannak a dimer nitrogén-monoxid, $(\text{NO})_2$, molekulageometriájára vonatkozóan, bár több munka is foglalkozott vele az utóbbi években. A különböző módszerekkel és különböző fázisokban végzett vizsgálatok jól egyeznek abban, hogy az $(\text{NO})_2$ -

molekula síkbeli gyűrűs szerkezetű, és a *cisz*-konfiguráció



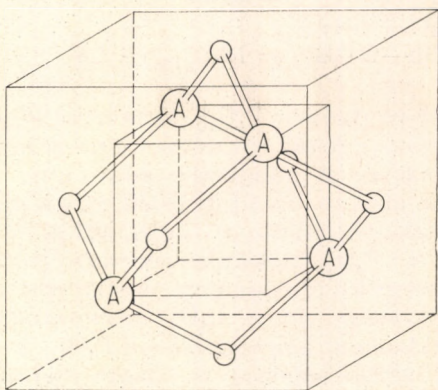
valósul meg. DINERMAN és EWING gőzfázisú infravörös spektroszkópiai vizsgálata szerint [405] az N—O kötés hosszúságát 1,15 Å-nek feltételezve, $r(\text{N}—\text{N}) = 1,75 \text{ Å}$ és $\angle \text{N}—\text{N}—\text{O} = 90^\circ$.

Ezeknek az eredményeknek a bizonytalanságát azonban olyan nagyra becsülik [406], hogy azok magukba foglalják a kristályos röntgendiffrakciós vizsgálatban [407, 408] kapott értékeket is, amelyek a következők: $r(\text{N}—\text{N}) = 2,18 \pm 0,06 \text{ Å}$, $r(\text{N}—\text{O}) = 1,12 \pm 0,02 \text{ Å}$ és $\angle \text{N}—\text{N}—\text{O} = 101 \pm 3^\circ$. Különböző nem empirikus molekulapálya-számításokkal széles intervallumot felölelő értékeket határoztak meg a geometriai paraméterekre [409, 410]. SKANCKE és BOGGS a következő paramétereket kapta az eddigiek közül legteljesebbnek tűnő *ab initio* számítással [411] az $(\text{NO})_2$ -molekula *cisz*-formájára: $r(\text{N}—\text{N}) = 1,74 \text{ Å}$, $r(\text{N}—\text{O}) = 1,16 \text{ Å}$ és $\angle \text{N}—\text{N}—\text{O} = 107^\circ$.

A_4O_6 -VEGYÜLETEK (A = P, PO, As, Sb)

Még az elektrondiffrakció vizuális metodikájával tanulmányozták a *difoszfor-trioxid* [412, 413], a *difoszfor-pentaoxid* [412, 413] és a *diarzén-trioxid* [412—414] molekulageometriáját. A korai szektor-mikrofotometres technikát alkalmazták a difoszfor-pentaoxid [415] és a *diantimon-trioxid* [416] esetében. A korszerű szerkezetanalízissel eddig a difoszfor-trioxid [417] és a difoszfor-pentaoxid [418] molekulaszervezetét határozták meg. A felsorolt vegyületek közös vonása, hogy dimert alkot-

nak és az A_4O_6 általános képlettel írhatók le, ahol A lehet foszfor-, arzén- vagy antimonatom, illetve $-P=O$ -csoport. Mind az elektrondiffrakciós, mind pedig a rezgési spektroszkópiai vizsgálatok (lásd pl. [419, 420]) szerint a molekulák gőzfázisban kalitkaszerű felépítésűek és T_d szimmetriájúak. A nagy szimmetria lehetővé teszi, hogy geometriájukat kisszámú független paraméterrel



45. ábra. A_4O_6 -molekulák felépítése

írjuk le, ami az elektrondiffrakciós módszer alkalmazása szempontjából igen előnyös. Az A_4O_6 -molekula felépítését szemléletesen két egymásba helyezett kocka segítségével képzelhetjük el. Az A-atomok a belső kocka négy, tetraéderes helyzetű csúcsában helyezkednek el, az oxigénatomok pedig a külső kocka lapközeppontjaiban, a 45. ábrának megfelelően. A P_4O_{10} -molekula leírásához egy további kockára is szükség van, amelynek tetraéderes helyzetű négy csúcsában található a négy terminális oxigénatom.

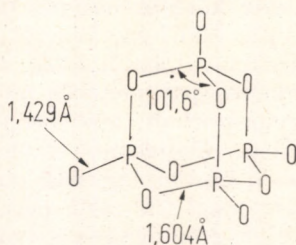
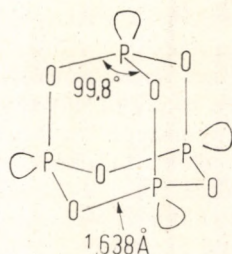
Amint az várható, az A_4O_6 -molekulákban az $A = P, As, Sb$ sorban nő az $A-O$ kötéstávolság. Ezzel párhuzamosan az $A-O-A$ kötésszög enyhén kinyílik, az adatok azonban bizonytalanok:

P_4O_6	$r(P-O) =$	$1,638 \pm 0,003 \text{ \AA},$
As_4O_6	$r(As-O) =$	$1,78 \pm 0,02 \text{ \AA},$
Sb_4O_6	$r(Sb-O) =$	$2,00 \pm 0,02 \text{ \AA},$
$\angle P-O-P$		$= 126,4 \pm 0,7^\circ [417]$
$\angle As-O-As$		$= 128 \pm 2^\circ [414]$
$\angle Sb-O-Sb$		$= 129 \pm 2,5^\circ [416].$

A difoszfor-pentaoxid, P_4O_{10} , terminális $P-O$ kötése ($1,429 \pm 0,004 \text{ \AA}$) jóval rövidebb, mint a hidas kötés ($1,604 \pm 0,003 \text{ \AA}$). A terminális kötés alig hosszabb, mint a kettős kötésre számított érték, míg a hidas kötés egyes kötésnek tekinthető (vö. [418, 421]).

A P_4O_6 - és P_4O_{10} -molekula geometriájának összehasonlítása azért is érdekes, mert megfigyelhetjük, hogy milyen változással jár a P_4O_6 foszforatomján levő magános elektronpár helyettesítése a P_4O_{10} $P=O$ kötésével. A 46. ábrán bemutatott adatok szerint a hidas $P-O$ kötés jelentősen megrövidül, a gyűrűn belüli $O-P-O$ kötésszög pedig valamelyest kinyílik. Bár a VSEPR modell nem ad általános érvényű választ arra a kérdésre, hogy a magános elektronpár és egy kettős kötés taszító hatása közül melyik a nagyobb, egyszerű foszformolekulák szerkezeti adatai arra utalnak, hogy a foszforatom esetében, hasonlóan a kénatomhoz, a magános elektronpár taszító hatása erősebb [422]. Erre szolgálnak például a PX_3 , POX_3 ($X = F, Cl, Br$) vegyületepárokra a 38. táblázatban összegyűjtött adatok, amelyekkel a P_4O_6 és a P_4O_{10} szerkezeti változásai teljes összhangban vannak.

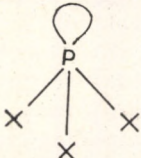
BEAGLEY, CRUICKSHANK, HEWITT és JOST [417] összehasonlította a P_4O_{6+n} ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) foszfor-



46. ábra. A P_4O_6 [417] és P_4O_{10} [418] molekulakonfigurációja és geometriai paraméterei

38. táblázat

Kötéstávolságok és kötésszögek PX_3 - és POX_3 -vegyületekben (X = F, Cl vagy Br)

		
$r(P-X)$		
F	1,570 Å [95] ^a	1,524 ₀ Å [150] ^a
Cl	2,039 Å [423] ^a	1,993 Å [150] ^a
Br	2,220 ₄ Å [149] ^a	2,14 Å [424] ^b
$<X-P-X$		
F	97,8° [95] ^a	101,3° [150] ^a
Cl	100,3° [423] ^a	103,3° [150] ^a
Br	101,0° [149] ^a	105,6° [424] ^b

^a Gőzfázisú elektrondiffrakció, a $POCl_3$ -ra vonatkozó legújabb mikrohullámú spektroszkópiai adatok szerint $r(P-Cl) = 1,989 \pm 0,002$ Å és $<Cl-P-Cl = 103,7 \pm 0,2^\circ$ [425];

^b kristályos fázisú röntgendiffrakció.

-oxidok kötéstávolságait és kötésszögeit. A P_4O_8 [417] és P_4O_9 [418] szerkezetét kristályos fázisban röntgendiffrakcióval határozták meg. Megfigyelésük szerint a szerkezeti paraméterek meglehetősen állandók ebben a vegyületsorban, különösen a kötéstávolságok vonatkozásában. Figyelembe véve, hogy az elektrondiffrakciós adatok három-négyszer pontosabbak a röntgendiffrakcióval meghatározott paramétereknél, kiszámították a kísérleti eredmények súlyozott átlagait, amelyek segítségével megbecsülték a még nem tanulmányozott P_4O_7 geometriai paramétereit is.

Az A_4O_{10} képletű molekulák intramolekuláris mozgásával kapcsolatban megjegyezzük, hogy a hasonló felépítésű és szimmetriájú adamantán, $C_{10}H_{16}$, elektrondiffrakciós vizsgálata nyomán HARGITTAI és HEDBERG [426] felhívta a figyelmet a kalitkaszerű molekula viszonylagos merevségére. Ezt a nem kémiai kötést képező atompárok kis rezgési amplitúdója jelezte. A mért értékek összhangban voltak a spektroszkópiai számítások eredményeivel [427]. A P_4O_6 - és P_4O_{10} -molekula elektrondiffrakcióval meghatározott [417, 418] rezgési amplitúdói néhány fontos, nem kötésjellegű atompár esetében azonban jóval nagyobbak a CYVIN és CYVIN által spektroszkópiailag számított értékeknél [428] (az eltérés a kísérleti hiba többszöröse).

A KRÓMCSOPORT OXIDJAI

A *króm-trioxid*, a *molibdén-trioxid* és a *volfrám-trioxid* gőzfázisban különböző polimerizációs fokú asszociátumok alakjában van jelen. A molekulaszerkezet felderítéséhez szükség van a gőzösszetétel pontos ismeretére, illetve ennek hiánya a szerkezetmeghatározást nehezíti vagy meg is hiúsítja. A tömegspektrométeres vizsgálatok szerint az elektrondiffrakciós kísérleti hőmérsékletet

megközelítő hőmérsékleten a króm-trioxid gőze jelentékeny mennyiségben tartalmaz különböző összetételű asszociátumokat, köztük trimer és tetramer molekulákat [429]. A molibdén-trioxid gőzében elsősorban trimer, valamint tetramer és a szerkezetmeghatározás szempontjából elhanyagolhatóan kevés pentamer, monomer stb. található [430]. A volfrám-trioxid gőzében BERKOWITZ, CHUPKA és INGRAM tömegspektrométeres adatai szerint 1492 K hőmérsékleten a $(\text{WO}_3)_3$ -, $(\text{WO}_3)_4$ - és $(\text{WO}_3)_5$ -molekulák aránya 561 : 168 : 1 [431]. Ez jól egyezik UENO korábbi vizsgálatainak eredményeivel [432], amelyek 1393 K-re vonatkoznak, és 84,9 mólszázalék trimernek, illetve 15,1 mólszázalék tetramernek felelnek meg. Két újabb dolgozat [433, 434] a szilárd $\text{WO}_{2,96}$ gőzének parciális nyomását kifejező

$$\log p_i(\text{atm}) = \frac{a}{T} + b$$

39. táblázat

A szilárd $\text{WO}_{2,96}$ gőzének parciális nyomását kifejező
 $\log p_i(\text{atm}) = a/T + b$ összefüggés együtthatói

	KAZENASZ és CVETKOV szerint [434]		ACKERMAN és RAUH szerint [433]	
	$T = 1300 - 1600 \text{ K}$		$T = 1300 - 1500 \text{ K}$	
	a	b	a	b
W_3O_9	-23 800	11,76	-23 934	14,891
W_3O_8	-24 840*	11,76	-24 830	14,969
W_4O_{12}	-27 190	13,27	-27 519	16,780
W_2O_6	-25 180	11,81	-25 521	14,194

* Az eredeti közleményben [434] megadott -14 840 érték feltehetően sajtóhiba.

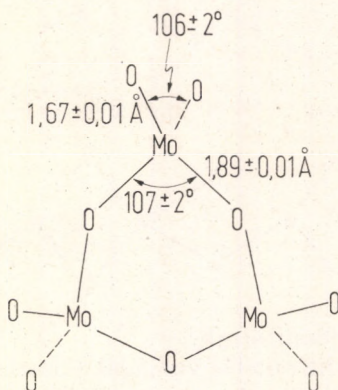
összefüggésre a 39. táblázatban bemutatott *a*- és *b*-értékeket közli. A volfrám-trioxid gőzösszetételére vonatkozó adatokat azért mutattuk be a többinél valamivel részletesebben, mert a három itt tárgyalt eset közül ennek az anyagnak elektrondiffrakciós vizsgálatában vették figyelembe legrészletesebben a gőzminta bonyolult összetételét [435].

A króm-trioxid gőzéről az elektronszórási felvételeket 300 °C körüli hőmérsékleten készítették [436]. Az átlagos króm-oxigén kötéstávolság 1,68 Å-nek adódott. Ez az érték jól illeszkedik STEPHENS és CRUICKSHANK megfigyeléséhez [437], amely szerint a króm-oxidokban, illetve a kromátokban az asszociáció mértékének növekedésével a Cr—O kötés megnyúlik. Ezt az alábbi adatokkal illusztráljuk, amelyek között az eltérés nem feltétlenül szignifikáns, de a tendencia megfelel a fentieknek:

gőzfázisú	K_2CrO_4	$r(Cr—O)_{\text{átlag}}$	1,66 Å [363]
kristályos	$K_2Cr_2O_7$	$r(Cr—O)_{\text{átlag}}$	1,67 Å [438]
kristályos	$(NH_4)_2Cr_2O_7$		
gőzfázisú	$(CrO_3)_3$	$r(Cr—O)_{\text{átlag}}$	1,68 Å [436]
és	$(CrO_3)_4$		
kristályos	$(CrO_3)_\infty$	$r(Cr—O)_{\text{átlag}}$	1,69 Å [437]

Feltételezve, hogy gőzfázisban a króm-trioxid összes polimer mintája gyűrűs felépítésű, és kétféle Cr—O kötés fordul elő, hidas és terminális, ezek hosszára 1,78 és 1,58 Å érték adódott. Mind a gyűrűs $(CrO_3)_3$ -, mind pedig a gyűrűs $(CrO_3)_4$ -molekulára, illetve ezek keverékére számított elméleti eloszlásokkal jól közelíthetők a kísérleti eloszlások. Egyelőre azonban, mivel a gőzösszetétel bonyolult, kevés remény van arra, hogy a gőzfázisú króm-trioxid molekulageometriájáról ennél részletesebb információt nyerjünk.

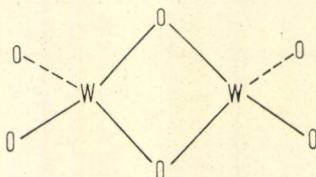
A molibdén-trioxid szerkezetanalízisét (az elektron-diffrakciós kísérlet hőmérséklete 1000°C volt) arra a feltetelezésre alapozták [388], hogy a gőzt gyűrűs trimer molekulák alkotják. A síkbeli, D_{3h} szimmetriájú modellre meghatározott geometriai paramétereket a 47. ábra mutatja be. A Mo—O kötéshosszak jól egyeznek más vegyületek hasonló paramétereivel (vö. pl. [440]).



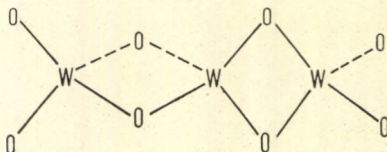
47. ábra. A trimer molibdén-trioxid síkbeli gyűrűs modelljére meghatározott kötéstávolságok és kötésszögek [388]

A volfrám-trioxid gőzfázisú molekulaszerkezetével kapcsolatban az elektrondiffrakciós vizsgálatot megelőzően többféle elképzelés alakult ki (lásd pl. [441—443]). A volfrám-oxidok gőzfázisú szerkezete iránti fokozott érdeklődés egyik oka az először MILLNER és NEUGEBAUER által megfigyelt gőzfázisú volfrám-oxid-víz komplexek [444] jelentőségében keresendő. A volfrám-oxidok mátrixizolációs spektrumait WELTNER és McLEOD készítette el és értelmezte [445]. A megfigyelt rezgési frekvenciákat összhangban találták a $(\text{WO}_3)_3$ -molekula C_{3v} szimmetriájú és a $(\text{WO}_3)_4$ -molekula C_{4v}

szimmetriájú nem síkbeli gyűrűs modelljével. A spektrumok hozzárendelése azonban a bonyolult gőzösszetétel miatt sok helyen bizonytalan. Az említett trimeren és tetrameren kívül jelenlevő W_2O_6 - és W_3O_8 -molekuláknak



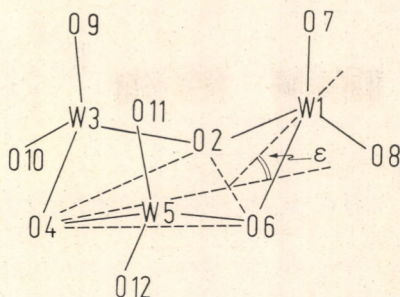
illetve



felépítést tulajdonítottak.

Az elektrondiffrakciós vizsgálat (kísérleti hőmérséklet $1400^\circ C$) [446] szerint, a tömegspektrométeres adatokkal összhangban, a volfrám-trioxid gőzt túlnyomórészt trimer molekulák alkotják. Nem lehetett azonban kizárni a tetramer molekulák jelenlétét. Ellenkezőleg, kisebb mennyiségű tetramer molekula „keverése” a trimer molekulákkal a számított és a kísérleti eloszlások között jobb egyezést eredményezett [435]. HARGITTAI, HARGITTAI, SPIRIDONOV és EROKHIN munkájának [446] legfontosabb megállapítása, hogy a gőzt túlnyomórészt alkotó trimer molekulák gyűrűs felépítésűek, az átlagos volfrám-oxigén kötéshossz $1,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$, és a kísérleti adatok nem síkbeli modellel jobban közelíthetők, mint síkbelivel. A gyűrű síkbelitől való eltéréseinek mértékét a 48. ábrán jelzett ún. vetődési szöggel, ϵ (puckering angle) jellemezhetjük. A hidas és terminális W—O kötés hosszát

külön-külön nem sikerült meghatározni, csupán annyit, hogy a hidas W—O kötés hosszabb a terminálisnál. A kísérleti eloszlásokat egész sor olyan modellel is egyformán jól lehetett reprodukálni, amelyekben különféle W—O kötéstávolságpárok szerepeltek. Két ilyen kötéstávolságpárt és az alkalmazásukkal kapott, a kísérleti adatokkal legjobb egyezést mutató modell geometriai paramétereit a 40. táblázat mutatja be.



48. ábra. A trimer volfrám-trioxid C_{3v} szimmetriájú modellje és az atomok számozása (ε a vetődési szög) [446]

A W_3O_9 -molekula nem síkbeli gyűrűs konfigurációjához hasonló szerkezetű a kristályos S_3O_9 [447—449]. Az S_3O_9 -molekula geometriai paramétereiből [449] 29° -os vetődési szög (vö. ε , 48. ábra) adódik. A W_3O_9 -molekula $15\text{—}20^\circ$ -os vetődési szöge viszonylag kicsi, ha figyelembe vesszük a vizsgált gőzminta magas hőmérsékletét. Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy a W_3O_9 -molekula C_{3v} szimmetriájú modellje csupán egy a lehetséges szerkezetek közül. Elképzelhető, hogy az egyensúlyi konfiguráció síkbeli, és a gyűrűvetődés az átlagos szerkezetben a shrinkage-effektus miatt jelentkezik. Még valószínűbb, hogy a bonyolult hőmozgás során egész sor konfiguráció megvalósul.

40. táblázat

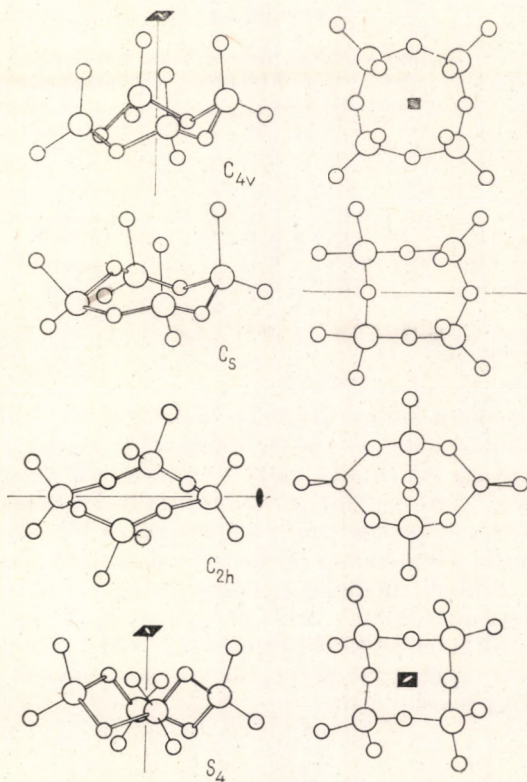
A W_3O_9 -molekula C_{3v} szimmetriájú modelljében meghatározott kötésszögek és vetődési szög kétféle kötéshossz-kombináció feltételezése esetén [446]*

		I. modell	II. modell
$r(W1-O2)$	elfogadva	{ 1,87 Å	1,82 Å }
$r(W1-O7)$			
$<O2-W1-O6$		{ 1,68 Å	1,73 Å }
$<O7-W1-O8$		95°	85°
$<W1-O2-W3$		109,5°	120°
Vetődési szög (ε)		135°	144°
		18°	16°

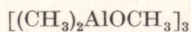
* A jelölések magyarázata a 48. ábrán található.

TETRAMER SZELÉN-TRIOXID

MIJLHOFF vizsgálta a *szelén-trioxid* molekulaszervezetét mind kristályos, mind pedig gőzfázisban [450—452]. A röntgendiffrakciós vizsgálat szerint a szelén-trioxid szilárd fázisban gyűrűs tetramer molekulákból áll. A gőznyomásmérések jelzik, hogy bár gőzfázisban szintén ez az alapvető forma, a polimer molekulák egy része monomerré disszociálódik. Ezzel összhangban vannak az elektrondiffrakciós eredmények is. Az elektronszórási kísérlet hőmérséklete 120 °C volt. A pontosabb szerkezetanalízist a gőzösszetételre vonatkozó tömegspektrométeres adatok hiánya akadályozta. A tetramer vizsgálatánál figyelembe vett modelleket a 49. ábra mutatja be. Ezek közül az S_4 szimmetriájú volt a legjobb egyezésben a kísérleti adatokkal. A kristályos és gőzfázisú molekula szerkezeti paramétereit a 41. táblázat tartalmazza.



49. ábra. A tetramer szelén-trioxid-molekula négy lehetséges konformációja perspektivikusan és vetületben [450]



A *dimetil-alumínium-metoxid* trimer, $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3]_3$, szerkezetvizsgálatának eredményeit is itt említjük meg, mivel a monomerek közötti kapcsolat a polimer oxidok-

41. táblázat

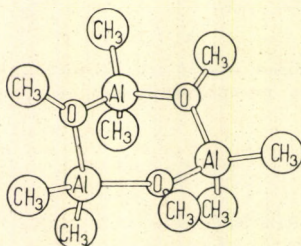
A Se_4O_{12} -molekula kötéshosszai és kötésszögei
kristályos és gőzfázisban MIJLHOFF vizsgálatai nyomán

	Kristályos ^a	Gőz ^b
$r(\text{Se}-\text{O})_{\text{h}}$	$1,55 \pm 0,012 \text{ \AA}$	$1,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$r(\text{Se}-\text{O})_{\text{t}}$	$1,78 \pm 0,013 \text{ \AA}$	$1,80 \pm 0,02 \text{ \AA}$
$\angle \text{Se}-\text{O}_{\text{h}}-\text{Se}$	$123,2 \pm 0,75^\circ$	$121 \pm 2^\circ$
$\angle \text{O}_{\text{h}}-\text{Se}-\text{O}_{\text{h}}$	$98,7 \pm 0,85^\circ$	$95-104^\circ$
$\angle \text{O}_{\text{t}}-\text{Se}-\text{O}_{\text{t}}$	$128,2 \pm 0,85^\circ$	$115-128^\circ$

^a röntgendiffrakció [451];

^b elektrondiffrakció [452].

hoz hasonlóan hidas oxigéneken keresztül valósul meg. A molekula modelljét az 50. ábra mutatja be. DREW, HAALAND és WEIDLEIN elektrondiffrakciós vizsgálatának [453] eredményeit a 42. táblázat foglalja össze. A bemutatott geometriai paramétereket C_{3v} szimmetriájú, tehát nem síkbeli, gyűrűs modell feltételezésével kapták. Síkbeli modellel kevésbé jó egyezést értek el a kísérleti adatokkal. Az Al_3O_3 -gyűrűt spektroszkópiai vizsgálatok is nem síkbelinek találták [454]. A molekula-geometria egyik érdekessége, hogy az oxigénatom három kötése egy síkban van.



50. ábra. A $[(\text{CH}_3)_2\text{AlOCH}_3]_3$ molekulamodellje [453]

42. táblázat

A $[(CH_3)_2AlOCH_3]_3$ -molekula C_{3v} szimmetriájú
modelljére elektrondiffrakcióval meghatározott
kötéstávolságok és kötésszögek [453]

Kötéstávolságok* (Å)		Kötésszögek (fok)	
$r(C-H)$	$1,106 \pm 0,002$	$\angle Al-C-H$	$113,5 \pm 1,7$
$r(Al-C)$	$1,957 \pm 0,003$	$\angle O-C-H$	$105,6 \pm 1,6$
$r(Al-O)$	$1,851 \pm 0,003$	$\angle C-Al-C$	$117,3 \pm 0,8$
$r(O-C)$	$1,436 \pm 0,003$	$\angle O-Al-O$	$103,2 \pm 1,1$
		$\angle Al-O-Al$	$125,8 \pm 0,4$

* r_i paraméterek.

HIDROGÉNKÖTÉSES KOMPLEXEK

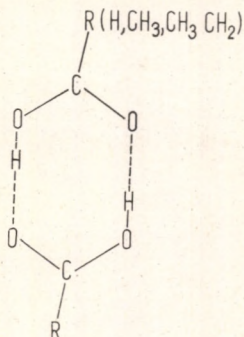
A hidrogénkötéses rendszereknek kiterjedt az irodalma (lásd pl. [455]), de csak kevés adatunk van gőzfázisú hidrogénkötéses molekulák szerkezetéről. A hidrogénkötés lehet intramolekuláris és intermolekuláris. Összefoglalónk tárgyába az olyan hidrogénkötéses molekulák tartoznak, amelyekben a hidrogénkötés „monomer” molekulákat kapcsol össze.

SZERVES SAVAK DIMERJEI

A szerves savak dimerjei a monomerekből hidrogénkötés kialakulásával jönnek létre. A gőzfázisú szerkezetmeghatározás célja elsősorban az $O-H \cdots O$ hidrogénkötés hosszának megmérése, valamint a monomer és a dimer közötti szerkezeti változások megállapítása. Eddig a hangyasav, az ecetsav és a propionsav monomerjének és dimerjének gőzfázisú molekulageometriáját derítették fel. A *hangyasavat* és az *ecetsavat* több ízben is tanulmányozták; a legújabb kísérleti adatokat a *propionsavéval* együtt az oslói elektrondiffrakciós berendezésen nyerték [456—458], az ezekből származó eredményeket ismertetjük részletesebben.

ALMENNINGEN, BASTIANSEN és MOTZFELDT tanulmányozta a monomer és dimer hangyasavmolekula szerkezetét [456]. Munkájukban összefoglalják a korábbi szerkezetvizsgálatok eredményeit is. Az általuk idézett munkákon kívül ismeretes még BONHAM és SU elektron-

diffrakciós vizsgálata [459], amelynek eredményei valamelyest eltérnek az előbbi dolgozatban közölt paramétereiktől. A dimer hangyasav molekuláiról már a korai vizsgálatok megállapították [460], hogy gőzfázisban gyűrűs szerkezetűek, és a gyűrű kialakításában két hidrogénkötés vesz részt:



Későbbi eredmény annak felismerése, hogy a kétféle szén-oxigén kötés a gyűrűben lényegében kettős és egyes kötésnek felel meg. A dimer hangyasav gyűrűjének geometriai paramétereit ALMENNINGEN, BASTIANSEN és MOTZFELDT munkája nyomán a 43. táblázat mutatja be a monomerre vonatkozó adatokkal együtt. Ugyanebben a táblázatban gyűjtöttük össze az ecetsav és a propionsav megfelelő adatait is DERISSEN közleményei alapján [457, 458].

A dimer hangyasav, a korábbi elképzelésektől eltérően, szigorúan síkbeli felépítésű. Nem lehet viszont kizárni nem gyűrűs dimerek jelenlétét a gőzben.

Mindhárom vizsgált rendszer esetében az egyes C—O kötés a dimerben lényegesen rövidebb, mint a monomerben (vö. 43. táblázat). A C=O kötés hossza jóval kevésbé változik meg a hidrogénkötés kialakulásának hatására, ami összhangban van azzal, hogy a kettős

43. táblázat

Szerves savak monomer és dimer molekuláinak
elektrondiffrakcióval meghatározott geometriai
paraméterei

	Hangyasav [456]	
	Monomer HCOOH	Dimer (HCOOH) ₂
$r(\text{C}=\text{O})$, Å	$1,217 \pm 0,0026$	$1,220 \pm 0,0029$
$r(\text{C}-\text{O})$, Å	$1,361 \pm 0,0030$	$1,323 \pm 0,0029$
$r(\text{O}-\text{H})$, Å	$0,984 \pm 0,024$	$1,036 \pm 0,017$
$r(\text{O}-\text{H} \dots \text{O})$, Å		$2,703 \pm 0,007$
$\angle \text{O}-\text{C}-\text{O}$	$123,4 \pm 0,46^\circ$	$126,2 \pm 0,48^\circ$
Hőmérséklet	175°C	12°C
	Ecetsav [457]	
	Monomer CH ₃ COOH	Dimer (CH ₃ COOH) ₂
$r(\text{C}=\text{O})$, Å	$1,214 \pm 0,003$	$1,231 \pm 0,003$
$r(\text{C}-\text{O})$, Å	$1,364 \pm 0,003$	$1,334 \pm 0,004$
$r(\text{O}-\text{H})$, Å	$0,97^*$	$1,03^*$
$r(\text{O}-\text{H} \dots \text{O})$, Å		$2,680 \pm 0,008$
$\angle \text{O}-\text{C}-\text{O}$	$122,8 \pm 0,6^\circ$	$123,4 \pm 0,8^\circ$
Hőmérséklet	160°C	24°C
	Propionsav [458]	
	Monomer CH ₃ CH ₂ COOH	Dimer (CH ₃ CH ₂ COOH) ₂
$r(\text{C}=\text{O})$, Å	$1,211 \pm 0,003$	$1,232 \pm 0,006$
$r(\text{C}-\text{O})$, Å	$1,367 \pm 0,004$	$1,329 \pm 0,008$
$r(\text{O}-\text{H})$, Å	$0,97^*$	$1,03^*$
$r(\text{O}-\text{H} \dots \text{O})$, Å		$2,711 \pm 0,014$
$\angle \text{O}-\text{C}-\text{O}$	$122,1 \pm 0,8^\circ$	$123,7 \pm 1,6^\circ$
Hőmérséklet	215°C	55°C

* Elfogadott paraméterek.

kötésnek nagyobb az erőállandója [456]. A hangyasav dimerjének gyűrűjében az O—C—O kötésszög nagyobb, mint a monomer megfelelő kötésszöge. A másik két sav molekuláiban az eltérés a kísérleti hibahatáron belül van. A hangyasavban a dimer O—H kötése hosszabb, mint a monomeré. Erre a kötésre várhatóan nagy hatással van a hidrogénkötés kialakulása. A hangyasavban meghatározott $r(\text{O—H})$ kötéstávolságok az ecetsav [457] és a propionsav [458] szerkezetanalízisében elfogadott paraméterként szerepeltek. A hangyasav kötéstávolságainak megváltozása a monomerból a dimerbe történő átmenet során, legalábbis a tendenciát tekintve, összhangban van a spektroszkópai adatokból kapott nyújtási erőállandók [461, 462] közötti eltérésekkel:

$k(\cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1})$	HCOOH	$(\text{HCOOH})_2$
C=O	11,20	10,00
C—O	4,60	5,50
O—H	6,90	4,70
O...H		0,36

A dimer molekulában a hidrogénkötésre elektrondiffrakcióval meghatározott $(0,126 \pm 0,0045 \text{ \AA})$ [456] és spektroszkópai adatokból számított $(0,115 \text{ \AA})$ [463] nagy közepes rezgési amplitúdó összhangban van az O...H kapcsolat kis nyújtási erőállandójával.

ALMENNINGEN, BASTIANSEN és MOTZFELDT az izotóp-helyettesítés hatását is tanulmányozta a dimer hangyasav hidrogénkötésére [464]. A $(\text{HCOOD})_2$ -molekulában a hidrogénkötés mintegy $0,02 \text{ \AA}$ -mel hosszabb, mint a $(\text{HCOOH})_2$ -ben, összhangban a más vegyületek hidrogénkötésére kristályos fázisban meghatározott izotópeffektussal [465].

A szerves savak dimerjeinek gőzfázisú és kristályos fázisú szerkezetében jelentős eltérések vannak. Alapvető különbség, hogy a gőzfázisú gyűrűs szerkezettel

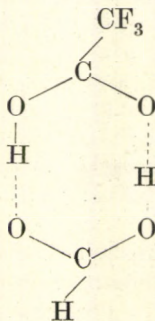
szemben a kristályban a molekulák láncszerűen kapcsolódnak egymáshoz. További fontos eltérést jelent, hogy kristályos fázisban mindhárom molekulában hosszabbak a hidrogénkötések. A 43. táblázat gőzfázisú adataival történő összehasonlításhoz itt felsoroljuk a kristályban meghatározott $r(\text{O}—\text{H} \dots \text{O})$ értékeket:

hangyasav	$2,58 \pm 0,03 \text{ \AA}$	[466]
ecetsav	$2,626 \pm 0,006 \text{ \AA}$	[467]
propionsav	$2,644 \text{ \AA}$	[468].

BIMOLEKULÁK

Az előbbieken tárgyalt szimmetrikus dimereket mikrohullámú spektroszkópiával nem tanulmányozhatjuk, a molekuláknak ugyanis nincs permanens elektromos dipólusmomentumuk. Ezzel a módszerrel is lehetőség van azonban az ún. bimolekulák szerkezetének felderítésére, amelyekben két különböző molekula kapcsolódik össze hidrogénkötéssel, tehát van dipólusmomentumuk. Megjegyzendő azonban, hogy a bimolekulák előállításánál a gőztérben rendszerint monomerek és dimerek is vannak jelen, ami a vizsgálatot nehezíti.

A *trifluor-ecetsav-hangyasav*, $\text{F}_3\text{CCOOH}—\text{HCOOH}$,



volt az első bimolekula, amelynek szerkezetét COSTAIN és SRIVASTAVA mikrohullámú spektroszkópiával tanulmányozta [469]. Később megvizsgálták a *trifluor-ecetsav-ecetsav*, $F_3CCOOH-CH_3COOH$, és a *trifluor-ecetsav-monofluor-ecetsav*, $F_3CCOOH-FCH_2COOH$, bimolekulát is [470]. Mindhárom esetben a szerkezeti paraméterek többségére más vizsgálatokból származó, főleg a monomerekre meghatározott értékeket fogadtak el, és fő célnak a hidrogénkötés hosszának megállapítását tekintették. Azt is tanulmányozták, hogy az izotóphelyettesítés hatására mennyire változik ez a kötés. A következő adatokat nyerték:

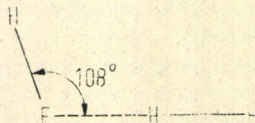
	$r(O-H \dots O), \text{Å}$	$r(O-D \dots O) -$ $-r(O-H \dots O), \text{Å}$
$F_3CCOOH-HCOOH$	2,69	0,011
$F_3CCOOH-CH_3COOH$	2,67	0,012
$F_3CCOOH-FCH_2COOH$	2,69	0,010

Mivel ezek az eredmények a rezgési alapállapotra vonatkoznak, feltételezhető, hogy az $r(O-D \dots O) - r(O-H \dots O)$ különbség a hidrogénes, illetve deuterizált minta zéruspont-rezgéseinek különbségéből származik [470]. Egyébként a bimolekulákban meghatározott hidrogénkötések lényegében a szerves savak dimerjeinek hidrogénkötéseivel azonos hosszúságúak. A bimolekulákkal az elmúlt években több mikrohullámú spektroszkópiai munka is részletesen foglalkozott [471—473], s bár eddig a szerkezeti adatokat nem pontosították, remélhető, hogy a korábbiánál teljesebb szerkezetmeghatározásokra is sor kerül.

POLIMER HIDROGÉN-FLUORID

A hidrogén-fluorid gőze bonyolult összetételű. DYKE, HOWARD és KLEMPERER tömegspektrométeres és molekulanyaláb-eltérítési vizsgálatainak [474] két fő megállapítása szerint: 1. a hidrogén-fluorid polimerizációja folytonos, tehát nem csupán monomer, dimer és hexamer molekulák keletkeznek, mint azt korábban feltételezték; 2. a nagyobb polimerizációs fokú hidrogén-fluoridok nempolárisak. Ez utóbbi tény gyűrűs felépítésre utal, mivel valószínűtlennek tartják, hogy a dipólusmomentum hiánya láncszerkezetek nem merev jellegéből származzék.

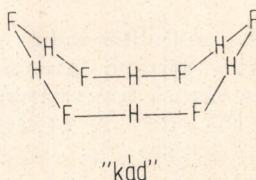
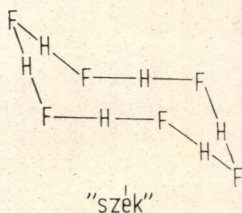
A monomer hidrogén-fluoridban a kötéstávolság (r_e) 0,917 Å [475, 476]. A nem merev dimer molekulák szerkezetét részletesen tanulmányozták rádiófrekvenciás és mikrohullámú spektroszkópiával [474]. Az eredmények összhangban vannak a monomer szerkezetével és az alábbi nemlineáris modellel:



Az $r(\text{F}—\text{H} \dots \text{F})$ hidrogén-kötés hosszára kapott 2,79 Å érték jól egyezik a $(\text{HF})_2$ -molekulára *ab initio* számításokkal meghatározott értékkel (2,78 Å) [477].

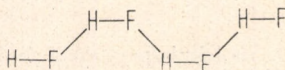
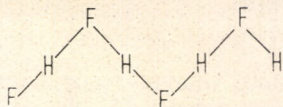
A korai vizuális elektrondiffrakciós vizsgálaton [478] kívül JANZEN és BARTELL az elektrondiffrakció korszerű technikájával vizsgálta a hidrogén-fluorid-gőzt [479]. Két különböző hőmérsékletet (-19 és 22 °C) és nagy gőznyomást (közelítőleg 830, illetve 163 Torr) alkalmaztak, egyrészt, hogy megfigyeljék a hőmérséklet-változás hatását az asszociáció mértékére, másrészt,

hogy a nagy gőznyomással elősegítsék a polimerizációt. Az elektronszórási képet monomer és gyűrűs szerkezetű hexamer jelenlétével értelmezték. Nem sikerült különbséget tenni nem merev síkbeli gyűrű és valóságosan nem síkbeli gyűrű között. A nagy amplitúdójú mozgások miatt a nem síkbeli gyűrűt tartalmazó modell esetén a „szék” és „kád” formát sem lehetett megkülönböztetni.



JANZEN és BARTELL szerint a szabad $(\text{HF})_6$ -molekulák a hőmozgás folyamán váltakozva mindkét konformációban megjelennek. Az F—F—F szögek átlagos értékét 104° -nak találták. A $\text{F—H}\dots\text{F}$ hidrogénkötés hossza pedig a -19 és 22°C kísérleti hőmérsékletnek megfelelően $2,525 \pm 0,003 \text{ \AA}$, illetve $2,533 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

REICHERT és HARTMANN szerint a hidrogén-fluorid-gőz nyomáscsökkenése az egyensúlyt a láncszerkezetek képződése felé tolja el [480]. Mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálatuk kísérleti körülményei (-70°C hőmérséklet és $0,01 \text{ Torr}$ nyomás) között elsősorban planáris lánc felépítésű hexamer és heptamer molekulák jelenlétét állapították meg. Molekulamodelljeiket a következő láncrészletek jellemzik:



Eredményeik szerint a $(\text{HF})_6 + \text{HF}$ folyamat hatására a $\text{H}-\text{F}$ kötés megrövidül, a hidrogénkötés pedig megnyúlik:

hexamer:

$$r(\text{H}-\text{F}) = 0,9997 \text{ \AA} \text{ és } r(\text{F}-\text{H}\dots\text{F}) = 1,4998 \text{ \AA},$$

heptamer:

$$r(\text{H}-\text{F}) = 0,9640 \text{ \AA} \text{ és } r(\text{F}-\text{H}\dots\text{F}) = 1,6105 \text{ \AA}.$$

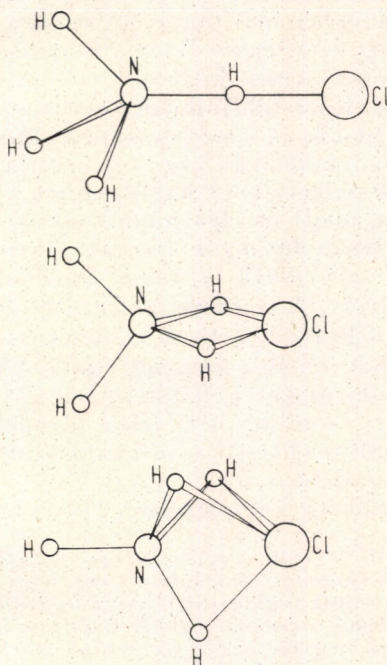
A láncstabilitás tehát csökken a hexamerből a heptamerbe történő átmenetben. Ezzel szemben DYKE, HOWARD és KLEMPERER a gőzfázisú dimer [$r(\text{F}-\text{H}\dots\text{F}) = 2,79 \text{ \AA}$ [474]] a gőzfázisú gyűrűs hexamer ($2,53 \text{ \AA}$ [479]) és a kristályos lánc ($2,49 \text{ \AA}$ [481]) szerkezeti paramétereinek összehasonlítása alapján arra hívta fel a figyelmet, hogy a polimerizációs fok növekedésével a hidrogénkötés hossza fokozatosan csökken [474].

Az eredmények azt mutatják, hogy az elmúlt évek korszerű vizsgálatai még csupán néhány részletkérdést tisztáztak a polimer hidrogén-fluoridok felépítéséről.* A teljesebb szerkezetfelderítést akadályozza a gőzösszetétel pontosabb ismeretének hiánya. Ebből a szempontból is érdekesek DEL BENE és POPLÉ *ab initio* számításának eredményei [485], amelyek szerint: 1. a $(\text{HF})_n$ polimerek ($n = 3, 4, 5, 6$) között a gyűrűs szerkezetűek a legstabilisabbak; 2. a dimer molekulák esetében a láncszerkezet előnyösebb; 3. a gyűrűs molekulák, de különösen a tetramer, pentamer és hexamer nagy stabilitása arra utal, hogy gőzfázisban a monomer és dimer mellett ezen polimerek keveréke található.

* A molekulageometria felderítésére irányuló vizsgálatokat a molekularezgések tanulmányozása egészíti ki [482–484].

AMMÓNIUM-KLORID

Az *ammónium-klorid*, NH_4Cl , tömegspektrométeres vizsgálata [486] gőzfázisban ammóniára és hidrogén-kloridra történő teljes disszociációt állapított meg. SHIBATA elektrondiffrakciós kísérlete [487] szerint az anyag 60 %-a disszociál, a többi monomerként van jelen. A monomer szerkezetét egy hidrogénkötés jellemzi, szemben a két hidrogénkötést, illetve három hidrogénkötést tartalmazó modellel (vö. 51. ábra). Hasonló megállapításra vezetett az ammónium-fluorid, NH_4F , gőzfázisú elektrondiffrakciós vizsgálata [487].



51. ábra. Az ammónium-klorid-molekula modelljei [487]

AZ ÁTMENETIFÉMEK KOMPLEXEI

Az átmenetifémek koordinációs vegyületei* közül eddig viszonylag kevésnek derítették fel a gőzfázisú molekulageometriáját. A vizsgálatok száma az utóbbi években rohamosan nőtt. Érdekes azt is megjegyezni, hogy egyes esetekben már tanulmányozott vegyületeket vizsgálnak meg újra, egyre finomabb részletek felderítése vagy éppen vitás kérdések eldöntése céljából. Elsősorban az elektrondiffrakciót alkalmazzák, és csak ritkán a mikrohullámú spektroszkópiát. Ennek magyarázata részben a molekulák nagy szimmetriájában, részben pedig viszonylagos bonyolultságukban rejlik. Éppen a bonyolultság miatt az elektrondiffrakciós vizsgálatok is gyakran csupán bizonyos specifikus kérdések megválaszolására irányulnak a teljes molekulageometria felderítése helyett. A szerkezetanalízisben gyakran van szükség különféle feltételezések alkalmazására, például egyes csoportok lokális szimmetriájára vonatkozóan. A továbbiakban ezeket a feltételezéseket csak különleges esetekben soroljuk fel, főleg olyankor, amikor lényegesen befolyásolhatják a meghatározott paraméterek bizonytalanságát.

Az átmenetifémek komplexeinek kötésviszonyait kü-

* Munkánkban a nem átmenetifémek és átmenetifémek vegyületeit nem választottuk szigorúan szét, hogy a más szempontból csoportosított vegyületosztályokat egységesen tárgyalhassuk. Így például a polimer oxidok között is foglalkoztunk már átmenetifém-vegyületekkel, az ezután következő ciklopentadienilkomplexek között pedig számos nem átmenetifém vegyülete is előfordul.

lönböző monográfiák és tankönyvek részletesen tárgyalják. Közülük COTTON és WILKINSON munkáját [10] említjük meg, amelyet a molekulageometriák csoportosításában követünk. Először az ún. π -akceptor ligandumok komplexeivel foglalkozunk, amelyek közé a karbonilok, helyettesített származékaik és a PF_3 -komplexek tartoznak. Mint ismeretes, ezekben a ligandum magános elektronpárja révén donorként szerepel, ami a fém üres pályáinak részvételével σ -kötés kialakulásához vezet. Másrészt viszont a ligandumnak van üres lazító pályája, amelynek a fém betöltött, nemkötő pályáival való átfedése π -kötést eredményez. Ezt az elektronvisszavételt viszontkoordinációnak nevezik, amely a különböző vegyületekben igen különböző mértékű lehet.

A fejezet második részét szenteljük a π -komplexeknek, amelyekben a ligandum szintén elsősorban elektron-donorként szerepel, és vesz is át elektront, de a ligandum részéről mindebben csak a π -pályák vesznek részt. Ezekben a komplexekben tehát az átmenetifém és a ligandum közötti kapcsolatot kizárólag π -kötés teremti meg. Ebbe a csoportba tartoznak az ún. szendvicsvegyületek, amelyek legfőbb képviselői a ciklopentadienilgyűrűt tartalmazó metallocének.

A fenti két típus között természetesen igen sok átmenet lehetséges. Ilyennek tekinthetők a tárgyalásra kerülő vegyületek közül az olefin-átmenetifém-karbonil komplexek, amelyek olefin-fém kötése nem tisztán σ -, de nem is tisztán π -jellegű. Az allilkomplexek, amelyeket összefoglalónkban a π -allil-trikarbonil-kobalt képvisel, az olefinkomplexek és a szendvicsvegyületek között képeznek átmenetet. Bennük a három szénatomon delokalizált π -elektronsűrűség lép kölcsönhatásba a fématommal.

A továbbiakban a kötésviszonyoknak csupán azokat a jellegzetességeit emeljük ki, amelyek közvetlen kapcsolatba hozhatók a gőzfázisú molekulageometria felderítésének eredményeivel.

KARBONILOK

TISZTA EGYMAGVÚ KARBONILOK

A hexakarbonil-króm, -molibdén és -volfrám, $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$), molekulaszervezetét már az elektron-diffrakció vizuális módszerével tanulmányozta BROCKWAY, EWENS és LISTER [488]. Munkájukból a $Cr(CO)_6$ néhány adatát a 44. táblázat tünteti fel a másik két vegyületre vonatkozó pontosabb adatokkal együtt. A molekulák szabályos oktaéderes felépítésűek (O_h szimmetria), amit az 52. ábra illusztrál. A hexakarbonil-molibdén és -volfrám korszerű elektrondiffrakciós vizsgálatának metodikai érdekessége, hogy részletesen tanulmányozták (ARNESSEN és SEIP [489]) különböző közelítésű elektronszórási függvények alkalmazhatóságát a szerkezetanalízisben. A korábban általánosan használt

44.

$M(CO)_6$ -karbonilok kötéseire

	$r(M-C)$ (Å)	$l(M-C)$ (Å)
CO		
$Cr(CO)_6$	$1,92 \pm 0,04^b$	$0,063_0 \pm 0,0040^d$
$Mo(CO)_6$	$2,063_4 \pm 0,0030^c$	$0,0574^f$
$W(CO)_6$	$2,058_9 \pm 0,0030^c$	$0,058_0 \pm 0,0030^d$ $0,0534^f$

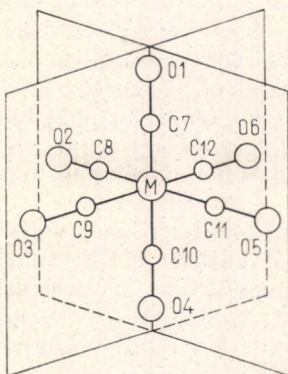
^a r_e érték, [489]-ben idézve;

^b vizuális elektrondiffrakció, BROCKWAY, EWENS és LISTER [488];

^c elektrondiffrakció, r_g érték, SEIP [490];

^d elektrondiffrakció, SEIP [490];

első Born-féle közelítés nem kielégítő olyan molekulák vizsgálatában, amelyeket nagy rendszámkülönbségű atomok építenek fel. Ennek a közelítésnek [493] az alkalmazása például az O_h szimmetriájú $A(XY)_6$ -molekulák szerkezetanalízisében arra vezethet, hogy a valójában szabályos konfiguráció torzulását állapítjuk meg. ARNE-



52. ábra. $M(CO)_6$ -karbonilok oktaéderes molekulageometriája

táblázat

vonatkozó néhány paraméter

$r(C-O)$ (Å)	$l(C-O)$ (Å)	$k(C-O)$ (mdyn/Å)
1,128 ^a		19,02 ^e
1,16 ± 0,05 ^b		
1,145 ₂ ± 0,0020 ^c	0,034 ₂ ± 0,0020 ^d	18,22 ^e
	0,0342 ^f	
1,148 ₈ ± 0,0025 ^c	0,037 ₅ ± 0,0030 ^d	17,695 ^e
	0,0344 ^f	

^e JONES [491];

^f a [491]-ben közölt hozzárendelés alkalmazásával spektroszkópiai adatokból számított, BRUNVOLL [492].

SEN és SEIP a parciális hullámok módszerével számított [490] komplex elektronszórási amplitúdók alkalmazásával határozta meg [489] a $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - és $\text{W}(\text{CO})_6$ -molekula geometriai paramétereit. A véglegesnek tekintett értékeket, amelyek egyébként alig különböznek az eredeti dolgozatban [489] közöltektől, SEIP összefoglaló munkája [490] tartalmazza. A 44. táblázat bemutatja a kötésekre vonatkozó paramétereket, a 45. táblázat pedig a nem kötés jellegű atomtávolságokhoz tartozó közepes rezgési amplitúdó és shrinkage-értékeket. BRUNVOLL a hexakarbonil-króm shrinkage-értékeit is kiszámította [494]. Dolgozatában a tárgyalt molekulákban előforduló lineáris és nemlineáris shrinkage kifejezései is megtalálhatók.*

A hexakarbonil-molibdén és -volfrám paraméterei igen hasonlóak egymáshoz. A C—O kötés hosszában és erőállandójában megfigyelt kis eltérések iránya, figyelembe véve a CO-molekulára vonatkozó adatokat is (44. táblázat), megfelel a várakozásnak [491]. Az elektrondiffrakciós adatok szerint semmi jele sincs annak, hogy a tárgyalt molekulák konfigurációja eltérne az O_h szimmetriától. Ezt az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai rezgési amplitúdó és shrinkage-értékek viszonylag jó egyezése is alátámasztja (45. táblázat). A negatív shrinkage-értékek megjelenését a szerzők ezen paraméterek nagy bizonytalanságával magyarázzák [489, 490], ami az erős paraméterkorreláció (lásd pl. [31]) következménye. Egyébként a molekulák O_h szimmetriáját gőzfázisú rezgési spektrumok is igazolták [495, 496].

A *pentakarbonil-vas*, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, trigonális bipiramisos konfigurációját (53. ábra) már az elektrondiffrakció vizuális technikájával megállapították [497]. Röntgendiffrakciós vizsgálat szerint [498] a molekulák kristályos fázisban is trigonális bipiramisos felépítésűek, és az

* A lineáris és nemlineáris shrinkage-ről lásd pl. [31].

45. táblázat

A $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - és $\text{W}(\text{CO})_6$ -molekula* nem kötés
atomtávolságainak elektrondiffrakciós** (ED) és
spektroszkópiai*** (SP) adatokból meghatározott
közepes rezgési amplitúdó- (l) és shrinkage- (δ)
értékei (Å)

	$l(\text{ED})$	$l(\text{SP})$	$\delta(\text{ED})$	$\delta(\text{SP})$
Mo...O1	0,056	0,0571	0,009	0,0060
C10...O1	0,073	0,0734	0,010	0,0272
O1...O4	0,073	0,0737	0,036	0,0397
C7...C10	0,072	0,0729	0,010	0,0170
C7...C8	0,131	0,1747	—0,037	0,0042
C8...O1	0,218	0,2086	0,002	0,0099
O1...O2	0,294	0,2737	0,012	0,0159
W...O1	0,058 ₅	0,0532	0,013	0,0060
C10...O1	0,073	0,0704	0,026	0,0244
O1...O4	0,092	0,0707	0,058	0,0360
C7...C10	0,071	0,0700	0,002	0,0146
C7...C8	0,160	0,1653	—0,027	0,0038
C8...O1	0,198	0,1976	—0,009	0,0094
O1...O2	0,286	0,2591	0,033	0,0154

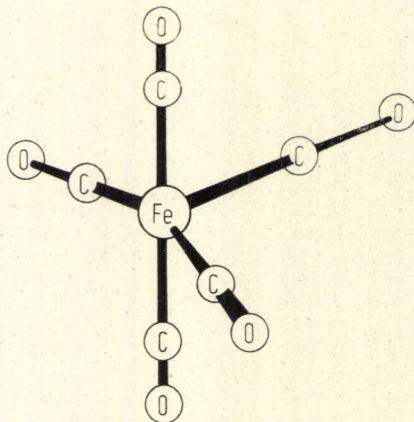
* Az atomok számozását az 52. ábra tünteti fel;

** SEIP [490];

*** BRUNVOLL [492].

axiális kötés hosszabb (bár nem szignifikánsan) az ekvatoriális kötésnél [499]. DAVIS és HANSON szektor-mikrofotométeres elektrondiffrakciós vizsgálata szerint [500, 501] viszont gőzfázisban az axiális Fe—C kötés rövidebb az ekvatoriálisnál. Ez ellentétes a más trigonális bipiramisos konfigurációjú molekulákban megfigyelt tendenciával. Ugyanakkor a kétféle típusú kötés között megállapított különbség nagysága közel van az elektrondiffrakciós technika lehetőségeinek határához. Mindennek tulajdonítható, hogy DAVIS és HANSON eredménye vitát váltott ki az irodalomban [501—503]. A penta-

karbonil-vas két újabb elektrondiffrakciós vizsgálatának eredményei [504, 505] azonban összhangban vannak DAVIS és HANSON munkájának az Fe—C kötésekre vonatkozó megállapításaival. A három független vizsgálat eredményeit a 46. táblázat foglalja össze. A két



53. ábra. A pentakarbonil-vas, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, konfigurációja

46. táblázat

A pentakarbonil-vas elektrondiffrakcióval meghatározott kötéshosszai (Å)

	[500, 501]	[505]	[504]
$r(\text{C—O})$			
átlagos	$1,136 \pm 0,0015$	$1,147 \pm 0,002$	$1,145 \pm 0,003$
$r(\text{Fe—C})$			
átlagos	$1,823 \pm 0,0014$	$1,827 \pm 0,003$	$1,822 \pm 0,003$
$\Delta r(\text{Fe—C})^*$	$0,049 \pm 0,020$	$0,000 - 0,050$	$0,027 \pm 0,005$

* $\Delta r(\text{Fe—C}) = r(\text{Fe—C})_{\text{ekvatorális}} - r(\text{Fe—C})_{\text{axiális}}$.

újabb vizsgálat teljesebb a korábbinál, amelyben, legalábbis a dolgozatok alapján úgy tűnik, nem ellenőrizték elég részletesen a különböző rezgési amplitúdókra elfogadott értékek hatását a geometriai paraméterekre, valamint figyelmen kívül hagyták a shrinkage-effektust. A későbbi vizsgálatok felhasználták a BRUNVOLL által [506] rezgési spektroszkópiai adatokból [507] számított shrinkage-értékeket is. BEAGLEY, CRUICKSHANK, PINDER, ROBIETTE és SHELDRIK munkája [504] elsősorban a mérési adatok különböző súlyozási sémáinak alkalmazása szempontjából érdekes, míg ALMENNINGEN, HAALAND és WAHL [505] a többenél nagyobb szórásszög-intervallumban összegyűjtött kísérleti adatot használt fel.

Mint már említettük, a pentakarbonil-vas ekvatoriális és axiális Fe—C kötéseinek hosszában megfigyelt eltérés ellentétes irányú más hasonló konfigurációjú molekulákban, így például a PF_5 - [508] vagy PCl_5 -molekulákban [509] talált tendenciával. DAVIS és HANSON [500] a jelenség okát egyrészt a d-pályák megnövekedett szerepében, másrészt pedig a viszontkoordináció fellépésében látják, mely utóbbira a molekulapálya-számítások szerint az axiális irány előnyösebb. DONOHUE és CARON [503] azonban a kérdés ilyen megközelítését még korainak tartotta.

A *tetrakarbonil-nikkel*, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, vizuális elektron-diffrakciós vizsgálatával BROCKWAY és CROSS [510] szabályos tetraéderes szerkezetet, valamint $r(\text{Ni—C}) = 1,82 \pm 0,03$ és $r(\text{C—O}) = 1,15 \pm 0,02$ Å kötéshosszat határozott meg. A nikkelkomplexekben gyakran előforduló síkbeli négyzetes konfigurációt kizárták. Mátrixizolációs infravörös és lézer Raman-spektroszkópiával KIINDIG, MOSKOVITS és OZIN a $\text{Pd}(\text{CO})_4$ és $\text{Pt}(\text{CO})_4$ esetében is szabályos tetraéderes felépítést (T_d szimmetria) talált [511].

HELYETTESÍTETT KARBONILOK ÉS PF_3 -KOMPLEXEK

A helyettesített karbonilok szerkezetének — elsősorban pedig a különböző szubsztituensek hatásának — felderítése igen fontos az átmenetifém-karbonilok kötésviszonyainak tanulmányozásában. Kevés megbízható adattal rendelkezünk az átmenetifémek kovalens rádiuszára, valamint az átmenetifémek által alkotott egy- és többszörös kötések normális hosszára vonatkozóan (vö. [10, 117]). Éppen ezért különösen hasznos lehet egy-egy szubsztituenssorozat esetében meghatározott geometriai paraméterek változásának tanulmányozása. Néhány vizuális elektrondiffrakciós vizsgálatot követő hosszú szünet után a közelmúlt néhány munkája jelzi az érdeklődést, de még valószínűleg több éves adatgyűjtésre lesz szükség ahhoz, hogy általánosabb érvényű korrelációkat állapíthassunk meg a karbonilok kötésviszonyai és geometriai felépítése között.

A helyettesített karbonilok körében geometriájuk és kötésviszonyaik miatt, külön is érdekesek azok a vegyületek, amelyekben trifluoro-foszfín ligandum szerepel [512, 513]. Az irodalomban tárgyalt elektronszerkezeti bizonyítékok (lásd pl. [513]) kiegészítésére az alábbiakban bemutatjuk azokat a geometriai bizonyítékokat, amelyek alátámasztják a karbonil és PF_3 ligandum hasonló viselkedését az átmenetifém-komplexekben. Ezért tárgyaljuk itt azokat a vegyületeket is, amelyekben a PF_3 ligandumok mellett karbonil nem is fordul elő.

Az egyébként kisszámú idetartozó vizsgálat közül viszonylag sok foglalkozott mangánszármazékkal. A meghatározott geometriai paramétereket a 47. táblázat foglalja össze.

A *hidrido-pentakarbonil-mangán*, $\text{HMn}(\text{CO})_5$, gőzfázisú szerkezetanalízisét ROBIETTE, SHELDRIK és SIMPSON C_{4v} szimmetriájú modell feltételezésével végezte el [514].

Ez a feltételezés összhangban van a kristályos fázisú vizsgálatok eredményeivel [516, 522]. Nincs ellentmondás a gőzfázisban és a kristályos fázisban meghatározott Mn—C és C—O kötéshosszak között sem. Az elektrondiffrakciós dolgozatban [514] közölt $r(\text{Mn—H}) = 1,425 \pm \pm 0,046$ Å érték azonban hibásnak bizonyult, és a korrigált érték (vö. 47. táblázat), bár igen bizonytalan, nincs ellentétben a kristályos fázisú adattal. Az eléggé valószínűtlen, hogy az Mn—H kötés hossza a kétféle halmazállapotban lényegesen eltérjen. LA PLACA, HAMILTON, IBERS és DAVISON neutrondiffrakciós módszerrel [516] 0,01 Å pontossággal meghatározta a hidrogénatom helyzetét. Ezt a viszonylag nagy pontosságot az tette lehetővé, hogy a hidrogénatom neutronszerzési amplitúdója közelítőleg azonos a mangánatoméval, és nem sokkal kisebb a szén- és oxigénatoménál. A $\text{HMn}(\text{CO})_5$ -ban meghatározott $r(\text{Mn—H})$ kötéshossz normális kovalens kötés jelenlétét jelzi. A mangán és hidrogén kovalens rádiuszának becsült értéke alapján az egyszeres Mn—H kötésre előre jelzett érték egyébként 1,65 Å [523] volt.

A *pentakarbonil-metil-mangánt*, $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$, SEIP és SEIP elsősorban a mangánatom kovalens rádiuszának meghatározása céljából vizsgálta [517]. A szén kovalens rádiuszának (0,767 Å) ismeretében a mangánéra 1,41 Å adódott, összhangban a korábbi becslésekkel [524].

A *tribromo-germil-pentakarbonil-mangán*, $\text{Br}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$, szerkezetére még csak előzetes adatokat közöltek. A GeBr_3 -csoport kötéskonfigurációját jellemző paraméterek az 54. ábrán láthatók.

Az összehasonlítás kedvéért a 47. táblázat tartalmazza a *bisz(pentakarbonil-mangán)*, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, geometriai paramétereit is. A kétmagvú karbonilok tárgyalására még visszatérünk.

A vizsgálatokban szereplő helyettesített mangán-karbonilok molekulageometriájában két szembetűnő jelleg-

Helyettesített mangán-karbonilok

	HMn(CO)_5^a	HMn(CO)_5^b	$\text{CH}_3\text{Mn(CO)}_5^c$
$r(\text{Mn}-\text{X}), \text{Å}$	$1,50 \pm 0,07$	$1,601 \pm 0,016$	$2,185 \pm 0,011$
$r(\text{Mn}-\text{C})_{\text{átl.}}, \text{Å}$	$1,858 \pm 0,001$		
$r(\text{Mn}-\text{C})_{\text{ekv.}}, \text{Å}$		$1,853 \pm 0,012$	$1,860 \pm 0,004$
$r(\text{Mn}-\text{C})_{\text{ax.}}, \text{Å}$		$1,822 \pm 0,012$	$1,820$ (elfogadva)
$r(\text{C}-\text{O}), \text{Å}$	$1,137 \pm 0,002$	$1,134 \pm 0,004$	$1,141 \pm 0,002$
$\angle \text{C}_{\text{ekv.}}-\text{Mn}-\text{C}_{\text{ax.}}$	$97,6 \pm 0,2^\circ$	$94,9 - 98,2^\circ$	$94,7 \pm 1,0^\circ$

^a, ^c, ^d, ^e ^f gőzfázisú elektrondiffrakció; ^b kristályos fázisú röntgen- és neutron-diffrakció; ^g kristályos fázisú röntgendiffrakció;

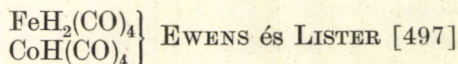
^a ROBIETTE, SHELDRICK és SIMPSON [514]; ebben a közleményben $r(\text{Mn}-\text{H}) = 1,425 \pm 0,046 \text{ Å}$, míg a táblázatban idézett egy később módosított érték [515];

^b LA PLACA, HAMILTON, IBERS és DAVISON [516];

^c SEIP és SEIP [517];

zetesség van: 1. az ekvatoriális mangán-szén kötés hosszabb, mint az axiális;* 2. az ekvatoriális Mn—C—O-csoportok a síkból a szubsztituens felé hajlanak. Ezt az 54. ábrán nyilakkal jeleztük. Az ekvatoriális és axiális kötés közötti eltérés hasonló jellegű a pentakarbonil-vasban megfigyelthez. Az értelmezés problémájára ott már utaltunk. Az ekvatoriális mangán-karbonil-csoportok elhajlása az ekvatoriális síkból összhangban van azzal az általános megfigyeléssel, mely szerint a fém-karbonil-csoportok mindig az erősebb π -akceptor ligandumtól hajlanak el (vö. [10]).

Még az elektrondiffrakció vizuális technikájával tanulmányozták az alábbi helyettesített vas- és kobalt-karbonilokat:



* A [516] dolgozat összefoglalója (sajtó)hibásan az axiális kötést tünteti fel hosszabbnak.

táblázat

geometriai paraméterei

$\text{Br}_2\text{GeMn}(\text{CO})_6^{\text{d}}$	$(\text{CO})_5\text{MnMn}(\text{CO})_5^{\text{e}}$	$(\text{CO})_5\text{MnMn}(\text{CO})_6^{\text{f}}$	$(\text{CO})_5\text{MnMn}(\text{CO})_5^{\text{g}}$
2,44	$2,91 \pm 0,02$	$2,977 \pm 0,011$	$2,923 \pm 0,003$
1,84	$1,86 \pm 0,01$	$1,873 \pm 0,005$	$1,830 \pm 0,008$
1,79	$1,82 \pm 0,02$	$1,803 \pm 0,016$	$1,792 \pm 0,014$
1,16	$1,12 \pm 0,01$	$1,147 \pm 0,002$	$1,156 \pm 0,007$
95°		$93,4 \pm 0,5^\circ$	$93,8 \pm 0,4^\circ$

^d a paraméterek bizonytalanságát nem közölték; GAPOTCHENKO, ALEKSEEV, ANTONOVA, ANISIMOV, KOLOBOVA, RONOVA és STRUCHKOV [518];

^e GAPOTCHENKO, ALEKSZEJEV, ANYISZIMOV, KOLOBOVA és RONOVA [519];

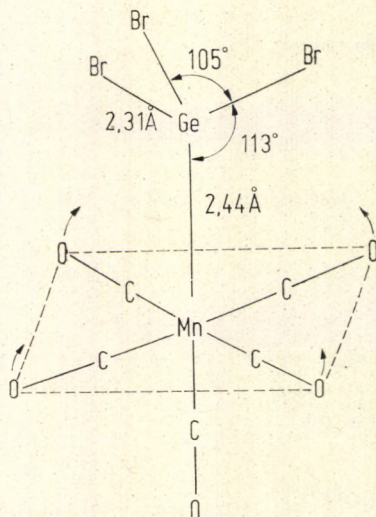
^f ALMENNINGEN, JACOBSEN és SEIP [520];

^g DAHL és RUNDLE [521].



A nitrozilszármazékok tetraéderes felépítésűek. A kötéstávolságokat a 48. táblázat tartalmazza. A fém-szén és fém-nitrogén kötések mind rövidebbek, mint az egyszerű kötésnek megfelelő kovalens rádiuszok összegéből adódna. Részletes elemzéshez azonban az adatok túlságosan bizonytalanok. A korai elektrondiffrakciós vizsgálatnak a hidridekre vonatkozó megállapításai (a molekulák tetraéderes felépítésűek, a hidrogénatom a CO-csoport oxigénatomjához kapcsolódik) hibásnak bizonyultak. Későbbi vizsgálatok szerint a molekulákban közvetlen fém-hidrogén kötés valósul meg (lásd részletesen például [3, 10, 117]).

A *tetrakarbonil-szilil-kobalt*, $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, gőzfázisú molekulageometriáját ROBIETTE, SHELDRIK, SIMPSON, AYLETT és CAMPBELL derítette fel elektrondiffrakcióval [526]. A szerkezetanalízisben alkalmazott C_{3v} szimmet-

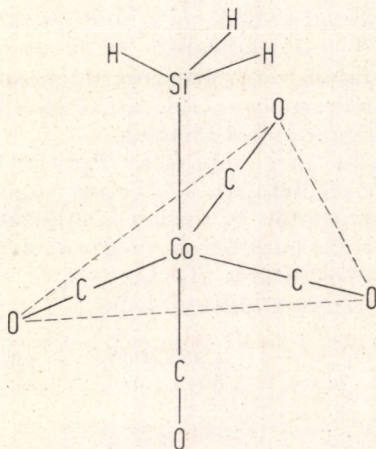


54. ábra. A tribromo-germil-pentakarbonil-mangán, $\text{Br}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$, konfigurációja és a GeBr_3 -csoport szerkezeti paraméterei [518]. A nyilak jelzik a karbonilcsoportok elhajlását az ekvatoriális síkból

48. táblázat

Helyettesített vas- és kobalt-karbonilokban vizuális elektrondiffrakcióval meghatározott kötéstávolságok [525]

	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$
$r(\text{M}-\text{C}), \text{Å}$	$1,84 \pm 0,02$	$1,83 \pm 0,02$
$r(\text{M}-\text{N}), \text{Å}$	$1,77 \pm 0,02$	$1,76 \pm 0,03$
$r(\text{C}-\text{O}), \text{Å}$	$1,15 \pm 0,03$	$1,14 \pm 0,03$
$r(\text{N}-\text{O}), \text{Å}$	$1,12 \pm 0,03$	$1,10 - 0,04$



55. ábra. A tetrakarbonil-szilil-kobalt, $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, molekula-modellje [526]

riájú molekulamodell az 55. ábra mutatja be. A kétféle típusú $\text{Co}-\text{C}$, illetve $\text{C}-\text{O}$ kötések azonosnak tételezték fel. A következő kötéstávolságokat és kötésszögeket határozták meg az $r(\text{Si}-\text{H}) = 1,48 \text{ \AA}$ érték elfogadása mellett:

$$\begin{aligned} r(\text{C}-\text{O}) &= 1,137 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ r(\text{Co}-\text{C}) &= 1,802 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ r(\text{Co}-\text{Si}) &= 2,381 \pm 0,007 \text{ \AA} \\ \angle \text{Si}-\text{Co}-\text{C} &= 81,7 \pm 0,7^\circ. \end{aligned}$$

A gőzfázisú molekula kobalt-szilícium kötését lényegesen hosszabbnak találták a kristályos $\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ kötésénél ($2,254 \pm 0,003 \text{ \AA}$) [527], míg a többi paraméter a két szerkezetben jól egyezik. A $\text{Co}-\text{Si}$ kötés rövidülését azzal magyarázzák, hogy a klórszármazék esetében a nagyobb elektronegativitású ligandum jelen-

léte csökkenti a d-pályák energiáját, és ezzel növeli részvételüket a $d \rightarrow d \pi$ -kötésben. Az ekvatoriális karbonilcsoportok síkból való elhajlása itt is megfelel annak a tendenciának, mely szerint ez az elhajlás az erősebb π -akceptor ligandumtól történik.

Megemlítjük még, hogy a $\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ elektron-diffrakciós vizsgálatában a közepes rezgési amplitúdók többségére elfogadott értékeket alkalmaztak. Négy rezgési amplitúdót határoztak meg, amelyeket a DEVARAJAN és CYVIN által a $\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ -re számított értékekkel [528] együtt mutatunk be:

	$\text{H}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, mért [526]	$\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$, számított [528]
$l(\text{C—O})$, Å	$0,044 \pm 0,009$	0,0342
$l(\text{Co—C})_{\text{ax.}}$, Å } $l(\text{Co—C})_{\text{ekv.}}$, Å }	$0,057 \pm 0,005$	0,0486 0,0543
$l(\text{Co—Si})$, Å	$0,078 \pm 0,007$	0,0602
$l(\text{Co} \dots \text{O})_{\text{ax.}}$, Å } $l(\text{Co} \dots \text{O})_{\text{ekv.}}$, Å }	$0,065 \pm 0,004$	0,0497 0,0546

DEVARAJAN és CYVIN egyébként a $\text{Cl}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ és $\text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$ közepes rezgési amplitúdóit is kiszámította [528] spektroszkópiai adatokból.

A *trifluoro-foszfín-pentakarbonil-molibdén*, $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$, PF_3 -csoportjában megvalósuló kötésconfigurációt jellemző adatokat a 49. táblázat mutatja be más trifluoro-foszfín-származékokéval együtt. A $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ elektron-diffrakciós szerkezetanalízise a molekula többi részére az 56. ábrán feltüntetett geometriai paramétereket szolgáltatva, $r_g(1)$ adatok, [529]. A molibdén-pentakarbonil rész paraméterei, beleértve az itt nem idézett közepes rezgési amplitúdókat is, jól egyeznek a hexakarbonil-molibdén adataival [489].

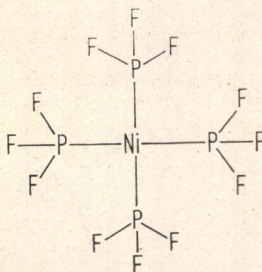
49. táblázat

Trifluoro-foszfín-komplexek PF_3 -csoportjának
kötéskonfigurációja

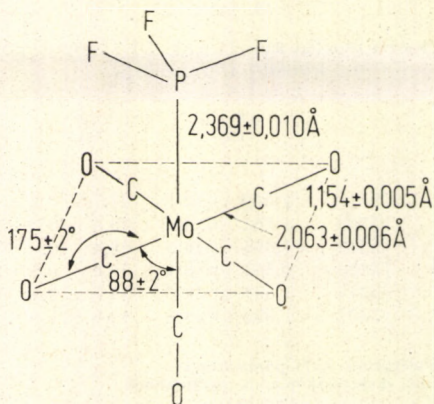
		$r(\text{P}-\text{F})$ (Å)	$\angle \text{F}-\text{P}-\text{F}$ (fok)	$r(\text{P}-\text{M})$ (Å)
PF_3^{a}	[95]	$1,569 \pm 0,001$	$97,7 \pm 0,2$	
$(\text{PF}_3)_4\text{Ni}$	$\left. \begin{matrix} \text{ }^{\text{b}} \\ \text{ }^{\text{c}} \end{matrix} \right\}$ [530]	$1,561 \pm 0,003$	$99,3 \pm 0,3$	$2,099 \pm 0,003$
	[531]	$1,561 \pm 0,005$	$98,4 \pm 0,8$	$2,116 \pm 0,010$
$\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5^{\text{d}}$	[529]	$1,557 \pm 0,004$	$99,5 \pm 0,5$	$2,369 \pm 0,010$
$(\text{PF}_3)_4\text{Pt}^{\text{e}}$	[531]	$1,546 \pm 0,006$	$98,9 \pm 0,7$	$2,230 \pm 0,010$
$\text{PF}_3\text{BH}_3^{\text{f}}$	[135]	$1,538 \pm 0,008$	$99,8 \pm 1,0$	$1,836 \pm 0,012$

^{a-c} Elektromosdiffrakció, $r_g(1)$ paraméterek;^f mikrohullámú spektroszkópia, r_o paraméterek.

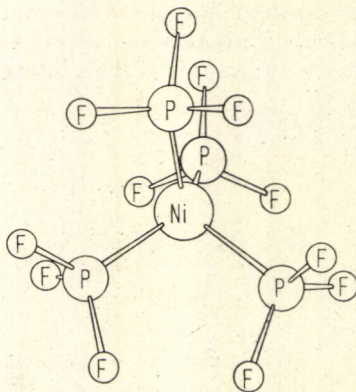
A *tetrakis(trifluoro-foszfín)-nikkel*, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, elektron-diffrakciós vizsgálatáról két független, lényegében egy időben megjelent közlemény is beszámolt [530, 531]. ALMENNINGEN, ANDERSEN és ASTRUP részletesen ismerteti a szerkezetanalízist [530], amelynek eredményeként a PF_3 -csoportok szabad forgását állapították meg a $\text{Ni}-\text{P}$ tengely körül. A nikkelatom tetraédres konfigurációjú (57. ábra), a négyzetes síkbeli konfigurációt



teljes biztonsággal ki lehetett zárni. A foszforatom kötéskonfigurációját jellemző paramétereket a 49. táblázat



56. ábra. A trifluoro-foszfín-pentakarbonil-molibdén, $\text{PF}_3\text{Mo(CO)}_5$, molekulakonfigurációja az Mo(CO)_5 -csoport szerkezeti paramétereivel [529]



57. ábra. A tetrakisz(trifluoro-foszfín)-nikkel, $\text{Ni(PF}_3)_4$, tetraédres szerkezete [530]

tartalmazza. Ugyanitt található a *tetrakis(trifluorofoszfín)-platina*, $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$, szerkezetére vonatkozó, MARRIOTT, SALTHOUSE és WARE elektrondiffrakciós vizsgálatából [531] származó adatok is.

A $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ két elektrondiffrakciós vizsgálatának eredményei a geometriai paramétereket illetően kitűnően egyeznek, míg a közepes rezgési amplitúdók között jelentős eltérések vannak. A forgástól függő atomtávolságokhoz tartozó amplitúdók különösen bizonytalanok. Ezzel kapcsolatban érdekes megjegyezni, hogy CYVIN és MÜLLER számításai szerint [532] a nem kötés jellegű atomtávolságok közepes rezgési amplitúdói gyorsan változnak a hőmérséklettel.

Az eddig tanulmányozott nikkelfoszfor komplexek közül a $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ -ben van a legrövidebb Ni—P kötés [513, 533, 534]. A $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ Mo—P kötése is jelentősen rövidebb más molibdén-foszfor vegyületekben meghatározottaknál [535, 536], míg a $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ Pt—P kötése alig rövidebb a szokásosnál [537, 538]. A fém-foszfor kötés hosszának változása összefügg a PX_3 -csoport X szubsztituensének elektronegativitásával. A foszfinligandumban az alkil- vagy arilcsoportnak fluoratómmal történő helyettesítése feltehetően nagymértékben növeli a ligandum π -akceptor jellegét. A PF_3 -ligandum már a karbonilcsoporttal nagyjából azonos erősségű π -akceptor, amit jól mutat a következő két geometriai jellegzetesség: 1. A $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ -molekulában az ekvatoriális helyzetű karbonilcsoportok a kísérleti hibahatáron belül a síkból nem hajolnak el. 2. A $\text{PF}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ $r(\text{Mo—C})$ és $r(\text{Mo—P})$ kötéshosszának eltérése (0,306 Å) ugyanakkora, mint az etán $r(\text{C—C})$ és a trimetil-foszfin $r(\text{P—C})$ kötéshosszának eltérése (0,307 Å), amint arra BRIDGES, HOLYWELL, RANKIN és FREEMAN felhívta a figyelmet [529].

A PF_3 geometriájának változását is érdekes figyelemmel kísérni. Az adatokat a 49. táblázat foglalja össze.

A szabad molekulához képest a P—F kötés mindenütt rövidül, de különböző mértékben, az F—P—F kötésszög pedig kissé kinyílik. Mindez nyilván korrelál a fém-foszfor (M—P) kötés erősségének változásával. A nikkelvegyületben az $r(\text{P—F})$ kötéstávolság alig kisebb, mint a szabad PF_3 -ban, ami összhangban van azzal, hogy a Ni—P kötés rendkívül rövid. A P—F kötés legjelentősebb rövidülését — az addíciós vegyületet nem tekintve — a platinaszármazékban figyeljük meg, ahol viszont a Pt—P kötés a szokásos erősségű. A molibdénvegyület paraméterei közbeeső helyzetre utalnak. A kötéshosszak fenti változása jól értelmezhető azzal az elképzeléssel, amely szerint a $\text{Ni} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Pt}$ sorrendben csökken a fématomról történő viszontkoordináció. Mindezt jól egészíti ki az a tény, hogy a legrövidebb P—F kötést, tehát a PF_3 geometriájának legnagyobb mértékű változását, az addíciós $\text{PF}_3\text{—BH}_3$ -molekulában találjuk, ahol természetesen nem beszélhetünk viszontkoordinációról.

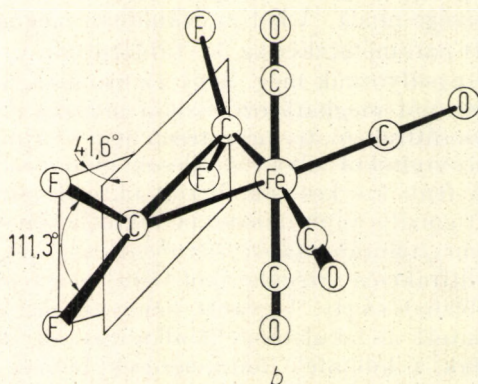
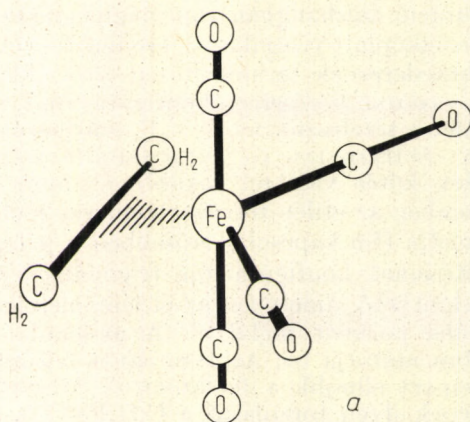
FÉM-KARBONILOK OLEFIN- ÉS ALLILSZÁRMAZÉKAI

Az átmenetifémek karboniljainak olefinkomplexei a kémiai kötés tanulmányozása szempontjából elsősorban azért érdekesek, mert bennük a fématom és a szerves csoport kapcsolata a σ és a π közötti átmeneti jellegű [10, 440]. Gőzfázisban eddig öt vas-karbonil-származék szerkezetét tanulmányozták.

Az *etilén-tetrakarbonil-vas*, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_4$, [539] és a *tetrafluoro-etilén-tetrakarbonil-vas*, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Fe}(\text{CO})_4$, [540] elektromosdiffrakciós szerkezetanalízisében C_{2v} szimmetriájú modellt tételtek fel. Ebben a modellben a vasatom kötési szabálytalan oktaéderes konfigurációjúak, az etilénecsoport két szénatomja, két karbonilcsoport és a vasatom az ekvatoriális síkban helyezkedik el. Ez a molekula-

lakonfiguráció összhangban van magmágneses rezonanciaspektroszkópiai vizsgálatok eredményével is [540, 541]. Oktaéderesnek természetesen csak akkor tekinthetjük a vasatom kötéseinek konfigurációját, ha σ -kötések jelenlétét tételezzük fel. A C_2F_4 -származék esetében BEAGLEY, SCHMIDLING és CRUICKSHANK szerint [540] a komplex kötés valóban inkább σ -, mint π -jellegű. Ezzel szemben az etilén-tetrakarbonil-vas-molekulában, ahol az olefin-fém kapcsolat erősebben π -jellegű, a vasatom kötéseinek konfigurációja trigonális bipiramisosnak is tekinthető, amelyben az etilénmolekula egyetlen ekvatoriális pozíciót foglal el. A molekulamodelleket az 58. ábra mutatja be. Az ábra azt is feltünteti, hogy a CF_2 -csoport elhajlik a fématomtól. Az olefincsoport felépítésének ilyen torzulását a $C_2H_4Fe(CO)_4$ -molekulában nem vizsgálták a hidrogénatomok kis elektronszórási képessége miatt. A két molekulában meghatározott szerkezeti paramétereket az 50. táblázatban gyűjtöttük össze. Hangsúlyozzuk még, hogy az atommagok relatív konfigurációját meghatározó fizikai módszerek, köztük az elektrondiffrakció, természetesen nem nyújtanak közvetlen bizonyítékot olyan kérdések eldöntésére, hogy például a fenti szerkezetek torzult oktaéderesnek vagy inkább trigonális bipiramisosnak tekinthetők-e.

Nehéz megítélni a *butadién-trikarbonil-vas*, $C_4H_6Fe(CO)_3$, elektrondiffrakciós vizsgálatából [539] nyert paraméterek megbízhatóságát. Ugyanis nemcsak meglehetősen egyszerűsített molekulamodellt alkalmaztak, de nem is ellenőrizték a különféle feltételezések hatását a meghatározott paraméterekre. A molekulamodellt az 59. ábra mutatja be. A feltételezések között szerepelt például, hogy az $Fe(CO)_3$ -csoport C_{3v} szimmetriájú, és a butadiénrészben minden szén-szén kötés egyenlő hosszú. Részletesen tanulmányozták viszont a hidrogénatomok helyzetét, olyan megállapításokra jutva például, hogy a terminális hidrogénatomok $2,9 \pm 11,0^\circ$ -kal kihaj-



58. ábra. Az etilén-tetrakarbonil-vas, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_4$, trigonális bipiramisos felépítése (a); a tetrafluoro-etilén-tetrakarbonil-vas, $\text{C}_2\text{F}_4\text{Fe}(\text{CO})_4$, torzult oktaédes konfigurációja [540] (b)

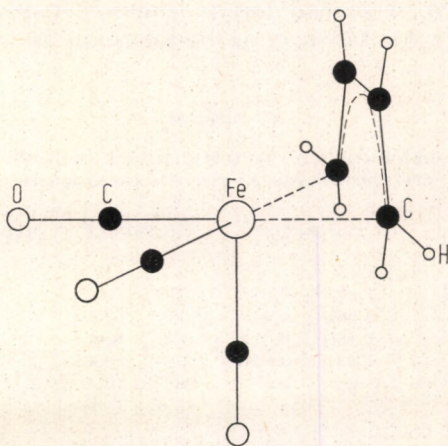
50. táblázat

A gőzfázisú etilén-tetrakarbonil-vas és tetrafluoro-
-etilén-tetrakarbonil-vas elektrondiffrakcióval
meghatározott szerkezeti paraméterei

	$C_2H_4Fe(CO)_4$ ^a	$C_2F_4Fe(CO)_4$ ^b
$r(Fe-CO)_{ekv.}, \text{\AA}$	$1,84 \pm 0,02$	$1,846 \pm 0,010$
$r(Fe-CO)_{ax.}, \text{\AA}$	$1,80 \pm 0,02$	$1,823 \pm 0,010$
$r(Fe-CO)_{\text{átl.}}, \text{\AA}$	$1,82$	$1,835 \pm 0,006$
$r(Fe-C), \text{\AA}$	$2,12 \pm 0,02$	$1,989 \pm 0,010$
$r(C-C), \text{\AA}$	$1,46 \pm 0,03$	$1,530 \pm 0,015$
$\angle C_{ekv.}-Fe-C_{ekv.}$	$105 \pm 2^\circ$	$104,2 \pm 1,4^\circ$

^a DAVIS és SPEED [539]; a bizonytalanságok [540] szerint;

^b BEAGLEY, SCHMIDLING és CRUICKSHANK [540].



59. ábra. Butadién-trikarbonil-vas, $C_4H_6Fe(CO)_3$ [539]

lanak a butadiéncsoport szénatomvázának síkjából. A fontosabb kötéstávolságok:

$$\begin{aligned} r(\text{Fe—CO}) &= 1,798 \pm 0,015 \text{ \AA} \\ r(\text{Fe—C}) &= 2,074 \pm 0,015 \text{ \AA} \\ r(\text{C—C}) &= 1,413 \pm 0,015 \text{ \AA} \\ r(\text{C—O}) &= 1,137 \pm 0,010 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Az OC—Fe—CO szöget $100,0 \pm 5,0^\circ$ -nak találták.

A ciklobutadién-trikarbonil-vas, $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$, szerkezetét két független vizsgálat [539, 542] lényegében egy időben derítette fel. Eredményeiket az 51. táblázat foglalja össze. Egyes paraméterek esetében az eltérés jelentős. A molekulamodellt a 60. ábra mutatja be. A ciklobutadiéngyűrű és a $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -csoport relatív orientációjára vonatkozóan egyik vizsgálat sem jutott egyértelmű eredményre. A szabad forgás lehetőségét sem lehetett kizárni. Az 51. táblázat az összehasonlítás kedvéért a

51. táblázat

A ciklobutadién- és tetrafenil-ciklobutadién-trikarbonil-vas szerkezeti paraméterei

	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3^a$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3^b$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}_4\text{Fe}(\text{CO})_3^c$
$r(\text{Fe—CO}), \text{ \AA}$	$1,819 \pm 0,010$	$1,778 \pm 0,004$	1,750
$r(\text{Fe—C}), \text{ \AA}$	$2,063 \pm 0,010$	$2,051 \pm 0,004$	2,065
$r(\text{C—C}), \text{ \AA}$	$1,456 \pm 0,015$	$1,439 \pm 0,006$	1,459
$r(\text{C—O}), \text{ \AA}$	$1,131 \pm 0,010$	$1,146 \pm 0,003$	1,179
$\angle \text{OC—Fe—CO}$	$95,5 \pm 2,5^\circ$	$98,1 \pm 0,8^\circ$	$97,0^\circ$
δ	—	$8,6 \pm 6,3^\circ$	—

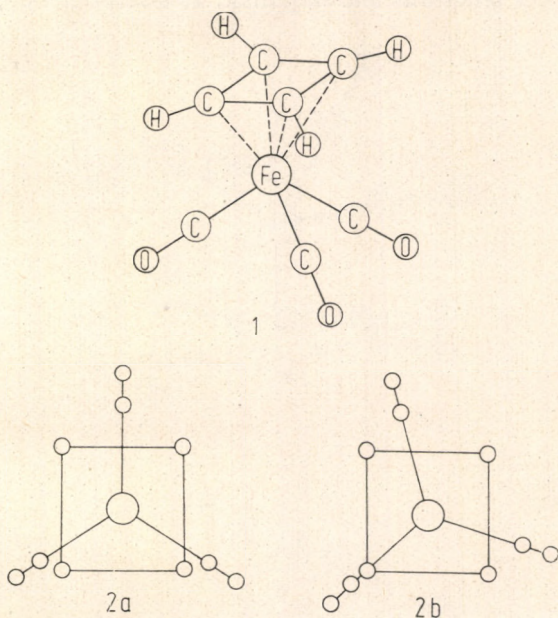
^a Elektromódufrakció, DAVIS és SPEED [539];

^b elektromódufrakció, $r_g(1)$ adatok, δ a C—H kötés hajlási szöge a ciklobutadiéngyűrű síkjából a vasatom felé, OBERHAMMER és BRUNE [542];

^c kristályos röntgendifrakció, átlagos paraméterértékek, DODGE és SCHOMAKER [543].

tetrafenil-ciklobutadién-trikarbonil-vas, $(C_6H_5)_4C_4Fe(CO)_3$, kristályos fázisban meghatározott szerkezeti paramétereit is tartalmazza. A molekula konfigurációja analóg a 60. ábra (2b) formájával.

A *trisz(metilén)-metán-trikarbonil-vas*, $(CH_2)_3CFe(CO)_3$, elektrondiffrakciós vizsgálata alapján ALMENNINGEN, HAALAND és WAHL megállapította [544], hogy a molekula C_{3v} szimmetriájú és (a protonmágneses rezonancia-spektrummal összhangban [545]) nyitott konfigurá-



60. ábra. Ciklobutadién-trikarbonil-vas, $C_4H_4Fe(CO)_3$, [539, 542]

1 a molekula konfigurációja, 2a és 2b a ciklobutadiéngyűrű és az $Fe(CO)_3$ -csoport relatív orientációjának két esete

ciójú (vö. 61. ábra). A következő kötéstávolságokat határozták meg:

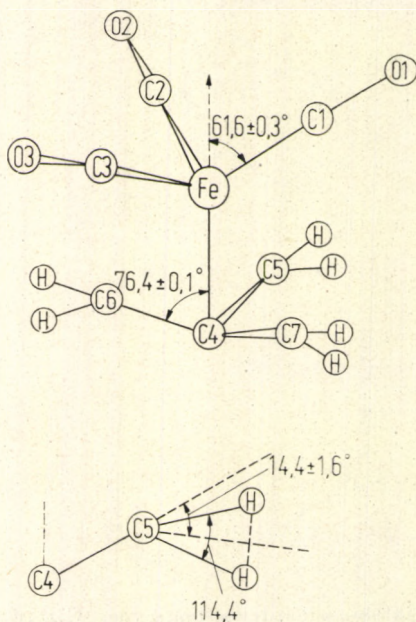
$$r(\text{Fe—CO}) = 1,810 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Fe—C}) = 1,938 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

$$r(\text{C—C}) = 1,437 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$r(\text{C—O}) = 1,111 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

A szögparaméterek a 61. ábrán láthatók. A szerkezet érdekessége, hogy a trisz(metilén)-metán rész C—C kötése a fématom felé hajlanak. Részletesen tanulmá-



61. ábra. A trisz(metilén)-metán-trikarbonil-vas, $(\text{CH}_2)_3\text{CFe}(\text{CO})_3$, molekulamodellje a meghatározott szögparaméterekkel [544]

nyozták a közepes rezgési amplitúdókat. A molekula viszonylagos merevségére utal az a tény, hogy a $C(CH_2)_3$ - és $Fe(CO)_3$ -csoport egy-egy atomját magukba foglaló atompárok rezgési amplitúdója viszonylag kicsi. Feltételezhető az is, hogy az $Fe-C$ tengely körüli forgás potenciáljátja nagy.

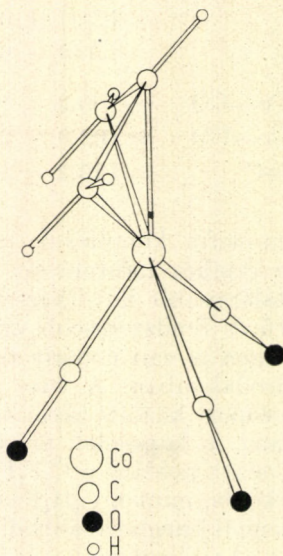
A π -allil-trikarbonil-kobalt, $C_3H_5Co(CO)_3$, elektron-diffrakciós adatait [546] olyan C_3 szimmetriájú modellel találták összhangban, amelyben a kobaltatom a 62. ábrának megfelelően hatos koordinációjú. A meghatározott kötéstávolságok és kötésszögek a következők:

$r(Fe-CO)$	$= 1,804 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$r(Fe-C)$	$= 1,985 \pm 0,016 \text{ \AA}$
$r(Fe-C)$	$= 2,101 \pm 0,006 \text{ \AA}$
$r(C-C)$	$= 1,391 \pm 0,009 \text{ \AA}$
$r(C-O)$	$= 1,144 \pm 0,003 \text{ \AA}$
$\angle OC-Co-CO$	$= 100,3 \pm 1,0^\circ$
$\angle OC-Co-CO$	$= 109,0 \pm 2,2^\circ$
$\angle C-C-C$	$= 123,2 \pm 3,1^\circ$

Az átmenetifém-olefin komplexek molekulageometriájának ismerete értékes információt jelent a kötésviszonyokról. Általánosabb következtetések levonásához szélesebb körű és rendszeresebb vizsgálatokra lesz szükség, de már most is van néhány figyelemre méltó megállapítás az irodalomban. A vas- (illetve kobalt-) atom és az olefincsoport közötti távolság természetesen közvetlenül jellemzi a kapcsolat erősségét. A fluoratomok jelenléte miatt például a $C_2F_4Fe(CO)_4$ -ban erősebb a vas-olefin kötés, mint a $C_2H_4Fe(CO)_4$ -ban. Ezzel párhuzamosan gyengül (meghosszabbodik) a $C-C$ kötés (vö. 50. táblázat). Az ekvatoriális és axiális $Fe-CO$ kötéshosszbeli eltérés hasonló irányú, bár kevésbé pon-

tosan meghatározott, mint az $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -ben (46. táblázat). Azt is megfigyelhetjük, hogy a különböző komplexekben a vas-olefin $\text{Fe}-\text{C}$ távolság sokkal szélesebb intervallumban változik, mint a vas-karbonil $\text{Fe}-\text{C}$ távolság. Ugyanakkor nem állapítható meg korreláció a kétféle kötéstávolság változása között, bár várható lenne, hogy a vas-olefin kapcsolat erősödésével gyengül a vas-karbonil kötés.

Érdekes az olefincsoport szerkezetének változását is megfigyelni a nem komplexben levő olefinmolekula szerkezetéhez képest. Így például a $\text{C}_2\text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_4$ -molekulában a $\text{C}-\text{C}$ kötés (1,46 Å) jóval hosszabb, mint az etilénben; C_2H_4 : $1,337 \pm 0,002$ Å [547, 548]. Még hosszabb ez a kötés (1,530 Å) a $\text{C}_2\text{F}_4\text{Fe}(\text{CO})_4$ -ban, amelyben a

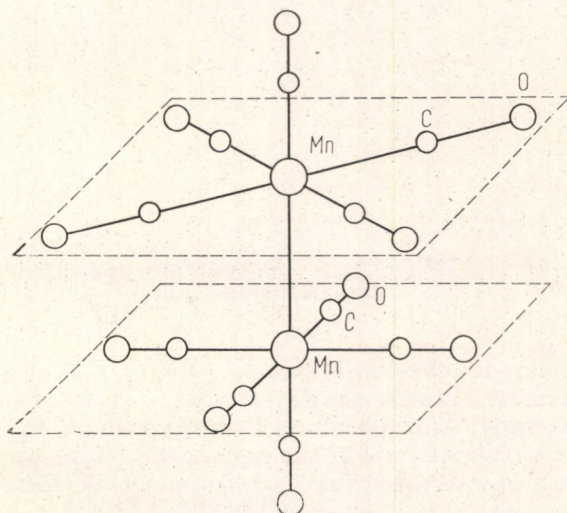


62. ábra. π -Allil-trikarbonil-kobalt, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$, [546]

CF_2 -csoport elhajlik a vasatomtól (58. ábra). A kötés-hosszabbodás és a konfiguráció torzulása között korrelációt tételeznek fel [540, 549, 550].

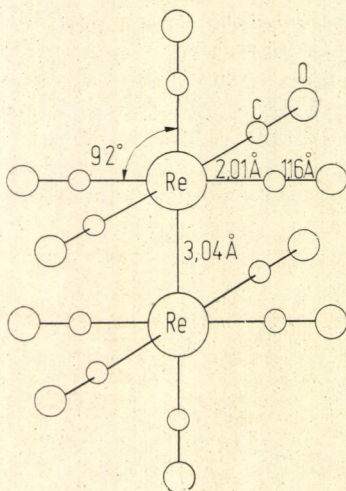
KÉTMAGVÚ KARBONILOK

A *bisz(pentakarbonil-mangán)*, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, különböző vizsgálatokból származó geometriai paramétereit a 47. táblázat tartalmazza. ALMENNINGEN, JACOBSEN és SEIP az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisben [520] alkalmazta a spektroszkópiai adatokból BRUNVOLL és CYVIN által számított közepes rezgési amplitúdókat [551]. Újabb rezgési spektroszkópiai adatok nyomán [552]



63. ábra. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (a geometriai paramétereket a 47. táblázat tartalmazza)

tervezik az elektrondiffrakciós adatok pontosítását [520]. Az $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ -molekula két legfontosabb szerkezeti jellemzője a szomszédos mangánatomokhoz tartozó ekvatoriális karbonilcsoportok 63. ábrán bemutatott nyitott állású relatív orientációja és a Mn—Mn kötés hossza (47. táblázat).



64. ábra. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ a meghatározott geometriai paraméterekkel [553]

A *bisz(pentakarbonil-rénium)*, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálatáról, GAPOTCSENKO, SZTRUCKOV, ALEKSZEJEV és RONOVA számolt be [553]. A molekula konformációját a szomszédos réniumatomokhoz tartozó ekvatoriális karbonilcsoportok fedőállású relatív orientációja jellemzi. Ezt illusztrálja a 64. ábra, amelyen a meghatározott geometriai paramétereket is feltüntettük.

A $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ és $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ fém-fém kötésének hossza jelentősen különbözik, összhangban a kötésenergia-meghatározások eredményével [554]. Bár a Mn—Mn kötést a különböző szerzők különböző hosszúságúnak találták (47. táblázat), mindegyik érték jelentősen nagyobb a kétszeres kovalens rádiusznál (2,76 Å). Ezzel szemben a $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -ban a Re—Re kötés hossza mind a gőzfázisú, mind pedig a kristályos fázisú (3,02 Å [555]) vizsgálat eredményeként lényegében a kétszeres kovalens rádiusszal (3,06 Å [556]) azonosnak adódik.

A fentiekben tárgyalt tiszta és helyettesített átmeneti-fém-karbonil komplexekben a fém-szén és szén-oxigén kötés hosszának változása megfelel a várt tendenciának. Valamennyi komplexben $r(\text{C—O})$ értéke nagyobb, mint a szabad szén-monoxid kötéstávolsága — $r_e(\text{C—O}) = 1,128$ Å; [489]-ben idézve —, jelezve, hogy a koordinációs kapcsolat a C—O kötésrendjét csökkenti. A fém-szén kötéstávolság tekintetében viszont azt látjuk, hogy $r(\text{M—C})$ mindig kisebb, mint a megfelelő kovalens rádiuszok összege, ami a koordinációs kötés bizonyos mértékű π -jellegére, tehát viszontkoordinációra utalhat.

METALLOCEÉNEK (CIKLOPENTADIENILKOMPLEXEK)

Az ide tartozó vegyületeket is különféle szempontok szerint lehetne osztályozni, például külön tárgyalva az átmenetifémek és nem átmenetifémek származékait, vagy szétválasztva a bisz(ciklopentadienil)-komplexekeket az ún. félszendvicektől (amelyekben csak egy C_5H_5 -gyűrű van). Bár különféle bonyolultabb osztályozásokat is meg lehetne indokolni, azt az egyszerű megoldást választottuk, hogy a periódusos rendszerben oszloponként haladva, a központi atom helye szerint ismertetjük a gőzfázisú molekulageometriára vonatkozó vizsgálatokat. Tárgyalásunkban nem szerepelnek az ún. klasszikus szerkezetű ciklopentadienilvegyületek, amelyekben a fématom csupán a gyűrű valamelyik szénatomjához kapcsolódik és σ -kötés valósul meg. Az ilyen vegyületek közül csupán felsoroljuk azokat, amelyek gőzfázisú molekulageometriáját felderítették:

$C_5H_5SiH_3$	[557]
$C_5H_5Si(CH_3)_3$	[558]
$C_5H_4[Si(CH_3)_3]_2$	[559]
$C_5H_5Ge(CH_3)_3$	[560]
$C_5H_5Sn(CH_3)_3$	[561]
$C_5H_4[Sn(CH_3)_3]_2$	[562]

A bisz(ciklopentadienil)-berillium, $Be(C_5H_5)_2$, elektron-diffrakcióval meghatározott molekulageometriájáról már az általános részben (13. oldal), a (ciklopentadienil)-beril-

52. táblázat

Gőzfázisú berillium-vegyületekben elektrondiffrakcióval meghatározott kötéstávolságok (Å)

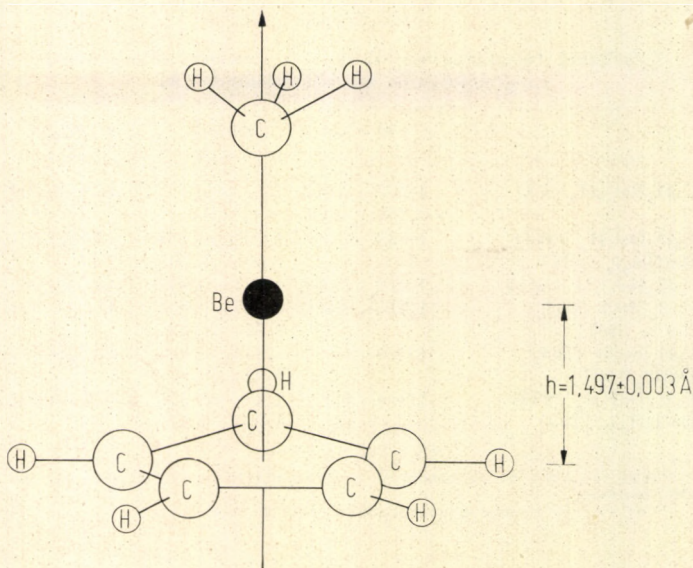
	$r(\text{Be}-\text{C})_{\text{ep}}^*$	$r(\text{Be}-\text{X})$	$r(\text{C}-\text{C})_{\text{ep}}^{**}$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeC}_5\text{H}_5$ [23]	$1,907 \pm 0,005$ $2,256 \pm 0,007$		$1,425 \pm 0,002$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCH}_3$ [563]	$1,923 \pm 0,003$	$1,706 \pm 0,003$	$1,420 \pm 0,001$
$\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ [237]		$1,698 \pm 0,005$	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCCH}$ [565]	$1,919 \pm 0,005$	$1,634 \pm 0,008$	$1,428 \pm 0,002$
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCl}$ [566]	$1,916 \pm 0,006$	$1,837 \pm 0,006$	$1,424 \pm 0,001$
BeCl_2 [567]		$1,75 \pm 0,02$	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeBr}$ [565]	$1,950 \pm 0,012$	$1,943 \pm 0,015$	$1,424 \pm 0,002$
BeBr_2 [567]		$1,92 \pm 0,02$	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{BeBH}_4$ [239]	$1,915 \pm 0,005$	$1,88 \pm 0,01$	$1,422 \pm 0,001$
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ [235]		$1,790 \pm 0,015$	

* $r(\text{Be}-\text{C})_{\text{ep}}$ = a berilliumatom és a ciklopentadienilgyűrű szénatomjai közötti távolság;

** $r(\text{C}-\text{C})_{\text{ep}}$ = a ciklopentadienilgyűrűn belüli kötéstávolság.

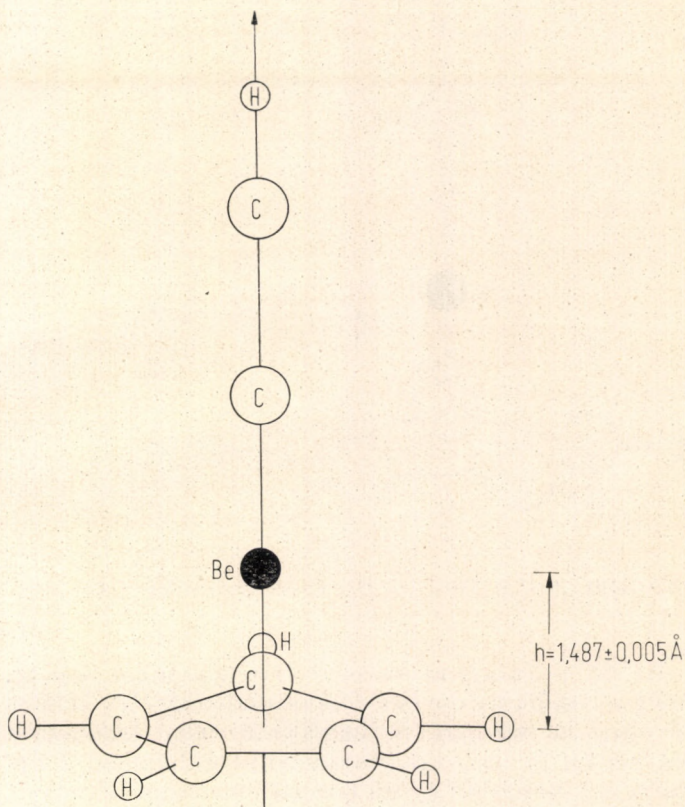
lium-borohidrid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeBH}_4$, szerkezetéről pedig a borohidridek ismertetésénél (109. oldal) említés történt. Felderítették továbbá a (ciklopentadienil)-metil-berillium, $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCH}_3$, a (ciklopentadienil)-berillium-acetilid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeC}\equiv\text{CH}$, valamint a (ciklopentadienil)-berillium-klorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeCl}$, és -bromid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeBr}$, szerkezetét is. A vizsgálatokat az Oslói Elektrondiffrakciós Csoportban végezték (a hivatkozásokat lásd az 52. táblázatban). A (ciklopentadienil)-berillium-klorid molekulageometriáját mikrohullámú spektroszkópiával is meghatározták [568].

A vizsgálatokban feltételezték, hogy a molekulák ciklopentadienilgyűrűiben a π -elektronsűrűség szimmetrikusan delokalizált, a molekulák C_{5v} szimmetriájúak, és a C_5H_5 -gyűrű síkbeli felépítésű. A (ciklopentadienil)-metil-berillium modelljében a metilcsoport C_{3v} szimmet-



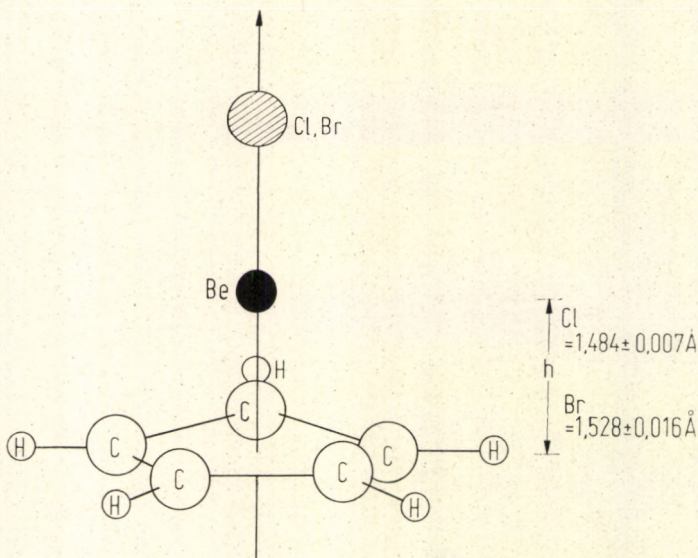
65a ábra. A $C_5H_5BeCH_3$ molekulamodellje [563]

riájú volt, és a hármas tengely egybeesett a molekula többi részének ötös szimmetriatengelyével. Feltételezték azt is, hogy a metil- és a ciklopentadienilcsoport egymáshoz képest történő forgását akadályozó energiáját kicsi. A szerkezeti paramétereket olyan C_s szimmetriájú modell alkalmazásával finomították, amelyben az egyik metil-hidrogén fedő állásban volt az egyik ciklopentadienil-hidrogénhez képest. A C_5H_5BeX -molekula, $X = Cl$ (vagy Br), CH_3 és $C\equiv CH$ modelljét a 65. ábra mutatja be. A fontosabb geometriai paraméterek az 52. táblázatban találhatók. Külön megemlítjük, hogy a C_5H_5BeCl szerkezetére kapott elektrondiffrakciós és mikrohullámú-spektroszkópiai adatok jól egyeznek egy-



65b ábra. A $C_5H_5BeC\equiv CH$ molekulamodellje [565]

mással, amit az 53. táblázat adatai illusztrálnak. A klór-atom és a szénatomok esetében a helyettesítési (r_s) koordinátákat is meghatározták, így a Cl- és C-atomot tartalmazó paraméterek különösen pontosak, és közel vannak az egyensúlyi értékhez.



65c ábra. A C_5H_5BeCl (és Br) molekulamodellje [565, 566]

Az 52. táblázatban összegyűjtött adatokból látható, hogy a berilliumatom és a ciklopentadienilgyűrű közötti távolság a vizsgált molekulákban nem különbözik lényegesen [a bisz(ciklopentadienil)-berilliumban a Be-atom és a közelebbi gyűrű közötti távolságot tekintve]. A tanulmányozott származékokban a ciklopentadienilgyűrűt azonos hosszúságú szén-szén kötés jellemzi. A $C_5H_5BeCH_3$ -ban a berilliumatom és a metilcsoport szénatomja közötti távolság ugyanakkora, mint a dime-til-berilliumban, $Be(CH_3)_2$, meghatározott $r(Be-C)$ kö-téshossz. Ugyanakkor a C_5H_5BeCl -ban $r(Be-Cl)$ jóval nagyobb a berillium-diklorid kötéshosszáénál. Hasonló irányú, de kisebb az eltérés a C_5H_5BeBr és $BeBr_2$ $r(Be-Br)$

53. táblázat

A ciklopentadienil-berillium-klorid szerkezeti paraméterei (Å)

	r_s^a	r_o^a	r_g^b
$r(\text{C—H})$	$1,09 \pm 0,03$	1,090	$1,097 \pm 0,004$
$r(\text{C—C})$	$1,424 \pm 0,003$	1,424	$1,424 \pm 0,001$
$r(\text{Be—Cl})$	$1,81 \pm 0,03$	1,839	$1,837 \pm 0,006$
$r(\text{Be-gyűrű})$	$1,52 \pm 0,03$	1,485	$1,484 \pm 0,007$
$r(\text{Cl...C})$	$3,546 \pm 0,005$	3,538	$3,535 \pm 0,005$

^a Mikrohullámú spektroszkópia, BJØRSETH, DREW, MARSTOKK és MØLLENDAL [568];

^b elektrondiffrakció, DREW és HAALAND [566].

értéke között. A szén-szén hármas kötés hossza a ciklopentadienil-berillium-acetilidben, $r_a = 1,231 \pm 0,010$ Å, nem különbözik lényegesen az acetilénben meghatározottól: $r_g = 1,212 \pm 0,002$ Å [564]. A berilliumszármazékok szerkezeti jellegzetességeit — köztük az említetteket is — DREW és HAALAND [563, 566] egyszerű hibridizációs elképzelésekkel értelmezte.

DREW és HAALAND szerint a hibridizációs modellel a bisz(ciklopentadienil)-berillium aszimmetrikus szerkezete is magyarázható. Ennek megfelelően az izoelektronos bisz(ciklopentadienil)-magnéziumban, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, is aszimmetrikus geometria megjelenésére számítottak [563]. A $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ elektrondiffrakciós vizsgálatának előzetes adatai szerint [569] azonban ebben a vegyületben a magnéziumatom mindkét gyűrűtől egyenlő távolságra ($2,009 \pm 0,003$ Å) helyezkedik el. A $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ molekulageometriájára vonatkozó további adatok az 54. és 55. táblázatban találhatók. A molekula „szendvics” szerkezetére egyébként COTTON és REYNOLDS már korábban következtetett [570] gőzfázisú infravörös spektroszkópai adatokból.

54. táblázat

Ciklopentadienilkomplexek fém-szén kötésére vonatkozó szerkezeti adatok* (Å)

Vegyület	$r(\text{M}-\text{C})$	$l(\text{M}-\text{C})$	$r_{\text{kov.}}^{\text{a}}$	$\Delta_{\text{kov.}}^{\text{b}}$	$r_{\text{ion}}^{\text{a}}$	$\Delta_{\text{ion}}^{\text{b}}$
Be(C ₅ H ₅) ₂	1,907 ± 0,007 2,256 ± 0,007	0,098 ± 0,004 0,115 ± 0,007	0,889	1,018	0,34	1,57
Mg(C ₅ H ₅) ₂	2,346 ± 0,005		1,364	0,982	0,78	1,57
In(C ₅ H ₅)	2,621 ± 0,005	0,077 ± 0,007	1,497	1,124	1,32	1,30
Tl(C ₅ H ₅)	2,705 ± 0,005		1,549	1,156	1,40	1,31
Ti(C ₅ H ₅) ₂ Cl ₂	2,38 ± 0,01		1,324	1,06	0,90	1,48
Ti(C ₅ H ₅) ₂ Br ₃	2,336 ± 0,01		1,324	1,012	0,90	1,44
Zr(C ₅ H ₅) ₂ Cl ₂	2,522 ± 0,005	0,11 ± 0,005	1,454	1,068		
Sn(C ₅ H ₅) ₂	2,706 ± 0,008	0,156 ± 0,027	1,399	1,307	1,12	1,59
Pb(C ₅ H ₅) ₂	2,778 ± 0,005	0,142 ± 0,013	1,538	1,240	1,20	1,58
Cr(C ₅ H ₅) ₂	2,165 ± 0,003		1,176	0,989	0,84	1,33
Mn(C ₅ H ₅) ₂	2,383 ± 0,003	0,135 ± 0,005	1,171	1,212	0,80	1,58
Fe(C ₅ H ₅) ₂	2,063 ± 0,003	0,062 ± 0,001	1,165	0,898	0,76	1,30
Ru(C ₅ H ₅) ₂	2,196 ± 0,003	0,060 ± 0,001	1,246	0,950		
Ni(C ₅ H ₅) ₂	2,196 ± 0,008	0,084 ± 0,006	1,154	1,042	0,72	1,48

* Hivatkozásokat l. a szövegben;

^a kovalens rádiuszok, illetve a kétértékű (In és Tl esetén egyértékű) fémionok rádiuszai [117] alapján;^b $\Delta_{\text{kov.}} = r(\text{M}-\text{C}) - r_{\text{kov.}}$; $\Delta_{\text{ion}} = r(\text{M}-\text{C}) - r_{\text{ion}}$.

55. táblázat

Ciklopentadienilkomplexek szén-szén kötésének
hossza és közepes rezgési amplitúdója*

	$r(\text{C}-\text{C})$ (Å)	$l(\text{C}-\text{C})$ (Å)
$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$1,425 \pm 0,002$	$0,052 \pm 0,001$
$\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$1,424 \pm 0,002$	
$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$	$1,422 \pm 0,002$	$0,049 \pm 0,002$
$\text{In}(\text{C}_5\text{H}_5)$	$1,427 \pm 0,007$	$0,040 \pm 0,009$
$\text{Tl}(\text{C}_5\text{H}_5)$	$1,43 \pm 0,02$	
$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	1,40	
$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Br}_3$	$1,41 \pm 0,02$	
$\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	$1,42 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,005$
$\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$1,431 \pm 0,009$	$0,044 \pm 0,019$
$\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$1,430 \pm 0,007$	$0,045 \pm 0,005$
$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$1,432 \pm 0,002$	
$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$1,429 \pm 0,005$	$0,052 \pm 0,002$
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$1,440 \pm 0,002$	$0,046 \pm 0,001$
$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$1,439 \pm 0,002$	$0,051 \pm 0,001$
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	$1,430 \pm 0,003$	$0,044 \pm 0,003$

* Hivatkozásokat l. a szövegben.

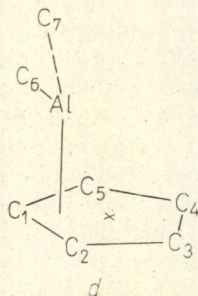
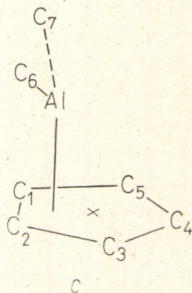
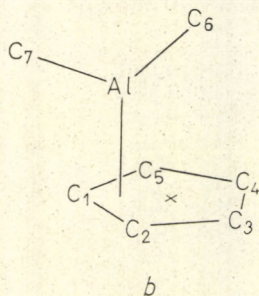
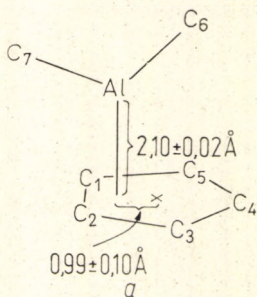
A (ciklopentadienil)-dimetil-alumínium, $(\text{CH}_3)_2\text{AlC}_5\text{H}_5$, elektrondiffrakciós vizsgálata nyomán DREW és HAA-
LAND megállapította [571, 572], hogy a molekula C_s
szimmetriájú és *polihapto*, vagyis aszimmetrikusan
 π -kötésű gyűrűt tartalmaz. A *monohapto* (σ -kötésű),
valamint a *pentahapto* (szimmetrikusan π -kötésű) C_5H_5 -
gyűrűt tartalmazó modellt teljes biztonsággal kizárták.
Az elektrondiffrakciós szerkezetanalízis során azonban
a kísérleti adatokkal mind a négy lehetséges *polihapto*
gyűrűs modellel egyformán jó egyezést értek el. Ezeket
a modelleket a 66. ábra mutatja be. CNDO/2 számítások
szerint [572] a molekula egyensúlyi konformációja a 66.
ábra (a) modelljének felel meg. Az erre a modellre az
elektrondiffrakciós adatokból nyert paraméterek:

az alumíniumatom és a gyűrű közötti távolság $2,10 \pm 0,02 \text{ \AA}$;

az alumíniumatom és a gyűrű szimmetriatengelye közötti távolság $0,99 \pm 0,10 \text{ \AA}$;

$r(\text{C}-\text{C})_{\text{C}_5\text{H}_5} = 1,422 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (átlagos kötéshossz a gyűrűben);

$r(\text{Al}-\text{C})_{\text{metil}} = 1,952 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

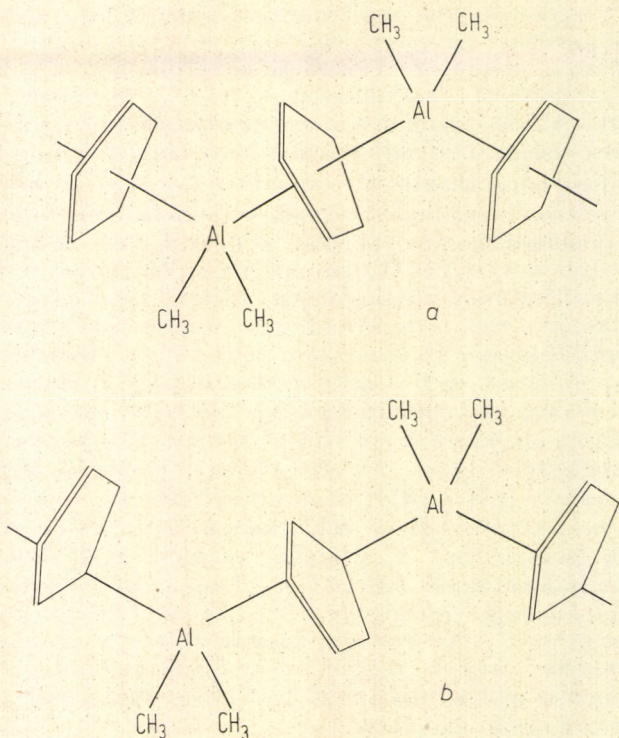


66. ábra. A (ciklopentadienil)-dimetil-alumínium, $(\text{CH}_3)_2\text{AlC}_5\text{H}_5$, polihapto-gyűrűs modelljei [572]

A szimmetrikus szerkezetű $C_5H_5BeCH_3$ esetében a C_5H_5 -gyűrűt olyan öt elektront donáló ligandumnak tekintik, amely így biztosítja a berilliumatom körüli elektronoktett kialakulását [563]. Hasonlóan, a $(CH_3)_2AlC_5H_5$ aszimmetrikus szerkezete DREW és HAALAND szerint [572] úgy értelmezhető, hogy a C_5H_5 -gyűrű csupán háromelektronos donorként szerepel az alumíniumatom elektronoktettjének kialakításában. Érdekes ugyanakkor, hogy a gyűrűbeli szén-szén kötés hossza jól egyezik a $C_5H_5BeCH_3$ -ban meghatározottal. A (ciklopentadienil)-dimetil-alumínium gőzfázisú vizsgálatával, valamint a trisz(ciklopentadienil)-indium kristályos röntgendiffrakciós vizsgálatával* [573] kapott eredmények alapján DREW és HAALAND módosította [572] HAALAND és WEIDLEIN spektroszkópiai adatokra támaszkodó korábbi elképzelését a szilárd $(CH_3)_2AlC_5H_5$ szerkezetére vonatkozóan [574]. Az idézett régebbi modell szerint a szilárd $(CH_3)_2AlC_5H_5$ -ben közelítőleg D_{5h} szimmetriájú, π -kötésű C_5H_5 -gyűrűk vannak [574], a 67/a ábrának megfelelően. Az újabban javasolt modellben az alumíniumatomok hidas C_5H_5 csoportokon keresztül kapcsolódnak egymáshoz a 67/b ábra vázlatos rajza szerint [572]. Az analógia alapján DREW és HAALAND feltételezi, hogy a trisz(ciklopentadienil)-indium szabad monomer molekulája a $(CH_3)_2AlC_5H_5$ gőzfázisú szerkezetéhez hasonló felépítésű.

A gőzfázisú (ciklopentadienil)-indium, InC_5H_5 , molekula geometriáját elektrondiffrakcióval [575], a (ciklopentadienil)-talliumét, TlC_5H_5 , pedig mikrohullámú spektroszkópiával [576] derítették fel. Mindkét molekula C_{5v} szimmetriájú félszendvics konfigurációjú, amelyet a 68.

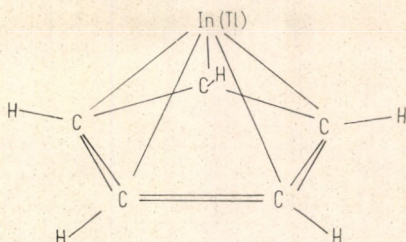
* A trisz(ciklopentadienil)-indium szilárd fázisban polimerizálódik. Mindegyik In-atom σ -kötéssel két terminális C_5H_5 -csoporthoz kapcsolódik, a többi In-atommal pedig két hidas C_5H_5 -csoport köti össze [573] (vö. 67/b ábra).



67. ábra. A szilárd (ciklopentadienil)-dimetil-alumínium feltételezett molekulaszerkezete, (a) [574], (b) [572]

ábra illusztrál. Az indium- és a talliumszármazékban a szén-szén kötést $1,426 \pm 0,007 \text{ \AA}$ (r_g) [575], illetve $1,43 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (r_0) [576] hosszúnak találták. A fém-szén kötések hosszát az 54. táblázat tartalmazza. Az elektron-diffrakciós adatok szerint az InC_5H_5 -molekulában a C—H kötések a ciklopentadienilgyűrű síkjából kihajol-

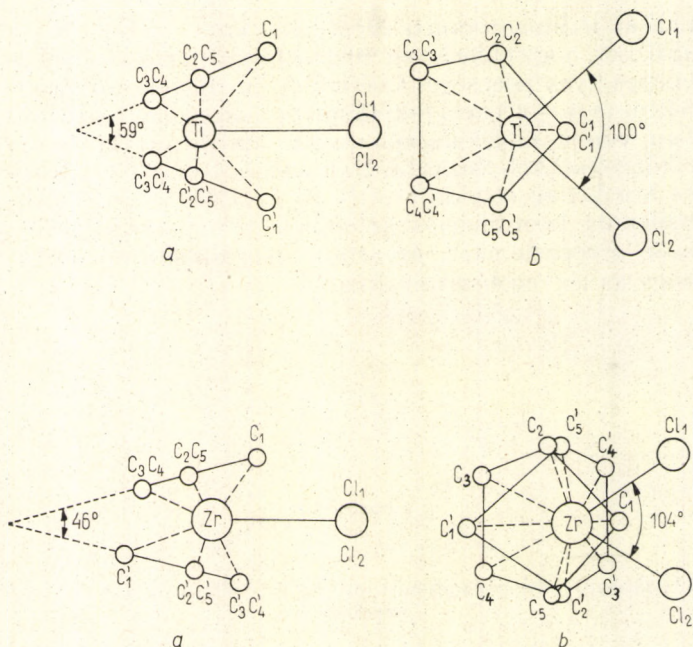
nak az indiumatommal ellentétes irányban. Ez volt az első eset, hogy ebbe a vegyületosztályba tartozó molekulákban ilyen jelenséget kísérletileg megfigyeltek.* Az effektus ($4,5 \pm 2^\circ$) nem feltétlenül valóságos, bár összhangban van a molekulageometriára kialakított különféle elképzelésekkel. SHIBATA, BARTELL és GAVIN részletesen és kritikailag áttekintette [575] az InC_5H_5 - és TlC_5H_5 -molekula koordinációs kötésének természetére vonatkozó elképzeléseket, és arra a megállapításra jutott, hogy az lényegében kovalens.



68. ábra. A (ciklopentadienil)-indium és -tallium „félszendvics” szerkezete

RONOVÁNAK és munkatársainak elektrondiffrakciós vizsgálata szerint a *bisz(ciklopentadienil)-titán-diklorid*-, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$, [577, 578] és a *bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid*-molekulában, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$, [579, 580] a két C_5H_5 -gyűrű nem párhuzamos egymással. A titánszármazékban a két gyűrű fedő, a cirkóniumszármazékban pedig nyitott állású. Az ennek megfelelő két molekulamodellt a 69. ábra mutatja be. Az 54. és 55. táblázatban, valamint a 69. ábrán közölt adatokon kívül a $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ -

* A berilliumszármazékoknál például hasonló szerkezeti torzulást sokkal nehezebb észlelni, mivel a Be-atom (kis rendszáma miatt) gyenge elektronszóró.

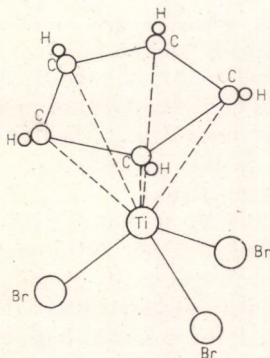


69. ábra. A $(C_5H_5)_2TiCl_2$ [578] és $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ [580] molekula-konfigurációja; (a) vetület a C_5H_5 gyűrűkre merőleges síkban; (b) vetület a klóratomokon és a fématomon keresztül fektetett síkban

ban még a Ti—Cl kötés hosszát határozták meg: $2,24 \pm \pm 0,01$ Å. A Ti—Cl kötés ebben a molekulában jóval hosszabb, mint a titán-tetrakloridban, ahol $r_g(Ti-Cl) = 2,170 \pm 0,002$ Å [581]. A $(C_5H_5)_2TiCl_2$ molekula-geometriáját kristályos fázisban is meghatározták röntgendiffrakcióval [582]. A kristályban a molekulakonfiguráció hasonló a szabad molekulához. A két vizsgálat eredményei között a legfontosabb eltérések a követ-

kezők: 1. a gyűrűk relatív orientációját gőzfázisban fedő állásúnak, míg a kristályban nyitott állásúnak találták; 2. a szabad molekula két C_5H_5 -gyűrűjének síkja által bezárt szög 59° , szemben a kristályban talált 51° -kal; 3. a kristályban a gőzfázisban talált $r(Ti-Cl)$ kötéstávolságnál $0,12 \text{ \AA}$ -mel nagyobbat határoztak meg. Az [577] és [578] dolgozatban a rezgési amplitúdókról nem történik említés. A $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ -ban $r(Zr-Cl) = 2,309 \pm 0,005 \text{ \AA}$ és $l(Zr-Cl) = 0,13 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Összehasonlításként megemlítjük, hogy $ZrCl_4$ -ban $r(Zr-Cl) = 2,32 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [583].

A (ciklopentadienil)-titán-tribromid, $C_5H_5TiBr_3$, elektromos diffrakciós vizsgálatával [584] meghatározott $r(Ti-C)$ kötés hosszát az 54. táblázat tartalmazza. A molekula ún. „zongora-szék” alakú, amit a 70. ábra illusztrál. A $TiBr_3$ -csoportban $r(Ti-Br) = 2,310 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $\angle Br-Ti-Br$ pedig $100,2$ és $102,3^\circ$ között van. Az eredmények összhangban vannak a $C_5H_5TiCl_3$ kristályos röntgendiffrakciós vizsgálatában meghatározott szerkezettel [585]. A $C_5H_5TiBr_3$ $Ti-Br$ kötésének hossza jól egyezik a $TiBr_4$ -ban találttal ($2,31 \pm 0,02 \text{ \AA}$ [586]).



70. ábra. A $C_5H_5TiBr_3$ -molekula felépítése [584]

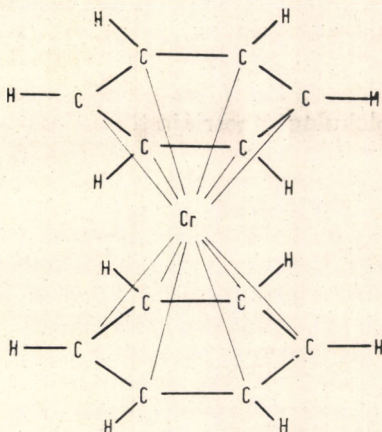
A *bisz(ciklopentadienil)-ón*, $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, és a *bisz(ciklopentadienil)-ólom*, $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, gőzfázisú molekulageometriáját ALMENNINGEN, HAALAND és MOTZFELDT elektron-diffrakciós vizsgálata [587] nyomán ismerjük. A fém-szén és szén-szén kötésekre vonatkozó geometriai paramétereket az 54. és 55. táblázat tartalmazza. A molekulákban a két ciklopentadienilgyűrű nem párhuzamos, az ólomszármazékban $45 \pm 15^\circ$, az ónszármazékban pedig 55° körüli szöget zárnak be egymással. A gyűrűk relatív orientációját nem sikerült meghatározni. Feltételezik a szabad vagy legfeljebb kismértékben gátolt forgást. Az ónvegyület vizsgálata jóval gyengébb kísérleti anyagon alapult, mint az ólomvegyületé, ezért a meghatározott paraméterek is bizonytalanabbak.

A *bisz(ciklopentadienil)-króm*, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, elektron-diffrakciós vizsgálatának előzetes adatai szerint [588] a két gyűrű párhuzamos, és közöttük szimmetrikusan helyezkedik el a krómatom. A krómatom-gyűrű távolság $1,790 \pm 0,003 \text{ \AA}$, a kötéstávolságok előzetes értékeit az 54. és 55. táblázat tartalmazza.

Ezen a helyen foglalkozunk a *bisz(benzol)-króm*, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, szerkezetével is. Ez az egyetlen olyan aril-komplex, amelynek gőzfázisbeli molekulageometriáját felderítették. HAALAND elektrondiffrakciós vizsgálatának [589] legfőbb célja annak megállapítása volt, hogy a komplex molekula C_6H_6 liganduma megtartja-e a benzolmolekula D_{6h} szimmetriáját. A szilárd fázisra vonatkozó adatok közül mind a spektroszkópiai [590, 591], mind pedig a röntgendiffrakciós [592, 593] eredmények ellentmondásosak voltak. Az elektrondiffrakciós radiális eloszlást D_{6h} modellel lehetett értelmezni. A molekula modelljét a 71. ábra mutatja be. Megállapították, hogy a szén-szén kötéshez ugyanakkora közepes rezgési amplitúdó tartozik, mint a benzolban. Ez pedig fontos bizonyíték arra vonatkozóan, hogy a $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -molekulában is csak egyféle C—C kötés van. Az $r_g(\text{C—C}) =$

$= 1,424 \pm 0,002 \text{ \AA}$ kötéstávolság egyébként nagyobb, mint a benzolban ($r_g = 1,399 \text{ \AA}$) [594]. A króm-szén kötés hossza $2,152 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (r_g -érték).

A $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -molekula D_{6h} szimmetriájára újabban gőzfázisú infravörös spektroszkópiai vizsgálat [595] szolgáltatott közvetlen bizonyítékot. A Raman-spektrum



71. ábra. A $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -molekula D_{6h} szimmetriájú modellje

adatait [596] is felhasználó normálkoordináta-analízis nyomán kapott közepes rezgési amplitúdók [597] alátámasztották az elektrondiffrakciós vizsgálat [589] megállapításait arra vonatkozóan, hogy a C_6H_6 ligandum szimmetriája a komplexben a szabad benzolmolekuláéval azonos. Ezzel az eredménnyel a további, teljesebb normálkoordináta-analízisek [598, 599] is összhangban vannak.

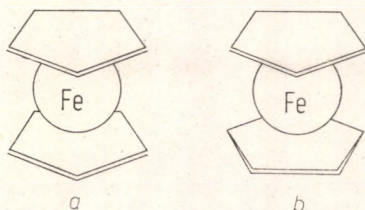
A *bisz(ciklopentadienil)-mangán-molekulában*, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, ALMENNINGEN, HAALAND és MOTZFELDT a

párhuzamosan elhelyezkedő C_5H_5 -gyűrűk szabad forgását állapította meg [600]. Részletesen tanulmányozták, hogy milyen hatással van a rezgések anharmonicitásának figyelembevétele a geometriai paraméterek meghatározására. Azt találták, hogy — legalábbis az adott kísérletet figyelembe véve — a csak harmonikus rezgéseknek megfelelő valószínűségi eloszlásfüggvény alkalmazása csupán a kísérleti hibahatáron belüli hibát okoz. A vizsgálat néhány eredményét az 54. és 55. táblázat tünteti fel.

A *bisz(ciklopentadienil)-vas*, más néven *ferrocén*, $Fe(C_5H_5)_2$, molekulageometriája több elektrondiffrakciós vizsgálatnak is tárgya volt [601—605]. A legteljesebb HAALAND és NILSSON munkája [605], amely részben BOHN és HAALAND kísérleti anyagát [603] használta fel, kiküszöbölve az utóbbiban megállapított 0,7 %-os skála-hibát [605]. HAALAND és NILSSON részletesen tanulmányozta a ferrocénmolekula belső forgását, és meghatározta a forgási potenciálgátat [604, 605].

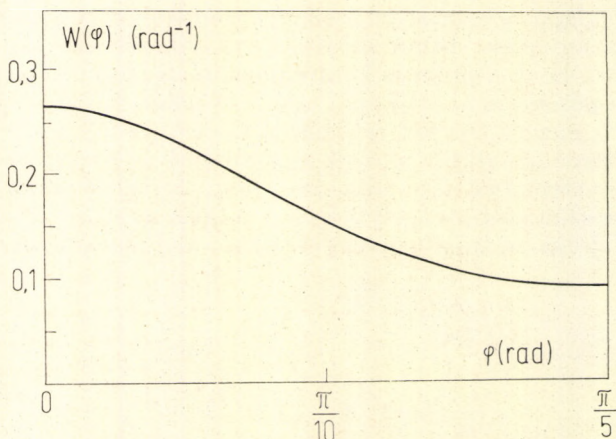
A *bisz(ciklopentadienil)-vas* volt az itt tárgyalt vegyületosztály első előállított képviselője [606, 607]. Újszerű molekulaszervezetét már az előállítást követő hónapokban FISCHER és PHAB [608], valamint WILKINSON, ROSENBLUM, WHITING és WOODWARD [609] helyesen megállapította, elsősorban spektroszkópai adatok alapján. A molekula két szabályos, párhuzamos C_5H_5 -gyűrűjének ötös szimmetriatengelye egybeesik. A két gyűrű egymáshoz viszonyított orientációja szerint a molekula *prizmás* (fedő állású) vagy *antiprizmás* (nyitott állású) lehet, amint azt a 72. ábra mutatja. Az előbbi szerint D_{5h} , az utóbbi szerint pedig D_{5d} a molekula szimmetriája. A kétféle konformáció között spektroszkópai adatok alapján [610, 611] nem lehetett dönten. A kristályos fázisban levő molekulák konformációjának megállapítását a kristályok rendezetlensége nehezíti. A két korai elektrondiffrakciós vizsgálat szerint [601, 602] a

$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -molekulában a ciklopentadienilgyűrűk szabadon forognak. BOHN és HAALAND viszont azt találta [603], hogy a prizmás konformáció a stabilisabb forma, és a potenciálgát $1,1 \text{ kcal} \cdot \text{mól}^{-1}$. A potenciálgát pontosabb meghatározása céljából HAALAND és NILSSON az elektrondiffrakciós adatok analízisében az elektronszórési intenzitást úgy adta meg, hogy az tartalmazza az ötös szimmetriatengely körüli φ forgási szög $W(\varphi)$ valószínűségi sűrűségfüggvényét. $W(\varphi)$ definíciója szerint



72. ábra. Az $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (a) prizmás és (b) antiprizmás molekulamodellje

$W(\varphi)d\varphi$ annak a valószínűsége, hogy a forgási szög φ és $\varphi + d\varphi$ között található. A számításokban kielégítőnek bizonyult a klasszikus $W(\varphi) = N \exp [-V(\varphi)/kT]$ kifejezés alkalmazása, ahol esetünkben a potenciális energia $V(\varphi) = (V_0/2) (1 - \cos 5\varphi)$, és V_0 a potenciálgát magassága. A molekuláris intenzitásadatokon alapuló legkisebb négyzetes finomítás eredményeként $V_0 = 0,9 \pm 0,3 \text{ kcal} \cdot \text{mól}^{-1}$ adódott. A molekula egyensúlyi konformációja a prizmás modellnek felel meg. A számítások eredményeként kapott tipikus $W(\varphi)$ függvényt a 73. ábra mutatja be. Néhány szerkezeti paraméter az 54. és 55. táblázatban található. A ciklopentadienilgyűrű szerkezetére vonatkozóan megállapították, hogy a C—H kötések a gyűrű síkjából mintegy 5° -kal a fématom felé hajolnak.



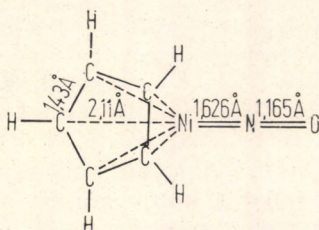
73. ábra. A ferrocén ötös szimmetriatengelye körüli φ forgási szögre kapott [605] jellegzetes $W(\varphi)$ valószínűségi sűrűségfüggvény

$\varphi = 0$, prizmás konformáció; $\varphi = \pi/5$ rad, antiprizmás konformáció

A *bisz(ciklopentadienil)-ruténium*, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, vizsgálata a ferrocénnel párhuzamosan történt [605] (vö. 54. és 55. táblázat). A kísérleti adatokat legjobban a prizmás modellel reprodukálták. Sikertelen volt viszont a potenciálgát meghatározására tett kísérlet, feltehetően a kísérleti adatok kevésbé jó minősége miatt [605].

A *bisz(ciklopentadienil)-nikkel*, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, molekulaszerkezetét RONOVA, BOCHVAR, CHISTJAKOV, STRUCHKOV és ALEKSEEV [612, 613], valamint HEDBERG és HEDBERG [614] derítette fel elektrondiffrakcióval. A két munka eredményei elsősorban a molekulaméretben térnek el egymástól. HEDBERG és HEDBERG részletesen és meggyőzően indokolja, hogy miért tekinti a saját adatait pontosabbnak. A molekulaméreték különbözőségén kívül a két dolgozat megállapításai között még a követ-

kező lényeges eltérések vannak. RONOVA és munkatársai szerint a $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -molekula konformációja fedő állású, és a C—H kötések 5° -kal hajolnak el a ciklopentadienil-gyűrű síkjából a fématom felé. HEDBERG és HEDBERG szerint a C_5H_5 -gyűrűk szabadon forognak, és a C—H kötések elhajlása a gyűrű síkjából nem tekinthető szignifikánsnak. A szerkezetanalízis szempontjából oly fontos rezgési amplitúdókról az egyik munka említést sem tesz [612, 613], míg a másik részletesen tárgyalja azokat [614]. A bisz(ciklopentadienil)-nikkel fontosabb szerkezeti paramétereit [614] az 54. és 55. táblázatban gyűjtöttük össze. A (ciklopentadienil)-nitrozil-nikkel, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiNO}$, mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott kötéshosszait pedig az alábbi szerkezeti képleten tüntettük fel [615]:



A ciklopentadienilkomplexekről általában megállapíthatjuk, hogy bennük a C_5H_5 -gyűrű C_5 szimmetriájú. Még a (ciklopentadienil)-dimetil-alumínium-molekula *polihapto* kötésrendszerű gyűrűjében is a többi komplexben meghatározottal egyező értéket kaptak az átlagos szén-szén kötéshosszra. Ez a gyűrű szimmetrikus, illetve kevésbé torzult felépítésére utal. Az $r(\text{C}-\text{C})$ kötéstávolság az 55. táblázat adatai szerint alig változik a különböző vegyületekben. Némi tendencia figyelhető csupán meg, amely szerint például az erősebb komplex kötésű $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ben a szén-szén kötés $0,01 \text{ \AA}$ -mel

hosszabb, mint a gyengébb kötésű nikkelszármazékban. Hasonló jelenség, hogy a dibenzol-króom C—C kötése valamivel hosszabb a szabad benzolmolekula kötésénél.

A komplex kötés erősségének jellemzése szempontjából a legfontosabb paraméter a fém-szén kötés hossza. Ezeket a közepes rezgési amplitúdókkal együtt az 54. táblázatban gyűjtöttük össze. Ez a táblázat a megfelelő különbségekkel együtt feltünteti még a fématom kovalens rádiuszát és az (egyszeresen vagy kétszeresen) pozitív töltésű fémion kristályos rádiuszát is.

A rövid szén-fém kötés, mint például a ferrocén és rutenocén esetében, kis rezgési amplitúdóval együtt jelenik meg, s mindez arra utal, hogy a ciklopentadienil ligandumok erősen kapcsolódnak a fématomhoz. A nikkelocénben a fém-szén kötés mintegy 0,14 Å-mel hosszabb, mint a ferrocénben, míg a nikkell és a vas kovalens rádiusza majdnem azonos (vö. 54. táblázat). Ugyanakkor a Ni—C kötéshez tartozó közepes rezgési amplitúdó jóval nagyobb $l(\text{Fe—C})$ értékénél. Mindehhez járul még, hogy a $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ben a C—C kötés valamivel rövidebb, mint a $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ben, és kisebb a C—H kötések elhajlása a ciklopentadienilgyűrű síkjából. A gyűrűn belül tehát a kötés erősebb, a gyűrűk és a fématom között pedig gyengébb a nikkelvegyületben, mint a ferrocénben. A nikkelocénnek a ferrocénnél lazább szerkezetét a nem kötésben levő atomokat magukba foglaló atompárok nagyobb közepes rezgési amplitúdói is jelzik. Ez mind az elektrondiffrakcióval meghatározott, mind pedig a spektroszkópiail adatokból számított (az 56. táblázatban bemutatott) l -értékekről elmondható. Az atomok számozását a 74. ábra mutatja be.

Hasonló jellegű, de sokkal kifejezettebb az eltérés a $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ és $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ között. Míg a Mn kovalens rádiusza a vaséval azonosnak tekinthető, addig a Fe—C és a Mn—C kötés hossza között az eltérés 0,32 Å.

56. táblázat

A $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ és a $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ spektroszkópiai adatokból számított (SP) és elektrondiffrakcióval meghatározott (ED) közepes rezgési amplitúdói ($\text{\AA}$)*

	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$		
	r ($\text{\AA}$)	$l(\text{SP})$ [616]	$l(\text{ED})$ [605]
M—C	2,06	0,083	$0,062 \pm 0,001$
C—C	1,43	0,047	$0,046 \pm 0,001$
C—H	1,12	0,077	$0,092 \pm 0,006$
M...H	2,86	0,124	$0,124 \pm 0,009$
C1...C3	2,31	0,064	$0,054 \pm 0,002$
C1...H2	2,27	0,100	$0,145 \pm 0,015$
C1...H3	3,39	0,098	$0,158 \pm 0,017$
C1...C6	3,32	0,159	$0,101 \pm 0,008$
C1...C7	3,61	0,135	$0,193 \pm 0,019$
C1...C8	4,04	0,092	$0,117 \pm 0,020$
	$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$		
	r ($\text{\AA}$)	$l(\text{SP})$ [617]	$l(\text{ED})$ [614]
M—C	2,20	0,110	$0,084 \pm 0,006$
C—C	1,43	0,047	$0,044 \pm 0,003$
C—H	1,08	0,079	$0,079 \pm 0,023$
M...H	2,94	0,146	$0,147 \pm 0,035$
C1...C3	2,31	0,064	$0,054 \pm 0,006$
C1...H2	2,24	0,100	(0,090)
C1...H3	3,36	0,098	(0,100)
C1...C6		0,212	(0,200)
C1...C7		0,177	(0,180)
C1...C8		0,119	(0,160)

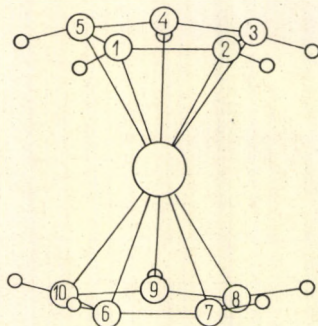
* Az atomok számozását a 74. ábra mutatja.

Továbbá, a mangán-szén kötés közepes rezgési amplitúdója több, mint kétszerese $l(\text{Fe}-\text{C})$ értékének. A mangánszármazék laza kötésviszonyait szintén jól jellemzik a különböző gyűrűhöz tartozó szénatomokból álló atompárok igen nagy közepes rezgési amplitúdói [600]:

$$l(\text{C1} \dots \text{C6}) = 0,259 \pm 0,112 \text{ \AA}$$

$$l(\text{C1} \dots \text{C7}) = 0,356 \pm 0,066 \text{ \AA}$$

$$l(\text{C1} \dots \text{C8}) = 0,231 \pm 0,046 \text{ \AA}$$



74. ábra. Az $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ szendvics molekula atomjainak számozása

Hasonlóan laza a komplex kapcsolat a bisz(ciklopentadienil)-ónban és -ólomban is, amint azt az $r(\text{M}-\text{C})$ kötéstávolság, a kovalens rádiusz nagy eltérése és $l(\text{M}-\text{C})$ nagy értéke mutatja.

HAALAND a $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -at, $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ot és $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -ot az ún. „erősen kötött komplexek”, a $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -t, $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -t, $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -t és $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ot a „gyengén kötött komplexek” közé sorolja [618], hangsúlyozva, hogy ez nem jelent utalást arra vonatkozóan, hogy az egyik esetben a kötés ionos, a másik esetben pedig kovalens lenne. HAALAND a vegyületeket tisztán a geometriai paraméterek alapján osztályozta. Az újabb vizsgálatok

eredményeit felhasználva, a beosztást kiegészíthetjük: az „erősek” közé sorolva a $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ot és $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ot, a „gyengék” közé pedig a $\text{C}_5\text{H}_5\text{BeX}$ -vegyületeket ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{C}\equiv\text{CH}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{BH}_4$), az InC_5H_5 -ot, TlC_5H_5 -ot, a titán- és cirkóniumszármazékokat, valamint a $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -t is. A szélső esetekben szembevetendő a korreláció a különböző fizikai-kémiai tulajdonságok alapján megállapított kötésbeli eltérésekkel [619, 620]. A bisz-(ciklopentadienil)-mangánt például ionos komplexnek, a ferrocént vagy a rutenocént pedig kovalens komplexnek tartják. A $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ban a fématom d-pályáinak jelentős szerepük van a π -kötés kialakításában, míg az ionos és kovalens típus között átmenetinek tartott ólom-, ón- és berilliumszármazékban a d-pályák részvételét a kötésben nem tartják lehetségesnek. Ez utóbbi vegyületekre, az ionosoktól való megkülönböztetés céljából, FRITZ a „centrálisan σ -kötésű” elnevezést javasolta [621]. A vegyületeknek geometriai paraméterek alapján történő megkülönböztetése sokszor hasznos útmutatást ad a kötés természetének megismerésében, hiszen például a ferrocén esetében a korreláció nyilvánvaló. A $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gyengébb komplex kapcsolata viszont még nem a kötés jellegének alapvető megváltozásából ered, hanem feltehetően abból, hogy a $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 18 elektronjához (5–5 a gyűrűktől és 8 a vasatomtól) képest pluszként jelentkező elektronpár lazító pályára kerül, aminek megfelelően a kötés gyengül.

Az ugyancsak az 54. táblázatban feltüntetett ionrádiuszok és eltérésük az $r(\text{M}-\text{C})$ kötéstávolságtól szintén segítik a korreláció keresését a kötésviszonyok és a molekulageometria között. Feltűnő például az $r(\text{M}-\text{C}) - r_{\text{ion}}$ különbség értékének állandósága a $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ és $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ vegyület-sorban. A berilliumvegyület esetében a berilliumatom és a hozzá közelebb eső gyűrű szénatomjai közötti távolságra vonatkozó adatot vettük figyelembe. HAA-

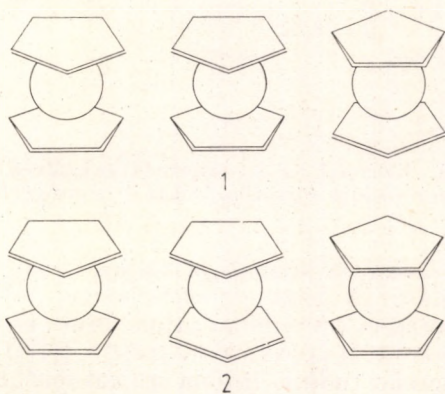
LAND hívta fel a figyelmet arra, hogy ha mindkét gyűrű ilyen közel ($1,47 \text{ \AA}$) lenne a Be-atomhoz, akkor ez az aromás rendszerek $3,4 \text{ \AA}$ -ös [117] van der Waals-„rádiuszánál” (pontosabban vastagságánál) kisebb, $2,94 \text{ \AA}$ -ös, gyűrű-gyűrű távolságot jelentene. A $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ban talált $3,375 \pm 0,010 \text{ \AA}$ gyűrű-gyűrű távolság jelzi, hogy lényegében a van der Waals-rádiusznak megfelelő geometria valósul meg. A ciklopentadienilgyűrű és a berilliumatom közötti kötés energiája $1,47 \text{ \AA}$ körüli Be-gyűrű távolságnál a legkisebb, amit nemcsak a $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ $r(\text{Be}-\text{C})$ értéke jelez, hanem a berillium-félszendvics molekulákban talált $r(\text{Be}-\text{C})$ értékek is (vö. 52. táblázat). Ennek megfelelően a második C_5H_5 -gyűrű jelenléte esetén legalább az egyik Be—C kötés hosszabb lesz, mint azt csupán a Be-gyűrű kapcsolatot figyelembe véve várhatnánk. A két ciklopentadienilgyűrű van der Waals-„rádiuszának” összege ugyanis lényegesen (kb. $0,5 \text{ \AA}$ -mel) nagyobb a minimális kötési energiának megfelelő $1,47 \text{ \AA}$ -ös Be-gyűrű távolság kétszeresénél. Lényegében tehát a $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -molekula geometriájának kialakulásában a berilliumatom kis mérete miatt a gyűrűk π -pályáin levő elektronok gyűrűk közötti taszító hatásának van döntő szerepe. A kisméretű atom bizonyos fokig szabadon mozog a két gyűrű közötti üregben. Ha viszont a fématom nagy, akkor a molekula-geometriát (a gyűrű-gyűrű távolságot) a fématom ionrádiusza határozza meg, mint például a $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ esetében, valamint feltehetően minden olyan esetben, amikor az $r(\text{M}-\text{C})-r_{\text{ion}}$ különbség az előbbiekhöz hasonlóan $1,57-1,58 \text{ \AA}$ körüli érték (vö. 54. táblázat). A $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -molekula nemszimmetrikus geometriája a különböző feltételezésekkel végzett molekulapálya-számítások szerint is energetikailag kedvezőbb, mint a szimmetrikus felépítés [622, 623].

Érdekes összehasonlítani a tárgyalta, szimmetrikusan π -kötésű komplexek két ciklopentadienil- (illetve C_6H_6 -)

gyűrűjének relatív orientációjára vonatkozó adatokat.

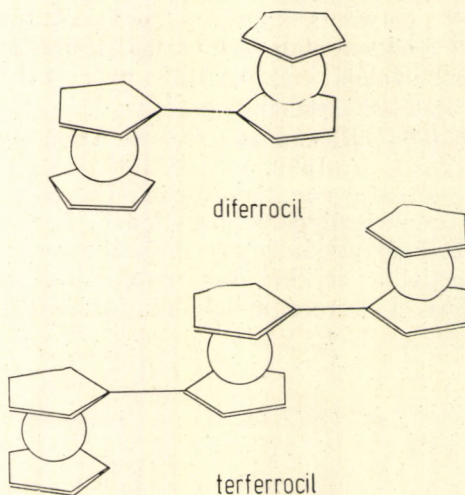
Az egyéb ligandumokat is tartalmazó titán- és cirkóniumszármazék, valamint a $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ és $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ kivételével a gyűrűk síkja párhuzamos.

A fématom minden komplexben — párhuzamos és egymással szöget bezáró gyűrűk esetében is — a gyűrűk szimmetriatengelyén található. Az „erősen kötött komplexek”-ben a ciklopentadienilgyűrűk fedő állású (*prizmás*) konformációját állapították meg [618]. Ez a $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ esetében összhangban van a kristályos fázisú szerkezettel [624]. Hasonlóan egyeznek a gőzfázisú [589] és a kristályos fázisú [592, 593] eredmények a $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ prizmás felépítésére vonatkozóan is. Mint már említettük, a ferrocénkristályok rendezetlenek. A röntgen- és neutrondiffrakciós eredmények a 75. ábrán bemutatott mindkét modellkeverékkel összeegyeztethetők. Kristályos fázisban a ferrocénmolekulák konformációjának



75. ábra. A ferrocén kristályos molekulaszerkezetére vonatkozó adatokkal összhangban levő kétféle modellkeverék ([605] nyomán)

kialakulásában valószínűleg jelentős szerepük van az intermolekuláris erőknek. Erre utal a diferrocil [625, 626] és terferrocil [627] 76. ábrának megfelelő kristályos molekulakonformációja is. A diferrocilban a ferrocil-egységek a prizmás és antiprizmás konformáció közötti átmeneti szerkezetűek, a terferrocilban pedig az első



76. ábra. A diferrocil és a terferrocil kristályos molekulakonformációja (hivatkozásokat l. a szövegben)

és harmadik egység prizmás, a középső pedig antiprizmás felépítésű. A ferrocénmolekuláknak sokáig antiprizmás szerkezetet tulajdonítottak. BOHN és HAALAND [603], valamint HAALAND és NILSSON [605] munkája nyomán ma már tudjuk, hogy a szabad $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -molekula prizmás konformációjú. Itt érdemes megjegyezni, hogy a ferrocén szerkezetét először leíró WILKINSON, ROSENBLUM, WHITING és WOODWARD az antiprizmás

szerkezet részletes tárgyalása mellett hangsúlyozta, hogy nincs ok a prizmás konformáció kizárására sem [609].

A bisz(ciklopentadienil)-mangán-molekulában a két gyűrű az elektrondiffrakciós adatok szerint szabadon forog [600], a $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ban pedig az antiprizmás szerkezet jelenlétét állapították meg [22, 23]. A $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ban a két gyűrű 4,10 Å távolságra helyezkedik el egymástól, tehát a gyűrűk van der Waals-taszítása már jelentéktelen. Ezzel szemben a $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -ban éppen a gyűrűk kölcsönhatása lehet meghatározó a konformáció kialakulásában. Feltételezhető az is, hogy az „erősen kötött komplexek”-ben a prizmás konformáció megvalósulása és a ligandum-fém-ligandum kötésrendszer között szoros összefüggés van [618].

A komplex kötés kialakulásának jelentős molekula-mechanikai következményei lehetnek. Ennek megfelelően a komplexek és az őket felépítő szabad molekulák intramolekuláris mozgását tanulmányozva remélhetjük, hogy a komplexképződés mechanizmusára vonatkozó információhoz juthatunk. Az első vizsgálatok eredményeit CYVIN és munkatársai közölték a közelmúltban; modellként a ferrocént [628], a bisz(benzol)-krómot [629], a benzol-trikarbonil-krómot [630] és analóg rendszereket [631, 632] alkalmaztak.

IRODALOM

1. BECK M.: Komplex egyensúlyok kémiája. Akadémiai Kiadó, Budapest 1965;
BECK M.: Újabb eredmények a komplex egyensúlyok vizsgálatában. A kémia újabb eredményei. (szerk.: CSÁKVÁRI B.) 9. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
2. LAKATOS B.: Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér- és ligandumtér-elméletébe. Akadémiai Kiadó, Budapest 1965.
3. BOR GY.: A fém-karbonilok és származékaik kémiája. Akadémiai Kiadó, Budapest 1966.

4. BURGER K.: Modern koordinációs kémiai vizsgáló módszerek. Akadémiai Kiadó, Budapest 1967.
5. SZABÓ Z.—BURGER K.—KÖRÖS E.: A Lewis-féle sav-bázis-reakciók Pearson-féle értelmezéséről; SZARVAS P.: Újabb eredmények a szervetlen polisavak kémiájában.
A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI B.) 1. Akadémiai Kiadó, Budapest 1970.
6. CSÁSZÁR J.—BÁN M.: Optikai színekép, ligandumterelmélet, komplex szerkezet. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
7. BURGER K.: A Mössbauer-spektroszkópia alkalmazása a komplex kémiában. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI B.) 9. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
8. SZABÓ Z.: A modern szervetlen kémia eredményei. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI B.) 1. Akadémiai Kiadó, Budapest 1970.
9. Conference on Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural Information. Dartmouth College, June 24—29, 1973. Abstracts. National Research Council, National Academy of Science, Washington, D. C. 1973.
10. COTTON, F. A.—WILKINSON, G.: Advanced Inorganic Chemistry. Interscience, New York 1966 (második kiadás); 1972 (harmadik kiadás).
11. Берсукер, И. Б.: Строение и свойства координационных соединений. Химия, Ленинград 1971.
12. MULLIKEN, R. S.—PERSON, W. B.: Molecular Complexes. A Lecture and Reprint Volume. Wiley-Interscience, New York 1969.
13. DOWNS, A. J.: Unusual Coordination Numbers. New Pathways in Inorganic Chemistry (szerk.: EBSWORTH, E. A. W.—MADDOCK, A. G.—SHARPE, A. G.). University Press, Cambridge 1968.
14. FINCH, A.—HYAMAS, I.—STEELE, D.: Spectrochim. Acta **21**, 1423 (1965).
15. GAYLES, J. N.—SELF, J.: J. Chem. Phys. **40**, 3530 (1964).
16. NIMON, L. A.—SESHADRI, K. S.—TAYLOR, R. C.—WHITE, D.: J. Chem. Phys. **53**, 2416 (1970).
17. TREFONAS, L.—LIPSCOMB, W. N.: J. Chem. Phys. **28**, 54 (1958).
18. RYAN, R. R.—HEDBERG, K.: J. Chem. Phys. **50**, 4986 (1969).
19. DURIG, J. R.—SAUNDERS, J. E.—ODOM, J. D.: J. Chem. Phys. **54**, 5285 (1971).

20. ATOJI, M.—WHEATLEY, P. J.—LIPSCOMB, W. N.: J. Chem. Phys. **23**, 1176 (1955); **27**, 196 (1957).
21. ODOM, J. D.—SAUNDERS, J. E.—DURIG, J. R.: J. Chem. Phys. **56**, 1643 (1972).
22. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—HAALAND, A.: J. Chem. Phys. **40**, 3434 (1964).
23. HAALAND, A.: Acta Chem. Scand. **22**, 3030 (1968).
24. WONG, C-H.—LEE, T-Y.—CHAO, K-J.—LEE, S.: Acta Cryst. **B28**, 1662 (1972).
25. DREW, D. A.—HAALAND, A.: Acta Cryst. **B28**, 3671 (1972).
26. JONES, M. E.—HEDBERG, K.—SCHOMAKER, V.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 4116 (1953);
HEDBERG, K.—JONES, M. E.—SCHOMAKER, V.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 3538 (1951); Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. **38**, 679 (1952).
27. NORDMAN, C. E.—LIPSCOMB, W. N.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 4116 (1953); J. Chem. Phys. **21**, 1856 (1953).
28. ADRIAN, H. W. W.—FEIL, D.: Acta Cryst. **A25**, 438 (1969).
29. SMITH, H. W.—LIPSCOMB, W. N.: J. Chem. Phys. **43**, 1060 (1965).
30. JONES, D. S.—LIPSCOMB, W. N.: J. Chem. Phys. **51**, 3133 (1969).
31. HARGITTAI I.: Az elektrondiffrakciós atomtávolság. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI B.) 21. Akadémiai Kiadó, Budapest 1974.
32. BARTELL, L. S.: Electron Diffraction by Gases. Physical Methods in Organic Chemistry (szerk.: WEISSBERGER, A.—ROSSITER, B. W.). Interscience, New York 1972.
33. KARLE, J.: Electron Diffraction. Determination of Organic Structures by Physical Methods Vol. 5. Academic Press, New York 1973.
34. KUCHITSU, K.: Gas Electron Diffraction. MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series One, Vol. 2, Molecular Structure and Properties (szerk.: ALLEN, G.). Medical and Technical Publ. Co., Oxford 1972.
35. BAUER, S. H.: Diffraction of Electrons by Gases. Physical Chemistry (szerk.: HENDERSON, D.), Vol. 4. Academic Press, New York 1970.
36. WILSON, E. B., JR.—LIDE, D. R., JR.: Microwave Spectroscopy. Determination of Organic Structures by Physical Methods (szerk.: BRAUDE, E. A.—NACHOD, F. C.). Academic Press, New York 1955.
37. SUGDEN, T. M.—KENNEY, C. N.: Microwave Spectroscopy of Gases. Van Nostrand, London 1965.

38. WOLLRAB, J. E.: Rotational Spectra and Molecular Structure. Academic Press, New York 1967.
39. LIDE, D. R., JR.: Chemical Information from Microwave Spectroscopy. Survey of Progress in Chemistry **5**, Academic Press, New York 1969.
40. BREWER, L.—LOFGREN, N. L.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 3038 (1950).
41. GRIMLEY, R. T.: Mass spectrometry. The Characterization of High-Temperature Vapors (szerk.: MARGRAVE, J. L.). Wiley, New York 1967.
42. MARGRAVE, J. L. (Symposium Chairman): Mass Spectrometry in Inorganic Chemistry. Advances in Chemistry Series 72 (szerk.: GOULD, R. F.). American Chemical Society Publications, Washington, D. C. 1968.
43. Шольц, В. Б.—Сидоров, Л. Н.: Вестник моск. ун-та, сер. химия **N4**, 371 (1972).
44. Lásd pl. TAMÁS J.: Magyar Kémikusok Lapja **29**, 361 (1974) és az ott közölt hivatkozások.
45. KUCZKOWSKI, R. L.—LIDE, D. R., JR.—KRISHER, L. C.: J. Chem. Phys. **44**, 3131 (1966).
46. LIDE, D. R., JR.—KUCZKOWSKI, R. L.: J. Chem. Phys. **46**, 4768 (1967).
47. TIEMAN, E.—HOEFT, J.—TÖRRING, T.: Fourth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure. Austin, Texas 1972.
48. Фрост, А. В.—Акишин, П. А.—Гуович, Л. В.—Куркчи, Г. А.—Константинов, А. А.: Вестник моск. ун-та, сер. химия **N12**, 85 (1953);
Акишин, П. А.—Виноградов, М. И.—Данилов, К. Д.—Левкин, Н. П.—Мартинсон, Е. Н.—Рамбиди, Н. Г.—Спиридонов, В. П.: Приборы и техника эксперимента **1958**, 70.
49. AKISHIN, P. A.—RAMBIDI, N. G.—SPIRIDONOV, V. P.: High-Temperature Electron Diffraction by Gases. The Characterization of High-Temperature Vapors (szerk.: MARGRAVE, J. L.). Wiley, New York 1967.
50. Вилков, Л. В.—Рамбиди, Н. Г.—Спиридонов, В. П.: Журн. структ. химии **8**, 786 (1967).
51. SZPIDONOV, V. P.: Kémiai Közlemények **37**, 399 (1972).
52. Важнейшие результаты научно-исследовательских работ. Институт высоких температур Академии наук СССР. Наука, Москва 1970; 1971.
53. BAUER, S. H.—INO, T.—PORTER, R. F.: J. Chem. Phys. **33**, 685 (1960).

54. MORINO, Y.—UKAJI, T.—ITO, T.: Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 64 (1966); Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 71 (1966).
55. EDDY, L.: Disszertáció, Corvallis, Oregon. HEDBERG, K. magánközlése, 1973.
56. TREMMEL, J.—IVANOV, A. A.—SCHULTZ, GY.—HARGITTAI, I.—CYVIN, S. J.—ERIKSSON, A.: Chem. Phys. Letters **23**, 533 (1973).
57. Рамбиди, Н. Г.—Спиридонов, В. П.: Теплофизика высоких температур **2**, 280 (1964).
58. WHARTON, L.—BERG, R. A.—KLEMPERER, W.: J. Chem. Phys. **39**, 2023 (1963).
59. BÜCHLER, A.—STAUFFER, J. L.—KLEMPERER, W.: J. Chem. Phys. **40**, 3471 (1964).
60. BÜCHLER, A.—STAUFFER, J. L.—KLEMPERER, W.: J. Am. Chem. Soc. **86**, 4544 (1964).
61. BECKER, E. D.—PIMENTEL, G. C.: J. Chem. Phys. **25**, 224 (1956).
62. LINEVSKY, M. J.: J. Chem. Phys. **34**, 587 (1961).
63. ELIEZER, I.—REGER, A.: Coord. Chem. Rev. **9**, 189 (1972/73).
64. THOMPSON, K. R.—CARLSON, K. D.: J. Chem. Phys. **49**, 4379 (1968).
65. BOAL, D.—BRIGGS, G.—HUBER, H.—OZIN, G. A.—ROBINSON, E. A.—VANDER VOET, A.: Nature **231**, 174 (1971).
66. HASTIE, J. W.—HAUGES, R.—MARGRAVE, J. L.: J. Phys. Chem. **72**, 4492 (1968).
67. ZMBOV, K. F.—HASTIE, J. W.—HAUGE, R.—MARGRAVE, J. L.: Inorg. Chem. **7**, 608 (1968).
68. OZIN, G. A.: The SPEX Speaker **16**, 1 (1971).
69. UGI, I.—RAMIREZ, F.: Chemistry in Britain **8**, 198 (1972).
70. MUETTERTIES, E. L.: Inorg. Chem. **4**, 769 (1965).
71. LIEHR, A. D.: J. Phys. Chem. **67**, 471 (1963).
72. Ионов, С. П.—Ионова, Г. В.: Изв. АН СССР сер. химия **1970**, 2836.
73. POPLE, J. A.—BEVERIDGE, D. L.: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw Hill, New York 1970.
74. DEWAR, M. J. S.: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw Hill. New York 1969.
75. PULAY P.—TÖRÖK F.: Atomok és molekulák elektron-szerkezetének számítása *ab initio* kvantumkémiail mód-szerrel. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI B.) 7. Akadémiai Kiadó, Budapest 1971.
76. HARGITTAI I.—TREMMEL J.—SCHULTZ GY.: J. Mol. Struct. Megjelenés alatt.

77. CYVIN, S. J.: magánközlés, 1973.
78. KONAKA, S.—MURATA, Y.—KUCHITSU, K.—MORINO, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 1134 (1966).
79. NIELSEN, A. H.: J. Chem. Phys. **22**, 659 (1954).
80. KUCHITSU, K.—KONAKA, S.: J. Chem. Phys. **45**, 4342 (1966).
81. KONAKA, S.—ITO, T.—MORINO, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 1146 (1966).
82. BARTELL, L. S.—CARROLL, B. L.: J. Chem. Phys. **42**, 3076 (1965).
83. BASTIANSEN, O.—BEAGLEY, B.: Acta Chem. Scand. **18**, 2077 (1964).
84. MORINO, Y.—KUCHITSU, K.—YAMAMOTO, S.: Spectrochim. Acta **24A**, 335 (1968).
85. KUCHITSU, K.—GUILLORY, J. P.—BARTELL, L. S.: J. Chem. Phys. **49**, 2488 (1968).
86. BENEDICT, W. S.—PLYLER, E. K.: Can. J. Phys. **35**, 1235 (1957).
87. HIGGINBOTHAM, H. K.—BARTELL, L. S.: J. Chem. Phys. **42**, 1131 (1965).
88. LIDE, D. R., JR.: J. Chem. Phys. **27**, 343 (1957).
89. BEAGLEY, B.—HEWITT, T. G.: Trans. Faraday Soc. **64**, 2561 (1968).
90. WOLLRAB, J. E.—LAURIE, V. T.: J. Chem. Phys. **51**, 1580 (1969).
91. BARTELL, L. S.—HIRST, R. C.: J. Chem. Phys. **31**, 449 (1959).
92. BARTELL, L. S.: J. Chem. Phys. **32**, 832 (1960).
93. BARTELL, L. S.—BROCKWAY, L. O.: J. Chem. Phys. **32**, 512 (1960).
94. LIDE, D. R.—MANN, D. E.: J. Chem. Phys. **29**, 914 (1958).
95. MORINO, Y.—KUCHITSU, K.—MORITANI, T.: Inorg. Chem. **8**, 867 (1969).
96. HERSCH, O. L.: Disszertáció. University of Michigan, Ann Arbor. 1963. [97]-ben idézve.
97. KUCZKOWSKI, R. L.: J. Am. Chem. Soc. **90**, 1705 (1968).
98. АКИШИН, П. А.—РАМБИДИ, Н. Г.—ЗАСОРИН, Е. З.: Кристаллография **4**, 186 (1959).
99. SMITS, A. S.—MEUERING, J.: Z. phys. Chem. **B41**, 98 (1938). A [102] hivatkozásban idézve.
100. ЗАСОРИН, Е. З.—РАМБИДИ, Н. Г.—АКИШИН, П. А.: Журн. структ. химии **4**, 910 (1963).
101. VRIELAND, G. E.—STULL, D. R.: J. Chem. Eng. Data **12**, 532 (1967).

102. Рамбиди, Н. Г.—Засорин, Е. З.: Теплофизика высоких температур **2**, 705 (1964).
103. MILLER, R.—KUSCH, P.: J. Chem. Phys. **25**, 860 (1956).
104. Горохов, Л. Н.: Вестник моск. ун-та, сер. химия №6, 231 (1958).
105. Засорин, Е. З.—Рамбиди, Н. Г.: Журн. структ. химии **8**, 391 (1967).
106. Засорин, Е. З.—Рамбиди, Н. Г.: Журн. структ. химии **8**, 591 (1967).
107. CYVIN, S. J.—CYVIN, B. N.—BRUNVOLL, J.—ANDERSEN, B.—STØLEVIK, R.: Spectroscopic Studies in Connection with an Electron-Diffraction Investigation of Some Simple Molecules. Selected Topics in Structure Chemistry (szerk.: ANDERSEN, P.—BASTIANSEN, O.—FURBERG, S.) Universitetsforlaget, Oslo 1967.
108. CYVIN, S. J.—BRUNVOLL, J.: J. Mol. Struct. **3**, 453 (1969).
109. LESIECKI, M. L.—SHIRK, J. S.: J. Chem. Phys. **56**, 4171 (1972).
110. BEATTIE, I. R.—HORDER, J. R.: J. Chem. Soc. **1969**, 2655.
111. KLEMPERER, W.: J. Chem. Phys. **24**, 353 (1956).
112. HARGITTAI, I.—HARGITTAI, M.: J. Chem. Phys. **60**, 2563 (1974).
113. COMPANION, A. L.: J. Chem. Phys. **57**, 1807 (1972).
114. TURLEY, J. W.—RINN, H. W.: Inorg. Chem. **8**, 18 2563 (1969).
115. ALMENNINGEN, A.—GUNDERSEN, G.—HAALAND, A.: Acta Chem. Scand. **22**, 328 (1968).
116. ALMENNINGEN, A.—HALVORSEN, S.—HAALAND, A.: Acta Chem. Scand. **25**, 1937 (1971).
117. PAULING, L.: The Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca 1960.
118. BRYAN, P. S.—KUCZKOWSKI, R. L.: Inorg. Chem. **10**, 200 (1971).
119. BAUER, S. H.: J. Am. Chem. Soc. **59**, 1804 (1937).
120. SCHIRDEWAHN, H. G.: Disszertáció. Freiburg 1965; STARCK, B. magánközlése alapján.
121. DURIG, J. R.—LI, Y. S.—ODOM, J. D.: J. Mol. Struct. **16**, 443 (1973).
122. HANIC, F.—SURTOVÁ, V.: Acta Cryst. **B25**, 405 (1969).
123. LIDE, D. R., JR.—TAFT, R. W., JR.—LOVE, P.: J. Chem. Phys. **31**, 561 (1959).
124. HOARD, J. L.—GELLER, S.—CASHIN, W. M.: Acta Cryst. **4**, 396 (1951).
125. GELLER, S.—HOARD, J. L.: Acta Cryst. **3**, 121 (1950).

126. GELLER, S.—HOARD, J. L.: *Acta Cryst.* **4**, 399 (1951).
127. HOARD, J. L.—OWEN, T. B.—BUZZELL, A.—SALMON, O. N.: *Acta Cryst.* **3**, 130 (1950).
128. CLIPPARD, P. H.—TAYLOR, R. C.—HANSON, J. C.: [118]-ban idézve.
129. HESS, H.: *Acta Cryst.* **B25**, 2338 (1969).
130. Звонкова, З. В.: *Кристаллография* **1**, 73 (1956).
131. HOARD, J. L.—GELLER, S.—OWEN, T. B.: *Acta Cryst.* **4**, 405 (1951).
132. GELUS, M.—KUTZELNIGG, W.: *Theor. Chim. Acta* **28**, 103 (1973).
133. GELLER, S.: *J. Chem. Phys.* **32**, 1569 (1960).
134. LIDE, D. R.: *J. Chem. Phys.* **32**, 1570 (1960).
135. KUCZKOWSKI, R. L.—LIDE, D. R.: *J. Chem. Phys.* **46**, 357 (1967).
136. LABARRE, J.-F.—LEIBOVICI, C.: *Int. J. Quantum Chem.* **6**, 625 (1972).
137. RUDOLPH, R. W.—PARRY, R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1621 (1967).
138. PASINSKI, J. P.—KUCZKOWSKI, R. L.: *J. Chem. Phys.* **54**, 1903 (1971).
139. LORY, E. R.—PORTER, R. F.—BAUER, S. H.: *Inorg. Chem.* **10**, 1072 (1971).
140. DEEVER, W. R.—LORY, E. R.—RITTER, D. M.: *Inorg. Chem.* **8**, 1263 (1969).
141. VANDOOORNE, W.—CORDES, A. W.—HUNT, G. W.: *Inorg. Chem.* **12**, 1686 (1973).
142. BRYAN, P. S.—KUCZKOWSKI, R. L.: *Inorg. Chem.* **11**, 553 (1972).
143. CRASNIER, F.—LABARRE, J.-F.—LEIBOVICI, C.: *J. Mol. Struct.* **14**, 405 (1972).
144. MCGANDY, E. L.: *Dissertáció. Boston 1961; a [142] hivatkozásban idézve.*
145. RUDOLPH, R. W.—PARRY, R. W.—FARRAN, C. F.: *Inorg. Chem.* **5**, 723 (1966).
146. DURIG, J. R.—LI, Y. S.—CARREIRA, L. A.—ODOM, J. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2491 (1973).
147. NORDMAN, C. E.: *Acta Cryst.* **13**, 535 (1960).
148. GILLESPIE, R. J.: *Molecular Geometry. Van Nostrand Reinhold Co., London 1972.*
149. KUCHITSU, K.—SHIBATA, S.—YOKOZEKI, A.—MATSUMURA, C.: *Inorg. Chem.* **10**, 2584 (1971).
150. MORITANI, T.—KUCHITSU, K.—MORINO, Y.: *Inorg. Chem.* **10**, 344 (1971).
151. GILLESPIE, R. J.: *J. Chem. Educ.* **40**, 295 (1963).

152. Otake, M.—Matsumura, C.—Morino, Y.: *J. Mol. Spectry.* **28**, 316 (1968).
153. Plato, V.—Hartford, W. D.—Hedberg, K.: *J. Chem. Phys.* **53**, 3488 (1970).
154. Caron, A.—Palenik, G. J.—Goldish, E.—Donohue, J.: *Acta Cryst.* **17**, 102 (1964).
155. Wang, H. K.: *Acta Chem. Scand.* **19**, 879 (1965).
156. Hargittai, M.—Hargittai, I.—Spiridonov, V. P.: *J.C.S. Chem. Commun.* **1973**, 750.
157. Almenningen, A.—Haaland, A.—Haugen, T.—Novak, D. P.: *Acta Chem. Scand.* **27**, 1821 (1973).
158. Almenningen, A.—Gundersen, G.—Haugen, T.—Haaland, A.: *Acta Chem. Scand.* **26**, 3928 (1972).
159. Anderson, G. A.—Forgaard, F. R.—Haaland, A.: *Acta Chem. Scand.* **26**, 1947 (1972).
160. Hargittai, M.—Hargittai, I.—Spiridonov, V. P.—Pelissier, M.—Labarre, J.-F.: *J. Mol. Struct. Meg-jelenés alatt.*
161. Grant, D. F.—Killeen, R. C. G.—Lawrence, J. L.: *Acta Cryst.* **B25**, 377 (1969).
162. Bailey, N. A.—Bird, P. H.—Wallbridge, M. G. H.: *Inorg. Chem.* **7**, 1575 (1968).
163. Le Carpentier, J.-M.—Weiss, R.: *Acta Cryst.* **B28**, 1437 (1972).
164. McDonald, T. R. R.—McDonald, W. S.: *Acta Cryst.* **B28**, 1619 (1972).
165. Jeffrey, G. A.—Parry, G. S.—Mozzi, R. L.: *J. Chem. Phys.* **25**, 1024 (1956).
166. Gosling, K.—McLaughlin, G. M.—Sim, G. A.—Smith, J. D.: *Chem. Commun.* **1970**, 1617.
167. Stork-Blaisse, B. A.—Romers, C.: *Acta Cryst.* **B27**, 386 (1971).
168. Спиридонов, В. П.—Ерохин, Е. В.—Лытошкин, Б. И.: *Вестник моск. ун-та, сер. химия* N3, 296 (1971).
169. Bach, M.-C.—Crasnier, F.—Labarre, J.-F.—Leibovici, C.: *J. Mol. Struct.* **16**, 89 (1973).
170. Спиридонов, В. П.—Малкова, А. С.: *Журн. структ. химии* **10**, 332 (1969).
171. Konaka, S.—Kimura, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 413 (1973).
172. Webster, M.—Keats, S.: *J. Chem. Soc. A* **1971**, 836.
173. Bilton, M. S.—Webster, M.: *J. Chem. Soc. A* **1972**, 722.
174. Lipscomb, W. N.: *Boron Hydrides*. Benjamin, New York 1963.
175. Onak, T.—Dunks, G. B.—Beaudet, R. A.—Poynter, R. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4622 (1966).

176. SINKE, E. J.—PRESSLEY, G. A., JR.—BAYLIS, A. B.—STAFFORD, F. E.: *J. Chem. Phys.* **41**, 2207 (1964).
177. FEHLER, T. P.—KOSKI, W. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2733 (1964).
178. HEDBERG, K.—SCHOMAKER, V.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1482 (1951).
179. BARTELL, L. S.—CARROLL, B. L.: *J. Chem. Phys.* **42**, 1135 (1965).
180. PRICE, W. C.: *J. Chem. Phys.*: **15**, 614 (1947); **16**, 894 (1948).
181. COYLE, T.—LAFFERTY, W. J.—MAKI, A. G.: [182]-ben idézve.
182. KUCHITSU, K.: *J. Chem. Phys.* **49**, 4456 (1968).
183. BADGER, R. M.: *J. Chem. Phys.* **2**, 128 (1934).
184. CYVIN, S. J.—VIZI, B.: *Acta Chim. Hung.* **59**, 85 (1969).
185. LONG, L. H.: Recent Studies of Diborane. *Progress in Inorganic Chemistry* **15**, 1 (1972).
186. CORNWELL, C. D.: *J. Chem. Phys.* **18**, 1118 (1950).
187. FERGUSON, A. C.—CORNWELL, C. D.: *J. Chem. Phys.* **53**, 1851 (1970).
188. CARROLL, B. L.—BARTELL, L. S.: *Inorg. Chem.* **7**, 219 (1968).
189. HEDBERG, K.—STOSICK, A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 954 (1952).
190. COHEN, E. A.—BEAUDET, R. A.: *Inorg. Chem.* **12**, 1570 (1973).
191. DULMAGE, W. J.—LIPSCOMB, W. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3539 (1951); *Acta Cryst.* **5**, 260 (1952).
192. HROSTOWSKI, H. J.—MYERS, R. J.—PIMENTEL, G. C.: *J. Chem. Phys.* **20**, 518 (1952); HROSTOWSKI H. J.—MYERS, R. J.: *J. Chem. Phys.* **22**, 262 (1954).
193. COHEN, E. A.—BEAUDET, R. A.: *J. Chem. Phys.* **48**, 1220 (1968).
194. Вилков, Л. В.—Мастрюков, В. С.—Акишин, П. А.: *Журн. структ. химии* **4**, 323 (1963).
195. KASPER, J. S.—LUCHT, C. M.—HARKER, D.: *Acta Cryst.* **3**, 436 (1950).
196. DUNKS, G. B.—HAWTHORNE, M. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7355 (1968).
197. CHEUNG, C. S.—BEAUDET, R. A.: *Inorg. Chem.* **10**, 1144 (1971).
198. SHAPIRO, I.—KEILIN, B.—WILLIAMS, R. W.—GOOD, C. D.: *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3167 (1963).
199. BEAUDET, R. A.—POYNTER, R. L.: *J. Chem. Phys.* **53**, 1890 (1970).

200. MASTRYUKOV, V. S.—DOROFEEVA, O. V.—VILKOV, L. V.—ZHIGACH, A. F.—LAPTEV, V. T.—PETRUNIN, A. B.: J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 276.
201. BAUER, S. H. eredményei [200]-ban idézve.
202. MCKOWN, G. L.—BEAUDET, R. A.: Inorg. Chem. **10**, 1350 (1971).
203. ONAK, T.—GERHART, F. J.—WILLIAMS, R. E.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 3378 (1963).
204. HOFFMANN, R.—LIPSCOMB, W. N.: J. Chem. Phys. **36**, 3489 (1962).
205. BEAUDET, R. A.—POYNTER, R. L.: J. Chem. Phys. **43**, 2166 (1965).
206. Вилков, Л. В.—Мастрюков, В. С.—Акишин, П. А.—Жигач, А. Ф.: Журн. структ. химии **6**, 447 (1965).
207. SCHROEDER, H.—HEYING, T. L.—REINER, J. R.: Inorg. Chem. **2**, 1092 (1963).
208. Захаркин, Л. И.—Станко, В. И.—Братцев, В. А.: Докл. АН СССР **155**, 1119 (1964).
209. BOHN, R. K.—BOHN, M. D.: Inorg. Chem. **10**, 350 (1971).
210. Вилков, Л. В.—Мастрюков, В. С.—Жигач, А. Ф.—Си-ряцкая, В. Н.: Журн. структ. химии **8**, 3 (1967).
211. Вилков, Л. В.—Мастрюков, В. С.—Жигач, А. Ф.—Си-ряцкая, В. Н.: Журн. структ. химии **7**, 883 (1966).
212. BEALL, H.—LIPSCOMB, W. N.: Inorg. Chem. **6**, 874 (1967).
213. Мастрюков, В. С.—Вилков, Л. В.—Жигач, А. Ф.—Си-ряцкая, В. Н.: Журн. структ. химии **10**, 136 (1969).
214. Вилков, Л. В.—Хайкин, Л. С.—Жигач, А. Ф.—Си-ряцкая, В. Н.: Журн. структ. химии **9**, 889 (1968).
215. Мастрюков, В. С.—Вилков, Л. В.—Жигач, А. Ф.—Си-ряцкая, В. Н.: Журн. структ. химии **12**, 1081 (1971).
216. WILLIAMS, R. E.: Carboranes. Progress in Boron Chemistry (szerk.: BROTHERTON, R. J.—STEINBERG, H.), Vol. 2. Pergamon Press, Oxford 1970.
217. EPSTEIN, I. R.—KOETZLE, T. F.—STEVENS, R. M.—LIPSCOMB, W. N.: J. Am. Chem. Soc. **92**, 7019 (1970).
218. KOETZLE, T. F.—LIPSCOMB, W. N.: Inorg. Chem. **9**, 2743 (1970).
219. CHEUNG, C. S.—BEAUDET, R. A.—SEGAL, G. A.: J. Am. Chem. Soc. **92**, 4158 (1970).
220. BURG, A. B.—SCHLESINGER, H. I.: J. Am. Chem. Soc. **62**, 3425 (1940).
221. SILBIGER, G.—BAUER, S. H.: J. Am. Chem. Soc. **68**, 312 (1946).
222. Lásd a [223] és [224]-ben közölt hivatkozásokat PRICE, valamint LONGUET—HIGGINS munkáira.

223. BAUER, S. H.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 622 (1950).
224. ALMENNINGEN, A. — GUNDERSEN, G. — HAALAND, A.: Chem. Commun. **1967**, 557; Acta Chem. Scand. **22**, 859 (1968).
225. COOK, T. H. — MORGAN, G. L.: J. Am. Chem. Soc. **91**, 774 (1969).
226. LITZOW, M. R. — SPALDING, T. R.: Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds. Physical Inorganic Chemistry (szerk.: LAPPERT, M. F.) Monograph 2. Elsevier, Amsterdam 1973.
227. COOK, T. H. — MORGAN, G. L.: J. Am. Chem. Soc. **92**, 6493 (1970).
228. NIBLER, J. W.: J. Am. Chem. Soc. **94**, 3349 (1972).
229. NIBLER, J. W. — McNABB, J.: Chem. Commun. **1969**, 134.
230. NIBLER, J. W. — DYKE, T.: J. Am. Chem. Soc. **92**, 2920 (1970).
231. MØLLENDAL, H.: magánközlés, 1973.
232. HAALAND, A.: magánközlés, 1973.
233. MARYNICK, D.-S. — LIPSCOMB, W. N.: J. Am. Chem. Soc. **93**, 2322 (1971).
234. NIBLER, J. W. — SHRIVER, D. F. — COOK, T. H.: J. Chem. Phys. **54**, 5257 (1971).
235. GUNDERSEN, G. — HEDBERG, L. — HEDBERG, K.: J. Chem. Phys. **59**, 3777 (1973).
236. COOK, T. H. — MORGAN, G. L.: J. Am. Chem. Soc. **92**, 6487 (1970).
237. ALMENNINGEN, A. — HAALAND, A. — MORGAN, G. L.: Acta Chem. Scand. **23**, 2921 (1969).
238. KOVAR, R. A. — MORGAN, G. L.: Inorg. Chem. **8**, 1099 (1969).
239. DREW, D. A. — GUNDERSEN, G. — HAALAND, A.: Acta Chem. Scand. **26**, 2147 (1972).
240. BEACH, J. Y. — BAUER, S. H.: J. Am. Chem. Soc. **62**, 3440 (1940).
241. PRICE, W. C.: J. Chem. Phys. **17**, 1044 (1949).
242. ALMENNINGEN, A. — GUNDERSEN, G. — HAALAND, A.: Acta Chem. Scand. **22**, 328 (1968).
243. PLATO, V. — HEDBERG, K.: Inorg. Chem. **10**, 590 (1970).
244. СПИРИДОНОВ, В. П. — МАМАЕВА, Г. И.: Журн. структ. химии **10**, 133 (1969).
245. DAVIES, N. — WALLBRIDGE, M. G. H. — SMITH, B. E. — JAMES, B. D.: J. C. S. Dalton Transactions **1973**, 162.
246. BIRD, P. H. — CHURCILL, M. R.: Chem. Commun. **1967**, 403.
247. MOLE, T. — JEFFRY, E. A.: Organoaluminium Compounds. Elsevier, Amsterdam 1972.

248. ALMENNINGEN, A.—HALVORSEN, S.—HAALAND, A.: *Acta Chem. Scand.* **25**, 1937 (1971).
249. VRANKA, R. G.—AMMA, E. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3121 (1967).
250. BYRAM, S. K.—FAWCETT, J. K.—NYBERG, S. C.—O'BRIEN, R. J.: *Chem. Commun.* **1970**, 16.
251. COTTON, F. A.: *Inorg. Chem.* **9**, 2804 (1970).
252. HUFFMAN, J. C.—STREIB, W. E.: *Chem. Commun.* **1971**, 911.
253. ALMENNINGEN, A.—ANDERSON, G. A.—FORGAARD, F. R.—HAALAND, A.: *Chem. Commun.* **1971**, 480; *Acta Chem. Scand.* **26**, 2315 (1972).
254. LEVISON, K. A.—PERKINS, P. G.: *Theor. Chim. Acta* **17**, 1 (1970).
255. BAUER, S. H.—PORTER, R. F.: *Metal Halide Vapors: Structures and Thermochemistry. Molten Salt Chemistry* (szerk.: BLANDER, M.). Interscience, New York 1964.
256. НОВИКОВ, Г. И.—Гаврюченков, Ф. Г.: *Успехи химии* **36**, 399 (1967).
257. KLEMPERER, W.—RICE, S. A.: *J. Chem. Phys.* **26**, 618 (1957).
258. BERRY, R. S.—KLEMPERER, W.: *J. Chem. Phys.* **26**, 724 (1957).
259. RICE, S. A.—KLEMPERER, W.: *J. Chem. Phys.* **27**, 573 (1957).
260. RICE, S. A.—KLEMPERER, W.: *J. Chem. Phys.* **27**, 643 (1957).
261. MILNE, T. A.—KLEIN, H. M.—CUBICCIOTTI, D.: *J. Chem. Phys.* **28**, 718 (1958).
262. BERKOWITZ, J.—CHUPKA, W. A.: *J. Chem. Phys.* **29**, 653 (1958).
263. EISENSTADT, M.—ROTHBERG, G. M.—KUSCH, P.: *J. Chem. Phys.* **29**, 797 (1958).
264. BAUER, S. H.—DINER, R. M.—PORTER, R. F.: *J. Chem. Phys.* **29**, 991 (1958).
265. PUGH, A. C. P.—BARROW, R. F.: *Trans. Faraday Soc.* **54**, 671 (1958).
266. АКИШИН, П. А.—Рамбиди, Н. Г.: *Журн. неорг. химии* **5**, 23 (1960); AKISCHIN, P. A.—RAMBIDI, N. G.: *Z. phys. Chem.* **213**, 111 (1960).
267. LIDE, D. R., JR.—CAHILL, P.—GOLD, L. P.: *J. Chem. Phys.* **40**, 156 (1964).
268. SNELSON, A.: *J. Chem. Phys.* **46**, 3652 (1967).
269. АКИШИН, П. А.—Рамбиди, Н. Г.—Кузнецов, Г. Н.—Матросов, Е. И.: *Журн. неорг. химии* **2**, 1699 (1957).

270. АКИШИН, П. А.—РАМБИДИ, Н. Г.: Вестник моск. ун-та, сер. химия №6, 223 (1958).
271. АКИШИН, П. А.—РАМБИДИ, Н. Г.: Журн. неорг. химии **3**, 2599 (1958).
272. АКИШИН, П. А.—РАМБИДИ, Н. Г.: Журн. неорг. химии **4**, 718 (1959).
273. CUBICCIOTTI, D.: High Temp. Sci. **2**, 65 (1970).
274. KENESHEA, F. J.—CUBICCIOTTI, D.: J. Phys. Chem. **69**, 3910 (1965); **71**, 1958 (1967).
275. BROM, J. M., JR.—FRANZEN, H. F.: J. Chem. Phys. **54**, 2874 (1971).
276. СОЛОМОНИК, В. Г.—ГИРИЧЕВ, Г. В.—КРАСНОВ, К. С.—ЗАСОРИН, Е. З.: Химия пареообразных неорганических соединений и процессов пареообразования. Össz-szövetségi Konferencia Anyagai (szerk.: НОВИКОВ, Г. И.), Minszk 1973.
277. BERKOWITZ, J.—MARQUART, J. R.: J. Chem. Phys. **37**, 1853 (1962).
278. PALMER, K. J.—ELLIOT, N.: J. Am. Chem. Soc. **60**, 1852 (1938).
279. STEVENSON, D. P.—SCHOMAKER, V.: J. Am. Chem. Soc. **64**, 2514 (1942).
280. АКИШИН, П. А.—НАУМОВ, В. А.—ТАТЕВСКИЙ, В. М.: Кристаллография **4**, 194 (1959).
281. ЗАСОРИН, Е. З.: Disszertáció. Moszkva 1965.
282. БУТАЕВ, Б. С.: Diploma munka. Moszkva 1970.
283. HEDBERG, K.: magánközlés, 1973.
284. BRENDHAUGEN, K.—HAALAND, A.—NOVAK, D. P.: Acta Chem. Scand. Megjelenés alatt.
285. BROCKWAY, L. O.—DAVIDSON, N. R.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 3287 (1941).
286. WADE, K.: Chemistry in Britain **4**, 503 (1968).
287. WADE, K.: J. Chem. Educ. **49**, 502 (1972).
288. ALLEGRA, G.—PEREGO, G.—IMMIRZI, A.: Macromol. Chem. **61**, 69 (1963).
289. WEIDLEIN, J.: J. Organometal. Chem. **17**, 213 (1969).
290. MACH, K.: Collection Czech. Commun. **30**, 277 (1965).
291. RENES, P. A.—MACGILLAVRY, C. H.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **64**, 275 (1945).
292. BIGELOW, M. J.: J. Chem. Educ. **46**, 495 (1969).
293. WONG, C.—SCHOMAKER, V.: J. Phys. Chem. **61**, 358 (1957).
294. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions (szerk.: SUTTON, L. E.) Special Publication **11**, **18**, The Chemical Society, London 1958, 1965.
295. УГАРОВ, В. В.—ВИНОГРАДОВ, В. С.—ЗАСОРИН, Е. З.—РАМБИДИ, Н. Г.: Журн. структ. химии **12**, 315 (1971).

296. RINKE, K.—SCHÄFER, H.: *Angew. Chem.* **77**, 131 (1965).
297. BÜCHLER, A.—BLACKBURN, P. E.—STAUFFER, J. L.: *J. Phys. Chem.* **70**, 685 (1966).
298. COTTON, F. A.—MAGUE, J. T.: *Inorg. Chem.* **3**, 1402 (1964).
299. BENNETT, M. J.—COTTON, F. A.—FOXMAN, B. M.: *Inorg. Chem.* **7**, 1563 (1968).
300. LAUBENGAYER, A. W.—LENGNICK, G. F.: *Inorg. Chem.* **5**, 503 (1966).
301. WEIDLEIN, J.—KRIEG, C.: *J. Organometal. Chem.* **11**, 9 (1968).
302. GUNDERSEN, G.—HAUGEN, T.—HAALAND, A.: *J. Organometal. Chem.* **54**, 77 (1973).
303. Романов, Г. В.—Спиридонов, В. П.: *Вестник моск. ун-та, сер. химия*, N5, 7 (1968).
304. EDWARDS, A. J.: *J. Chem. Soc.* **1964**, 3714.
305. Спиридонов, В. П.—Ерохин, Е. В.—Брезгин, Ю. А.: *Журн. структ. химии* **13**, 321 (1972).
306. Брезгин, Ю. А.: *Disszertáció. Moszkva* 1972.
307. Акишин, П. А.—Спиридонов, В. П.: *Кристаллография* **2**, 475 (1957).
308. NARTEN, A. H.: *J. Chem. Phys.* **56**, 1905 (1972).
309. RAHMAN, A.—FOWLER, R. H.—NARTEN, A. H.: *J. Chem. Phys.* **57**, 3010 (1972).
310. BURNS, J. H.—GORDON, E. K.: *Acta Cryst.* **20**, 135 (1966).
311. PORTER, R. F.—ZELLER, E. E.: *J. Chem. Phys.* **33**, 858 (1960).
312. McCORY, L. D.—PAULE, R. C.—MARGRAVE, J. L.: *J. Phys. Chem.* **67**, 1086 (1963).
313. BÜCHLER, A.—BERKOWITZ-MATTUCK, J. B.: *Advances in High-Temperature Chemistry* (szerk.: EYRING, L.). Academic Press, New York 1967.
314. Сидоров, Л. Н.—Колосов, Е. Н.: *Журн. физ. химии* **42**, 2617 (1968).
315. CYVIN, S. J.—CYVIN, B. N.—RAO, B. D.—SNELSON, A.: *Z. anorg. allgem. Chem.* **380**, 212 (1971).
316. CYVIN, S. J.—CYVIN, B. N.—SNELSON, A.: *J. Phys. Chem.* **75**, 2609 (1971).
317. Спиридонов, В. П.—Ерохин, Е. В.: *Журн. неорг. химии* **14**, 636 (1969).
318. Сидоров, Л. Н.—Ерохин, Е. В.—Акишин, П. А.—Колосов, Е. Н.: *Докл. АН СССР* **173**, 370 (1967).
319. Спиридонов, В. П.—Брезгин, Ю. А.—Шахпаронов, М. И.: *Журн. структ. химии* **12**, 1080 (1971).
320. Спиридонов, В. П.—Брезгин, Ю. А.—Шахпаронов, М. И.: *Журн. структ. химии* **13**, 320 (1972).

321. Рамбиди, Н. Г.: Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Második Össz-szövetségi Konferencia anyagai (szerk.: Новиков, Г. И.), Minszk 1973.
322. MANDEL, M.—BARRETT, R. H.: Phys. Rev. **99**, 666 (1955).
323. HILDENBRAND, D. L.—HALL, W. F.—POTTER, N. D.: J. Chem. Phys. **39**, 296 (1963).
324. BÜCHLER, A.—BERKOWITZ-MATTUCK, J. B.: J. Chem. Phys. **39**, 286 (1963).
325. GORDON S.—CAMPBELL, C.: Analyt. Chem. **27**, 1102 (1955).
326. HARDY, C. J.—FIELD, B. O.: J. Chem. Soc. **1963**, 5130.
327. PORTER, R. F.—SCHOOMAKER, R. C.—ADDISON, C. C.: Proc. Chem. Soc. **1959**, 11.
328. Спицын, В. И.—Шостак, В. И.: Журн. общей химии **9**, 1801 (1949).
329. Афонский, Н. С.: Журн. неорг. химии **7**, 2640 (1962).
330. BERNs, R. P.—DE MARIA, G.—DROWART, J.—INGHRAM, M. G.: J. Chem. Phys. **38**, 1035 (1963).
331. Акишин, П. А.—Спиридонов, В. П.: Докл. АН СССР **131**, 557 (1960).
332. WHITE, D.—WALSH, P.—MANN, D. E.: J. Chem. Phys. **28**, 508 (1958).
333. Ежов, Ю. С.—Толмачев, С. М.—Спиридонов, В. П.—Рамбиди, Н. Г.: Теплофизика высоких температур **6**, 68 (1968).
334. Ежов, Ю. С.—Толмачев, С. М.—Рамбиди, Н. Г.: Журн. структ. химии **11**, 527 (1970).
335. SOMMER, A.—WHITE, D.—LINEVSKY, M. J.—MANN, D. E.: J. Chem. Phys. **38**, 87 (1963).
336. WHITE, D.—MANN, D. E.—WALSH, P. N.—SOMMER, A.: J. Chem. Phys. **32**, 488 (1960).
337. BÜCHLER, A.—MARRAM, E. P.: J. Chem. Phys. **39**, 292 (1963).
338. SESHADRI, K. S.—NIMON, L. A.—WHITE, D.: J. Mol. Spectry. **30**, 128 (1969).
339. Акишин, П. А.—Спиридонов, В. П.: Журн. структ. химии **2**, 63 (1961).
340. Акишин, П. А.—Спиридонов, В. П.: Журн. структ. химии **3**, 267 (1962).
341. Толмачев, С. М.: Disszertáció. Moszkva 1970.
342. Ежов, Ю. С.—Толмачев, С. М.—Рамбиди, Н. Г.: Журн. структ. химии **13**, 972 (1972).
343. Ежов, Ю. С.—Комаров, С. А.—Толмачев, С. М.: Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Második Össz-szövetségi Konferencia anyagai, Minszk 1973.

344. Толмачев, С. М.—Засорин, Е. З.—Рамбиди, Н. Г.: Журн. структ. химии **10**, 541 (1969).
345. LIDE, D. R., JR.—MATSUMURA, C.: J. Chem. Phys. **50**, 3080 (1969).
346. UGAROV, V. V.—TOLMACHEV, S. M.—EZHOV, YU. S.—RAMBIDI, N. G.: Fourth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure. Austin, Texas 1972.
347. MILLEN, D. J.—MORTON, J. R.: J. Chem. Soc. **1960**, 1523.
348. COX, A. P.—RIVEROS, J. M.: J. Chem. Phys. **42**, 3106 (1965).
349. Акишин, П. А.—Вилков, Л. В.—Росоловский, В. Я.: Журн. структ. химии **1**, 5 (1960).
350. Ходченков, А. Н.—Спиридонов, В. П.—Акишин, П. А.: Журн. структ. химии **6**, 765 (1965).
351. Ходченков, А. Н.: Disszertáció. Moszkva 1965.
352. ADDISON, C. C.—HATHAWAY, B. J.: J. Chem. Soc. **1958**, 3099.
353. LAVILLA, R. E.—BAUER, S. H.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 3597 (1963).
354. BAUER, S. H.—ADDISON, C. C.: Proc. Chem. Soc. **1960**, 251.
355. SASS, R. L.—VIDALE, R.—DONOHUE, J.: Acta Cryst. **10**, 567 (1957).
356. WALLWORK, S. C.: Proc. Chem. Soc. **1959**, 311.
357. SZPIRIDONOV, V. P.: magánközlés, Budapest 1973.
358. SMITH, D.—JAMES, D. W.—DEVLIN, J. P.: J. Chem. Phys. **54**, 4437 (1971).
359. Спиридонов, В. П.—Ходченков, А. Н.—Акишин, П. А.: Вестник моск. ун-та, сер. химия №6, 34 (1965).
360. Спиридонов, В. П.—Ходченков, А. Н.—Акишин, П. А.: Журн. структ. химии **6**, 633 (1965).
361. Спиридонов, В. П.—Ходченков, А. Н.—Акишин, П. А.: Журн. структ. химии **6**, 634 (1965).
362. BÜCHLER, A.—STAUFFER, J. L.—KLEMPERER, W.: J. Chem. Phys. **46**, 605 (1967).
363. Спиридонов, В. П.—Лутошкин, Б. И.: Вестник моск. ун-та, сер. химия №6, 509 (1970).
364. Угаров, В. В.—Ежов, Ю. С.—Рамбиди, Н. Г.: Журн. структ. химии **14**, 359 (1973).
365. SCHOMAKER, V.—STEVENSON, D. P.: J. Am. Chem. Soc. **63**, 37 (1941).
366. BANISTER, A. J.—MOORE, L. F.—PADLEY, J. S.: Inorganic Sulphur Chemistry (szerk.: NICKLESS, G.). Elsevier, Amsterdam 1968.

367. CLAUDINE, F. B.: *Acta Cryst.* **18**, 827 (1965).
368. АКИШИН, П. А.—ВИЛКОВ, Л. В.—РОСОЛОВСКИЙ, В. Я.: *Кристаллография* **4**, 353 (1959);
CLARK, A. H.—BEAGLEY, B.—CRUICKSHANK, D. W. J.: *Chem. Commun.* **1968**, 14.
369. WHARTON, L.—KLEMPERER, W.—GOLD, L. P.—STRAUCH, R.—GALLAGHER, J. J.—DERR, V. E.: *J. Chem. Phys.* **38**, 1203 (1963).
370. GREEN, G. W.—LEW, H.: *Can. J. Phys.* **38**, 482 (1960).
371. HONIG, A.—MANDEL, M.—STITCH, M. L.—TOWNES, C. H.: *Phys. Rev.* **96**, 629 (1954).
372. Укше, Е. А.: (szerk.) *Строение расплавленных солей*. Мир. 1966. 316. old. ([363]-ban idézve).
373. Угаров, В. В.—ЕЖОВ, Ю. С.—РАМБИДИ, Н. Г.: *Журн. структ. химии* **14**, 548 (1973).
374. GATEHOUSE, B. M.—LEVERETT, P.: *J. Chem. Soc. A* **1969**, 849.
375. Толмачев, С. М.—РАМБИДИ, Н. Г.: *Журн. структ. химии* **12**, 203 (1971).
376. Толмачев, С. М.—РАМБИДИ, Н. Г.: *Журн. структ. химии* **13**, 3 (1972).
377. ABRAHAMS, S. C.—REDDY, J. M.: *J. Chem. Phys.* **43**, 2533 (1965).
378. ZACHARIASEN, W. H.—PLETTINGER, H. A.: *Acta Cryst.* **14**, 229 (1961).
379. KOSTER, A. S.—KOOLS, F. X. N. M.—RIECK, G. D.: *Acta Cryst.* **B25**, 1704 (1969).
380. KAY, M. I.—FRAZER, B. C.—ALMODOVAR, I.: *J. Chem. Phys.* **40**, 504 (1964).
381. ZALKIN, A.—TEMPLETON, D. H.: *J. Chem. Phys.* **40**, 501 (1964).
382. BURBANK, R. D.: *Acta Cryst.* **18**, 88 (1965).
383. CRAIG, D. C.—STEPHENSON, N. C.: *Acta Cryst.* **B24**, 1250 (1968).
384. ABRAHAMS, S. C.—BERNSTEIN, J. L.: *J. Chem. Phys.* **45**, 2745 (1966).
385. KOOLS, F. X. N. M.—KOSTER, A. S.—RIECK, G. D.: *Acta Cryst.* **B26**, 1974 (1970).
386. KEELING, R. O.: *Acta Cryst.* **10**, 209 (1957).
387. KIHLBORG, L.—GEBERT, E.: *Acta Cryst.* **B26**, 1020 (1970).
388. EGOVA, N. M.—RAMBIDI, N. G.: *The Material Point Method in the Interpretation of Electron Diffraction Data. Molecular Structures and Vibrations* (szerk.: CYVIN, S. J.). Elsevier, Amsterdam 1972.

389. SMITH, D. W.—HEDBERG, K.: J. Chem. Phys. **25**, 1282 (1956).
390. SEVERINSSON, R.: Disszertáció. Oslo 1955. Idézve [392]-ben.
391. BLANK, J. S.: Disszertáció. Corvallis, Oregon 1964. Idézve [392]-ben.
392. McCLELLAND, B. W.—GUNDERSEN, G.—HEDBERG, K.: J. Chem. Phys. **56**, 4541 (1972).
393. CYVIN, S. J.: Z. anorg. allgem. Chem. **378**, 117 (1970).
394. GROTH, P.: Acta Chem. Scand. **17**, 2419 (1963).
395. BEGUN, G. M.—FLETCHER, W. H.: J. Mol. Spectry. **4**, 388 (1960).
396. CARTWRIGHT, B. S.—ROBERTSON, J. H.: Chem. Commun. **1966**, 82.
397. SNYDER, R. G.—HISATSUNE, I. C.: J. Mol. Spectry. **1**, 139 (1957).
398. HISATSUNE, I. C.—DEVLIN, J. P.—WADA, Y.: J. Chem. Phys. **33**, 714 (1960).
399. FATELY, W. G.—BENT, H. A.—CRAWFORD, B., JR.: J. Chem. Phys. **31**, 204 (1959).
400. NOVICK, S. E.—HOWARD, B. J.—KLEMPERER, W.: J. Chem. Phys. **57**, 5619 (1972).
401. GILBERT, M. M.—GUNDERSEN, G.—HEDBERG, K.: J. Chem. Phys. **56**, 1691 (1972).
402. BOHN, R. K.—BAUER, S. H.: Inorg. Chem. **6**, 304 (1967).
403. Otake, M.—MATSUMURA, C.—MORINO, Y.: J. Mol. Spectry. **28**, 316 (1968).
404. CARDILLO, M. J.—BAUER, S. H.: Inorg. Chem. **8**, 2086 (1969).
405. DINERMAN, C. E.—EWING, G. E.: J. Chem. Phys. **53**, 626 (1970).
406. DINERMAN, C. E.—EWING, G. E.: J. Chem. Phys. **54**, 3660 (1971).
407. DULMAGE, W. J.—MEYERS, E. A.—LIPSCOMB, W. N.: Acta Cryst. **6**, 760 (1953).
408. LIPSCOMB, W. N.—WANG, F. E.—MAY, W. R.—LIPPERT, E., JR.: Acta Cryst. **14**, 1100 (1961).
409. WILLIAMS, J. E.—MURRELL, J. N.: J. Am. Chem. Soc. **93**, 7149 (1971).
410. VLADIMIROFF, T.: J. Am. Chem. Soc. **94**, 8250 (1972).
411. SKANCKE, P. N.—BOGGS, J. E.: Chem. Phys. Letters. **21**, 316 (1973).
412. MAXWELL, L. R.—HENDRICKS, S. B.—DEMING, L. S.: J. Chem. Phys. **5**, 626 (1937).

413. HAMPSON, G. C.—STOSICK, A. J.: J. Am. Chem. Soc. **60**, 1814 (1938).
414. LU, C. S.—DONOHUE, J.: J. Am. Chem. Soc. **66**, 818 (1944).
415. АКИШИН, П. А.—РАМБИДИ, Н. Г.—ЗАСОРИН, Е. З.: Кристаллография **4**, 360 (1959).
416. АКИШИН, П. А.—СПИРИДОНОВ, В. П.: Журн. структ. химии **2**, 542 (1961).
417. BEAGLEY, B.—CRUICKSHANK, D. W. J.—HEWITT, T. G.—JOST, K. H.: Trans. Faraday Soc. **65**, 1219 (1969).
418. BEAGLEY, B.—CRUICKSHANK, D. W. J.—HEWITT, T. G.—HAALAND, A.: Trans. Faraday Soc. **63**, 836 (1967).
419. BEATTIE, I. R.—LIVINGSTON, K. M. S.—OZIN, G. A.—REYNOLDS, D. J.: J. Chem. Soc. A **1970**, 449.
420. BRUMBACH, S. B.—ROSENBLATT, G. M.: J. Chem. Phys. **56**, 3110 (1972).
421. CRUICKSHANK, D. W. J.: J. Chem. Soc. **1961**, 5486.
422. HARGITTAI I.: Természet Világa **104**, 78 (1973);
HARGITTAI, I.—MIJLHOFF, F. C.: J. Mol. Struct. **16**, 69 (1973).
423. HEDBERG, K.—IWASAKI, M.: J. Chem. Phys. **36**, 589 (1960).
424. OLIE, K.—MIJLHOFF, F. C.: Acta Cryst. **B25**, 974 (1969).
425. LI, Y. S.—CHEN, M. M.—DURIG, J. R.: J. Mol. Struct. **14**, 261 (1972).
426. HARGITTAI, I.—HEDBERG, K.: Adamantane — Part I: Reinvestigation of the Molecular Structure by Electron Diffraction. Molecular Structures and Vibrations (szerk.: CYVIN, S. J.). Elsevier, Amsterdam 1972.
427. CYVIN, S. J.—CYVIN, B. N.—BRUNVOLL, J.: Adamantane — Part III: Normal Coordinate Analysis and Mean Amplitudes. Molecular Structures and Vibrations (szerk.: CYVIN, S. J.). Elsevier, Amsterdam 1972.
428. CYVIN, S. J.—CYVIN, B. N.: Z. Naturforsch. **26a**, 901 (1971).
429. McDONALD, J. D.—MARGRAVE, J. L.: J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 665 (1968).
430. BERKOWITZ, J.—INGHRAM, M. G.—CHUPKA, W. A.: J. Chem. Phys. **26**, 842 (1957).
431. BERKOWITZ, J.—CHUPKA, W. A.—INGHRAM, M. G.: J. Chem. Phys. **27**, 85 (1957).
432. UENO, K.: J. Chem. Soc. Japan **62**, 990 (1941).
433. ACKERMAN, R. J.—RAUH, E. G.: J. Phys. Chem. **67**, 2596 (1963).
434. Казенас, Е. К.—Цветков, Ю. В.: Журн. физ. химии **41**, 3112 (1967).

435. HARGITTAI ISTVÁNNÉ VÁMHDY MAGDOLNA: A volfrám-trioxid molekulaszervezetének elektrondiffrakciós vizsgálata. Egyetemi doktori értekezés. Budapest 1970.
436. Засорин, Е. З.—Иванов, А. А.—Спиридонов, В. П.—Харгиттай, И.—Харгиттай, М.: Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Második Össz-szövetségi Konferencia anyagai (szerk.: Новиков, Г. И.). Minszk 1973.
437. STEPHENS, J. S.—CRUICKSHANK, D. W. J.: *Acta Cryst.* **B26**, 222 (1970).
438. BRANDON, J. K.—BROWN, I. D.: *Can. J. Chem.* **46**, 933 (1968).
439. STEPHENS, J. S.—CRUICKSHANK, D. W. J.: *Acta Cryst.* **B26**, 437 (1970).
440. COTTON, F. A.—WING, R. M.: *Inorg. Chem.* **4**, 867 (1965).
441. MILLNER T.: *Magy. Tud. Akad. Műszaki Tud. Oszt. Közl.* **16**, 99 (1955).
442. SPEISER, R.—PIERRE, G. R. St.: *Fundamentals of Refractory Metal-Gaseous Environment Interaction. The Science and Technology of Tungsten, Tantalum, Molybdenum, Niobium and their Alloys* (szerk.: PROMISEL, N. E.). Pergamon, Oxford 1964.
443. JANAF Thermochemical Tables, Addendum, U.S. Department of Commerce, STULL, D. R., Project Director, 1966.
444. MILLNER, T.—NEUGEBAUER, J.: *Nature* **163**, 601 (1949).
445. WELTNER, W., JR.—MCLEOD, D., JR.: *J. Mol. Spectry.* **17**, 276 (1965).
446. HARGITTAI, I.—HARGITTAI, M.—SPIRIDONOV, V. P.—EROKHIN, E. V.: *J. Mol. Struct.* **8**, 31 (1971).
447. WESTRICK, R.—MACGILLAVRY, C. H.: *Rec. Trav. Chim.* **60**, 794 (1941).
448. PASCARD, R.—PASCARD-BILLY, C.: *Acta Cryst.* **18**, 830 (1965).
449. McDONALD, W. S.—CRUICKSHANK, D. W. J.: *Acta Cryst.* **22**, 48 (1967).
450. MIJLHOFF, F. C.: *Some Physical Properties and Structure of Selenium Trioxide. Disszertáció.* Amsterdam 1964.
451. MIJLHOFF, F. C.: *Acta Cryst.* **18**, 795 (1965).
452. MIJLHOFF, F. C.: *Rec. Trav. Chim.* **84**, 74 (1965).
453. DREW, D. A.—HAALAND, A.—WEIDLEIN, J.: *Z. anorg. allgem. Chem.* **398**, 241 (1973).
454. MANN, G.—HAALAND, A.—WEIDLEIN, J.: *Z. anorg. allgem. Chem.* **398**, 231 (1973).
455. VINOGRADOV, S. N.—LINNELL, R. H.: *Hydrogen Bonding.* New York 1971.

456. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—MOTZFELDT, T.:
Acta Chem. Scand. **23**, 2848 (1969).
457. DERISSEN, J. L.: J. Mol. Struct. **7**, 67 (1971).
458. DERISSEN, J. L.: J. Mol. Struct. **7**, 81 (1971).
459. BONHAM, R. A.—SU, L. S.: Abstracts, Second Austin
Symposium on Gas Phase Molecular Structures. University
of Texas, Austin, Texas 1968.
460. PAULING, L.—BROCKWAY, L. O.: Proc. Nat. Acad. Sci.
20, 336 (1934).
461. NAKAMOTO, K.—KISHIDA, S.: J. Chem. Phys. **41**, 1554
(1964).
462. KISHIDA, S.—NAKAMOTO, K.: J. Chem. Phys. **41**, 1558
(1964).
463. ALFHEIM, I.—HAGEN, G.—CYVIN, S. J.: J. Mol. Struct.
8, 159 (1971).
464. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—MOTZFELDT, T.:
Acta Chem. Scand. **24**, 747 (1970).
465. DELAPLANE, R. G.—IBERS, J. A.: Acta Cryst. **B25**, 2423
(1969).
466. HOLTZBERG, F.—POST, B.—FANKUCHEN, I.: Acta Cryst.
6, 127 (1953).
467. NAHRINGBAUER, I.: Acta Chem. Scand. **24**, 453 (1970).
468. STRIETER, F. J.—TEMPLETON, D. H.—SCHEUERMAN, R.
F.—SASS, R. L.: Acta Cryst. **15**, 1233 (1962).
469. COSTAIN, C. C.—SRIVASTAVA, G. P.: J. Chem. Phys. **35**,
1903 (1961).
470. COSTAIN, C. C.—SRIVASTAVA, G. P.: J. Chem. Phys. **41**,
1620 (1964).
471. SRIVASTAVA, G. P.—GOYAL, M. L.: J. Phys. B (Proc.
Phys. Soc.) **1**, 1312 (1968); **4**, 886 (1972).
472. SRIVASTAVA, G. P.—GOYAL, M. L.: Phys. Rev. **168**, 104
(1968).
473. GANTAM, H. O.: Indian J. Pure Appl. Phys. **8**, 713 (1970).
474. DYKE, T. R.—HOWARD, B. J.—KLEMPERER, W.: J.
Chem. Phys. **56**, 2442 (1972).
475. SPANBAUER, R. N.—RAO, K. N.—JONES, L. H.: J. Mol.
Spectry. **16**, 100 (1965).
476. WEBB, D. V.—RAO, K. N.: J. Mol. Spectry. **28**, 121
(1968).
477. KOLLMAN, P. A.—ALLEN, L. C.: J. Chem. Phys. **52**,
5085 (1970).
478. BAUER, S. H.—BEACH, J. Y.—SIMONS, J. H.: J. Am.
Chem. Soc. **61**, 19 (1939).
479. JANZEN, J.—BARTELL, L. S.: J. Chem. Phys. **50**, 3611
(1969).

480. REICHERT, U. V.—HARTMANN, H.: *Z. Naturforsch.* **27a**, 983 (1972).
481. ATOJI, M.—LIPSCOMB, W. N.: *Acta Cryst.* **7**, 173 (1954).
482. CYVIN, S. J.: *Tidsskr. Kjemi, Bergv., Metallurgi* **33**, 3, 7 (1973).
483. TUBINO, R.—ZERBI, G.: *J. Chem. Phys.* **51**, 4509 (1969).
484. KITTELBERGER, J. S.—HORNIG, D. F.: *J. Chem. Phys.* **46**, 3099 (1967).
485. DEL BENE, J. E.—POPLE, J. A.: *J. Chem. Phys.* **55**, 2296 (1971).
486. GOLDFINGER, P.—VERHAEGEN, G.: *J. Chem. Phys.* **50**, 1467 (1969).
487. SHIBATA, S.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 705 (1970).
488. BROCKWAY, L. O.—EWENS, R. V. C.—LISTER, M.: *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1350 (1938).
489. ARNESEN, S. P.—SEIP, H. M.: *Acta Chem. Scand.* **20**, 2711 (1966).
490. SEIP, H. M.: *Studies on the Failure of the First Born Approximation in Electron Diffraction. Selected Topics in Structure Chemistry* (szerk.: ANDERSEN, P.—BAS-TIANSEN, O.—FURBERG, S.). Universitetsforlaget, Oslo 1967.
491. JONES, L. H.: *Spectrochim. Acta* **19**, 329 (1963).
492. BRUNVOLL, J.: magánközlés [490]-ben idézve.
493. lásd például: HARGITTAI I.—LENGYEL S.: *Kémiai Közlemények* **37**, 433 (1972).
494. BRUNVOLL, J.: *J. Mol. Spectry.* **15**, 386 (1965).
495. HAWKINS, N. J.—MATTEW, H. C.—SABOL, W. W.—CARPENTER, D. R.: *J. Chem. Phys.* **23**, 2422 (1955).
496. KAWAI, K.—MURATA, H.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 1008 (1960).
497. EWENS, R. V. G.—LISTER, M.: *Trans. Faraday Soc.* **35**, 681 (1939).
498. HANSON, A. W.: *Acta Cryst.* **15**, 930 (1962).
499. DONOHUE, J.—CARON, A.: *Acta Cryst.* **17**, 663 (1964).
500. DAVIS, M.—HANSON, H. P.: *J. Phys. Chem.* **69**, 3405 (1965).
501. DAVIS, M.—HANSON, H. P.: *J. Phys. Chem.* **71**, 775 (1967).
502. DONOHUE, J.—CARON, A.: *J. Phys. Chem.* **70**, 603 (1966).
503. DONOHUE, J.—CARON, A.: *J. Phys. Chem.* **71**, 777 (1967).
504. BEAGLEY, B.—CRUICKSHANK, D. W. J.—PINDER, P. M.—ROBIETTE, A. G.—SHELDRIK, G. M.: *Acta Cryst.* **B25**, 737 (1969).
505. ALMENNINGEN, A.—HAALAND, A.—WAHL, K.: *Acta Chem. Scand.* **23**, 2245 (1969).

506. BRUNVOLL, J.: *Acta Chem. Scand.* **21**, 1390 (1967).
507. EDGELL, W. F.—WILSON, W. E.—SUMMIT, R.: *Spectrochim. Acta* **19**, 863 (1963).
508. HANSEN, K. W.—BARTELL, L. S.: *Inorg. Chem.* **4**, 1775 (1965).
509. ADAMS, W. J.—BARTELL, L. S.: *J. Mol. Struct.* **8**, 23 (1971).
510. BROCKWAY, L. O.—CROSS, P. C.: *J. Chem. Phys.* **3**, 828 (1935).
511. KIINDIG, P.—MOSKOVITS, M.—OZIN, G. A.: *J. Mol. Struct.* **14**, 137 (1972).
512. PARRY, R. W.: *Coordination Compounds Containing Fluorophosphine Ligands. Coordination Chemistry* (szerk.: KIRCHENER, S.). Plenum Press 1969.
513. NIXON, J. F.: *Endeavour* **32**, 115, 19 (1973).
514. ROBIETTE, A.—SHELDRIK, G. M.—SIMPSON, R. N. F.: *Chem. Commun.* **1968**, 506.
515. ROBIETTE, A.—SHELDRIK, G. M.: [516]-ban idézett magánközlés.
516. LA PLACA, S. J.—HAMILTON, W. C.—IBERS, J. A.—DAVISON, A.: *Inorg. Chem.* **8**, 1928 (1969).
517. SEIP, H. M.—SEIP, R.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 3431 (1970).
518. GAPOTCHENKO, N. I.—ALEKSEEV, N. V.—ANTONOVA, A. B.—ANISIMOV, K. N.—KOLOBOVA, N. E.—RONOVA, I. A.—STRUCHKOV, YU. T.: *J. Organometal. Chem.* **23**, 525 (1970).
519. Гапотченко, Н. И.—Алексеев, Н. В.—Анисимов, К. Н.—Колобова, Н. Е.—Ронова, И. А.: *Журн. структ. химии* **9**, 892 (1968).
520. ALMENNINGEN, A.—JACOBSEN, G. G.—SEIP, H. M.: *Acta Chem. Scand.* **23**, 685 (1969).
521. DAHL, L. F.—RUNDLE, R. E.: *Acta Cryst.* **16**, 419 (1963).
522. LA PLACA, S. J.—HAMILTON, W. C.—IBERS, J. A.: *Inorg. Chem.* **3**, 1491 (1964).
523. HANDY, L. B.—TREICHEL, P. M.—DAHL, L. F.—HAYTER, R. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 336 (1966).
524. COTTON, F. A.—RICHARDSON, D. C.: *Inorg. Chem.* **5**, 1851 (1966).
525. BROCKWAY, L. O.—ANDERSON, J. S.: *Trans. Faraday Soc.* **33**, 1233 (1937).
526. ROBIETTE, A. G.—SHELDRIK, G. M.—SIMPSON, R. N. F.—AYLETT, B. J.—CAMPBELL, J. A.: *J. Organometal. Chem.* **14**, 279 (1968).
527. ROBINSON, W. T.—IBERS, J. A.: *Inorg. Chem.* **6**, 1208 (1967).

528. DEVARAJAN, V.—CYVIN, S. J.: *Acta Chem. Scand.* **26**, 1 (1972).
529. BRIDGES, D. M.—HOLYWELL, G. C.—RANKIN, D. W. H.—FREEMAN, J. M.: *J. Organometal. Chem.* **32**, 87 (1971).
530. ALMENNINGEN, A.—ANDERSEN, B.—ASTRUP, E. E.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 1579 (1970).
531. MARRIOTT, J. C.—SALTHOUSE, J. A.—WARE, M. J.: *Chem. Commun.* **1970**, 595.
532. CYVIN, S. J.—MÜLLER, A.: *Acta Chem. Scand.* **25**, 1149 (1971).
533. MAIS, R. H. B.—OWSTON, P. G.—THOMPSON, D. T.—WOOD, A. M.: *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1744.
534. JARVIS, J. A. J.—MAIS, R. H. B.—OWSTON, P. G.: *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1473.
535. MAIS, R. H. B.—OWSTON, P. G.—THOMPSON, D. T.: *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1735.
536. PAYNE, D. S.—MOKUOLU, J. A. A.—SPEAKMAN, J. C.: *Chem. Commun.* **1965**, 599.
537. EISENBERG, R.—IBERS, J. A.: *Inorg. Chem.* **4**, 773 (1965).
538. MESSMER, G. G.—AMMA, E. L.: *Inorg. Chem.* **5**, 1775 (1966).
539. DAVIS, M. I.—SPEED, C. S.: *J. Organometal. Chem.* **21**, 401 (1970).
540. BEAGLEY, B.—SCHMIDLING, D. G.—CRUICKSHANK, D. W. J.: *Acta Cryst.* **B29**, 1499 (1973).
541. FIELDS, R.—GERMAIN, M. M.—HASZELDINE, R. N.—WIGGANS, P. W.: *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1964; 1969.
542. OBERHAMMER, H.—BRUNE, H. A.: *Z. Naturforsch.* **24a**, 607 (1969).
543. DODGE, R. P.—SCHOMAKER, V.: *Acta Cryst.* **18**, 614 (1965).
544. ALMENNINGEN, A.—HAALAND, A.—WAHL, K.: *Acta Chem. Scand.* **23**, 1145 (1969).
545. EMERSON, G. F.—EHRlich, K.—GIERING, W. P.—LAUTERBUR, P. C.: *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3172 (1966).
546. SEIP, R.: *Acta Chem. Scand.* **26**, 1966 (1972).
547. BARTELL, L. S.—ROTH, E. A.—HOLLOWELL, C. D.—KUCHITSU, K.—YOUNG, J. E., JR.: *J. Chem. Phys.* **42**, 2683 (1965).
548. KUCHITSU, K.: *J. Chem. Phys.* **44**, 906 (1966).
549. STALICK, J. K.—IBERS, J. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5333 (1970).
550. McADAM, A.—FRANCIS, J. N.—IBERS, J. A.: *J. Organometal. Chem.* **29**, 131 (1971); **29**, 149 (1971).
551. BRUNVOLL, J.—CYVIN, S. J.: *Acta Chem. Scand.* **22**, 2709 (1968).

552. ADAMS, D. M.—SQUIRE, A.: J. Chem. Soc. A **1968**, 2817.
553. Гапотченко, Н. И.—Стручков, Ю. Т.—Алексеев, Н. В.—Ронова, И. А.: Журн. структ. химии **14**, 419 (1973); előzetes közlemény: GAPOTCHENKO, N. I.—ALEKSEEV, N. V.—KOLOBOVA, N. E.—ANISIMOV, K. N.—RONOVA, I. A.—JOHANSSON, A. A.: J. Organometal. Chem. **35**, 319 (1972).
554. SVEC, H. J.—JUNK, G.: J. Am. Chem. Soc. **89**, 2836 (1967).
555. DAHL, L. F.—ISHISHI, E.—RUNDLE, R. E.: J. Chem. Phys. **26**, 1750 (1957).
556. Андрианов, В. Г.—Бирюков, Б. П.—Стручков, Ю. Т.: Журн. структ. химии **10**, 1129 (1969).
557. BENTHAM, J. E.—RANKIN, D. W. H.: J. Organometal. Chem. **30**, C54 (1971).
558. VENIAMINOV, N. N.—USTYNYUK, YU. A.—ALEKSEEV, N. V.—RONOVA, I. A.—STRUCHKOV, YU. T.: J. Organometal. Chem. **22**, 551 (1970).
559. Вениаминов, Н. Н.—Устынюк, Ю. А.—Алексеев, Н. В.—Ронова, И. А.—Стручков, Ю. Т.: Журн. структ. химии **13**, 136 (1972).
560. Вениаминов, Н. Н.—Устынюк, Ю. А.—Стручков, Ю. Т.—Алексеев, Н. В.—Ронова, И. А.: Журн. структ. химии **11**, 127 (1970).
561. Вениаминов, Н. Н.—Устынюк, Ю. А.—Алексеев, Н. В.—Ронова, И. А.—Стручков, Ю. Т.: Докл. АН СССР **199**, 346 (1971).
562. Вениаминов, Н. Н.—Устынюк, Ю. А.—Алексеев, Н. В.—Ронова, И. А.—Стручков, Ю. Т.: Журн. структ. химии **12**, 952 (1971).
563. DREW, D. A.—HAALAND, A.: Acta Chem. Scand. **26**, 3079 (1972).
564. TANIMOTO, M.—KUCHITSU, K.—MORINO, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 2519 (1969).
565. HAALAND, A.—NOVAK, D. P.: Acta Chem. Scand. **A28**, 153 (1974).
566. DREW, D. A.—HAALAND, A.: Acta Chem. Scand. **26**, 3351 (1972).
567. Акишин, П. А.—Спиридонов, В. П.: Кристаллография **2**, 475 (1957).
568. BJØRSETH, A.—DREW, D. A.—MARSTOKK, K. M.—MØLLENDAL, H.: J. Mol. Struct. **13**, 233 (1972).
569. HAALAND, A.—NOVAK, D. P.: magánközlés. Oslo 1973.
570. COTTON, F. A.—REYNOLDS, L. T.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 269 (1958).

571. DREW, D. A.—HAALAND, A.: Chem. Commun. **1972**, 1300.
572. DREW, D. A.—HAALAND, A.: Acta Chem. Scand. Meg-jelenés alatt.
573. EINSTEIN, F. W. B.—GILBERT, M. M.—TUCK, D. G.: Inorg. Chem. **11**, 2832 (1972).
574. HAALAND, A.—WEIDLEIN, J.: J. Organometal. Chem. **40**, 29 (1972).
575. SHIBATA, S.—BARTELL, L. S.—GAVIN, R. M., JR.: J. Chem. Phys. **41**, 717 (1964).
576. TYLER, J. K.—COX, A. P.—SHERIDAN, J.: Nature **183**, 1182 (1959).
577. Алексеев, Н. В.—Ронова, И. А.: Журн. структ. химии **7**, 103 (1966).
578. Ронова, И. А.—Алексеев, Н. В.: Докл. АН СССР **174**, 614 (1967).
579. Ронова, И. А.—Алексеев, Н. В.—Гапотченко, Н. И.—Стручков, Ю. Т.: Журн. структ. химии **11**, 584 (1970).
580. RONOVA, I. A.—ALEKSEEV, N. V.—GAROTCHENKO, N. I.—STRUCHKOV, YU. T.: J. Organometal. Chem. **25**, 149 (1970).
581. MORINO, Y.—UEHARA, U.: J. Chem. Phys. **45**, 4543 (1966).
582. Ткачев, В. В.—Атовмян, Л. О.: Журн. структ. химии **13**, 287 (1972).
583. Спиридонов, В. П.—Акишин, П. А.—Цирельников, В. И.: Журн. структ. химии **3**, 329 (1962).
584. Ронова, И. А.—Алексеев, Н. В.: Докл. АН СССР **185**, 1303 (1969).
585. GANIS, P.—ALLEGRA, G.: az [584] hivatkozásban idézve.
586. LISTER, M.—SUTTON, L. E.: Trans. Faraday Soc. **37**, 393 (1941).
587. ALMENNINGEN, A.—HAALAND, A.—MOTZFELDT, T.: J. Organometal. Chem. **7**, 97 (1967).
588. HAALAND, A.—LUSZTYK, J.: magánközlés. Oslo 1973.
589. HAALAND, A.: Acta Chem. Scand. **19**, 41 (1965).
590. FRITZ, H. P.—LÜTTKE, W.: Proc. Vth Intern. Conf. Coord. Chem. The Chemical Society, Spec. Publ. **13**, London 1959.
591. FRITZ, H. P.—LÜTTKE, W.—STAMMREICH, H.—FORNERIS, R.: Chem. Ber. **92**, 3246 (1959).
592. JELLINEK, F.: Nature **187**, 871 (1960); J. Organometal. Chem. **1**, 43 (1963).
593. COTTON, F. A.—DOLLASE, W. A.—WOOD, J. S.: J. Am. Chem. Soc. **85**, 1543 (1963).
594. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—FERNHOLT, L.: Kgl. Norske Videnskab. Selskabs. Skrifter **3**, (1958).

595. NGAI, L. H.—STAFFORD, F. E.—SCHÄFER, L.: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 48 (1969).
596. SCHÄFER, L.—SOUTHERN, J. F.—CYVIN, S. J.: *Spectrochim. Acta* **27A**, 1083 (1971).
597. SCHÄFER, L.—SOUTHERN, J. F.—CYVIN, S. J.—BRUNVOLL, J.: *J. Organometal. Chem.* **24**, C13 (1970).
598. BRUNVOLL, J.—CYVIN, S. J.—SCHÄFER, L.: *J. Organometal. Chem.* **27**, 69 (1971).
599. CYVIN, S. J.—BRUNVOLL, J.—SCHÄFER, L.: *J. Chem. Phys.* **54**, 1517 (1971).
600. ALMENNINGEN, A.—HAALAND, A.—MOTZFELDT, T.: On the Molecular Structure of Manganese Dicyclopentadienide, $Mn(C_5H_5)_2$. Selected Topics in Structure Chemistry (szerk.: ANDERSEN, P.—BASTIANSEN, O.—FURBERG, S.). Universitetsforlaget, Oslo 1967.
601. SEIBOLD, E. A.—SUTTON, L. E.: *J. Chem. Phys.* **23**, 1967 (1955).
602. АКИШИН, П. А.—РАМБИДИ, Н. Г.—БРЕДИХИНА, Т. Н.: *Журн. структ. химии* **2**, 476 (1961).
603. BOHN, R. K.—HAALAND, A.: *J. Organometal. Chem.* **5**, 470 (1966).
604. HAALAND, A.—NILSSON, J. E.: *Chem. Commun.* **1968**, 88.
605. HAALAND, A.—NILSSON, J. E.: *Acta Chem. Scand.* **22**, 2653 (1968).
606. MILLER, S. A.—TEBOTH, J. A.—TREMAINE, J. F.: *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
607. KEALY, T. J.—PAUSON, P. L.: *Nature* **168**, 1039 (1951).
608. FISCHER, E. O.—PHAB, W.: *Z. Naturforsch.* **76**, 377 (1952).
609. WILKINSON, G.—ROSENBLUM, M.—WHITING, M. C.—WOODWARD, R. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2125 (1952).
610. LIPPINCOTT, E. R.—NELSON, R. D.: *Spectrochim. Acta* **10**, 307 (1958).
611. FRITZ, H. P.: *Advan. Organometal. Chem.* **1** (1964).
612. РОНОВА, И. А.—АЛЕКСЕЕВ, Н. В.: *Журн. структ. химии* **7**, 886 (1966).
613. RONOVA, I. A.—BOCHVAR, D. A.—CHISTJAKOV, A. L.—STRUCHKOV, YU. T.—ALEKSEEV, N. V.: *J. Organometal. Chem.* **18**, 337 (1969).
614. HEDBERG, L.—HEDBERG, K.: *J. Chem. Phys.* **53**, 1228 (1970).
615. COX, A. P.—BRITTAİN, A. H.: *Trans. Faraday Soc.* **66**, 557 (1970).
616. SCHÄFER, L.—BRUNVOLL, J.—CYVIN, S. J.: *J. Mol. Struct.* **11**, 459 (1972).

617. BRUNVOLL, J.—CYVIN, S. J.—EWBANK, J. D.—SCHÄFER, L.: *Acta Chem. Scand.* **26**, 2161 (1972).
618. HAALAND, A.: *Studies on the Structures of Organometallic Compounds*. Universitetsforlaget, Oslo 1969.
619. FISCHER, O.—FRITZ, H. P.: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. **1**, Academic Press, New York 1959.
620. WILKINSON, G.—COTTON, F. A.: *Progress in Inorganic Chemistry*. **1**, Interscience Publishers, New York 1959.
621. FRITZ, H. P.: *Advances in Organometallic Chemistry* **1**, Academic Press, New York 1964.
622. SUNDBOM, M.: *Acta Chem. Scand.* **20**, 1608 (1966).
623. Лопатко, О. Я.—Клименко, Н. М.—Дяткина, М. Е.: *Журн. структ. химии* **13**, 1128 (1972).
624. HARDGRAVE, G. L.—TEMPLETON, D. H.: *Acta Cryst.* **12**, 28 (1959).
625. Калуски, З. Л.—Стручков, Ю. Т.—Авоян, Р. Л.: *Журн. структ. химии* **5**, 743 (1964).
626. MACDONALD, A. C.—TROTTER, J.: *Acta Cryst.* **17**, 872 (1964).
627. Калуски, З. Л.—Стручков, Ю. Т.: *Журн. структ. химии* **6**, 316 (1965).
628. SCHÄFER, L.—BRUNVOLL, J.—CYVIN, S. J.: *J. Mol. Struct.* **11**, 459 (1972).
629. CYVIN, S. J.—BRUNVOLL, J.—SCHÄFER, L.: *J. Chem. Phys.* **54**, 1517 (1971).
630. BRUNVOLL, J.—CYVIN, S. J.—SCHÄFER, L.: *J. Organometal. Chem.* **36**, 143 (1972).
631. CYVIN, S. J.—CYVIN, B. N.—BRUNVOLL, J.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 3420 (1970).
632. SCHÄFER, L.—EWBANK, J. D.—CYVIN, S. J.—BRUNVOLL, J.: *J. Mol. Struct.* **14**, 185 (1972).

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó igazgatója

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor

Műszaki szerkesztő: Csákvári András

Borító- és kötéstervező: Urai Erika munkája

Terjedelem: 14,2 (A/5) ív — AK 155 k 7477

74.665 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György



A KÉMIA
ÚJABB EREDMÉNYEI
24. kötet

Szerkeszti Csákvári Béla

A kötet két munkát tartalmaz az elméleti szerves kémia témaköréből. Gáti Gyula a katalitikus reakciók mechanizmusára levonható általános következtetéseket rendszerezi az általa tárgyalt reakciótípus, a heterogén katalitikus olefin-izomerizáció beható tanulmányozásával.

Márton József, Simon L. Péter, Bursics László és Horváth László a szerves kémia egyik legtöbbet vizsgált reakciótípusával, az elektrofil aromás szubsztitúcióval foglalkozik a kinetikus izotópeffektus és az átmeneti állapotok szerkezete közötti összefüggés feltárása útján.

Kb. 200 oldal • Kötve kb. 28,— Ft



Ára: 37,— Ft

ISBN 963 05 0465 0