



SZÉKFOGLALÓ ELŐADÁSOK A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIÁN

Hargittai Magdolna

MOLEKULASZERKEZETEK
A SZERVETLEN KÉMIÁBAN



Terintetes Nagy 97

szemléltető szabályainak 32. és a legy szót:
újra újonnan választott tag, a külsőt kivétel
szabályába tartozó dolgozat felolvasásáért,
kézenfekvő megnevezés esetén beüldö
legkelebb egy év alatt széklet foglalt; külsőben meg
száza megnevezésén.

Lehetetlen esetek, melyekben kivált vidéken la
gátolhatatlan a határvit megőrzés: de hallgat
elűzni a szabály megnevezés tartatását, amelyet
mint összes szabályzatunkat székletbe tekintem
következésképpen figyelembe kell venni. J. Aladein
széklettel.

Indoklásba hozatik tehát, hogy egyetlene az
1861. igt. választott székletfoglatás által megnevezés
kelt ^{rendes} tagok nevei a kivételből kitöröltesse, az 1861-
és 1865-ig választott a szabályokra emeltesse, jö
vőre pedig a titokzatos hivatal oda utasítsa, hogy
evidenciában tartás végett az újon választottakat,
míg széklet nem foglaltak, a sorozatba fel ne vegye.

853
1865

Jan. 26. 1865.
Zollner Mór
Lugany Béla
Hollán Ernő

Kemény László
Königsberg László
Jóshörményi
r. tag Jolly János utca
Gyöngyösi utca 3

Hargittai Magdolna

MOLEKULASZERKEZETEK
A SZERVETLEN KÉMIABAN

SZÉKFOGLALÓK
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIAÁN

A 2004. május 3-án megválasztott
akadémikusok székfoglalói

Hargittai Magdolna

MOLEKULASZERKEZETEK
A SZERVETLEN KÉMIAÁBAN



Magyar Tudományos Akadémia • 2014

Az előadás elhangzott 2004. szeptember 14-én

Sorozatszerkesztő: Bertók Krisztina

Olvasószerkesztő: Laczkó Krisztina

Borító és tipográfia: Auri Grafika

ISSN 1419-8959

ISBN 978-963-508-754-9

© Hargittai Magdolna

Kiadja a Magyar Tudományos Akadémia
Kiadásért felel: Lovász László, az MTA elnöke
Felelős szerkesztő: Kindert Judit
Nyomdai munkálatok: Kódex Könyvgyártó Kft.

BEVEZETÉS

A 20. század kémiájának egyik nagy eredménye volt a kémiai kötés természete és a molekulaszervezet, a molekulageometria közötti összefüggések felismerése és feltárása. Azt is viszonylag hamar felismerték, hogy a molekulaszervezet, a molekulaszimmetria, valamint az anyagok kémiai viselkedése és a kémiai tulajdonságok között szoros és meghatározó összefüggés van. Gondoljunk csak a kiralitás fontosságára a gyógyszerek körében, mennyire más tulajdonságú lehet ugyanannak a molekulának a jobbra és a balra forgató változata.

A molekulaszervezet fontosságának a felismerése, természetesen, maga után vonta a szerkezetvizsgálati módszerek fejlődését, és egyre több vegyület molekulaszervezetét határozták meg, elsősorban szerves vegyületekét. Ebből a szempontból a szervetlen kémia különbözik a szerves kémiától. A szerves molekulák szerkezetének meghatározását és megértését nagymértékben elősegíti az, hogy a legtöbb esetben gázfázisú és szilárd fázisú szerkezetük lényegében azonos; legfeljebb kis szerkezeti eltérések utalnak a szilárd fázisban fellépő intermolekuláris kölcsönhatások következményeire. A szervetlen kémia viszont nagyrészt olyan anyagokkal foglalkozik, amelyek közönséges körülmények között nem molekuláris felépítésűek. Gondoljunk csak az ásványokra, például a szilikátokra és a zeolitokra, de ugyanúgy gondolhatunk különböző oxid-, szulfid- vagy halogenid-ásványokra. Vegyük a legegyszerűbb példát, a közönséges konyhasót. Ennek kristályában nincsenek molekulák, a kristály nátrium- és kloridionokból épül fel. Minden nátriumion hat kloridion vesz körül, és ugyanúgy minden kloridion hat nátriumion; kétatomos NaCl-egységeket

nem találunk benne. Ahhoz, hogy a nátrium-klorid molekuláit vizsgálhassuk, a konyhasót el kell párologtatnunk. A gázfázis az, ahol ezek a rendszerek molekuláris állapotban léteznek. Pályám során elsősorban ezzel foglalkoztam: szervesetlen vegyületek molekuláinak gázfázisú szerkezetvizsgálatával.

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

AZ ALKALMAZOTT SZERKEZETVIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A szervesetlen molekulák szerkezetének meghatározásához kísérleti és elméleti módszereket alkalmaztam. A kísérleti módszerek között elsősorban a gázfázisú elektrondiffrakciót kell említenem.¹ Ennek a módszernek a lényege az, hogy az elpárologtatott molekulák nyalábját bevezetjük a diffrakciós készülékbe, ahol azok gyors elektronok nyalábjával találkoznak, az elektronok szóródnak a molekulákon, és ezt a szórási képet lefényképezzük. Az elektronszórási kép, amely diffúz koncentrikus gyűrűkből áll, minden geometriai és rezgési információt tartalmaz a gőzben lévő valamennyi molekula szerkezetéről. A mi feladatunk „csupán” az, hogy ezt az információt kinyerjük belőle. Az elektrondiffrakció mellett alkalmaztunk még kvadrupólusos tömegspektrometriát, és amikor csak lehetséges, rezgési spektroszkópiai információt is a minél teljesebb szerkezetmeghatározás céljából. Az utóbbi időben egyre intenzívebben foglal-

kozunk elméleti, kvantumkémiái számításokkal is, és ezen módszerek együttesével határozzuk meg a lehető legpontosabban és legrészletesebben a molekulák szerkezetét. A kutatás befejező részében a felhalmozott információból következtetünk a molekulaszervezeteket jellemző törvényszerűségekre és a szerkezeti, valamint más tulajdonságok összefüggéseire.

VIZSGÁLT RENDSZEREK

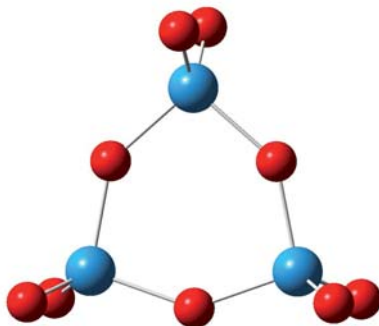
Kutatói munkásságom során a következő molekulacsoportokkal foglalkoztam: szervetlen oxidokkal, kénvegyületekkel, donor-akceptor komplexekkel, szervetlen azidokkal, karbénanalógokkal és fém-halogenidekkel. Ezek közül három témát említek itt, a szervetlen oxidokat, a donor-akceptor komplexeket és a fém-halogenideket.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

Szervetlen oxidok

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

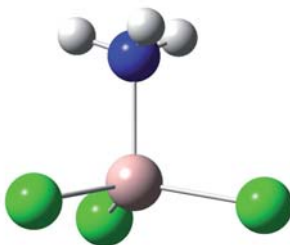
Donor-akceptor komplexek

Hat ide tartozó molekula szerkezetét határoztam meg: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$,³ $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NH}_3$,⁴ $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$,⁵ $\text{GaBr}_3 \cdot \text{NH}_3$,⁴ $\text{BF}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ⁶ és $\text{BCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ⁶. Egy donor-akceptor komplex két, önmagában is létező semleges molekula egyesü-



1. ábra. A volfrám-trioxid-trimer molekulaszerkezete

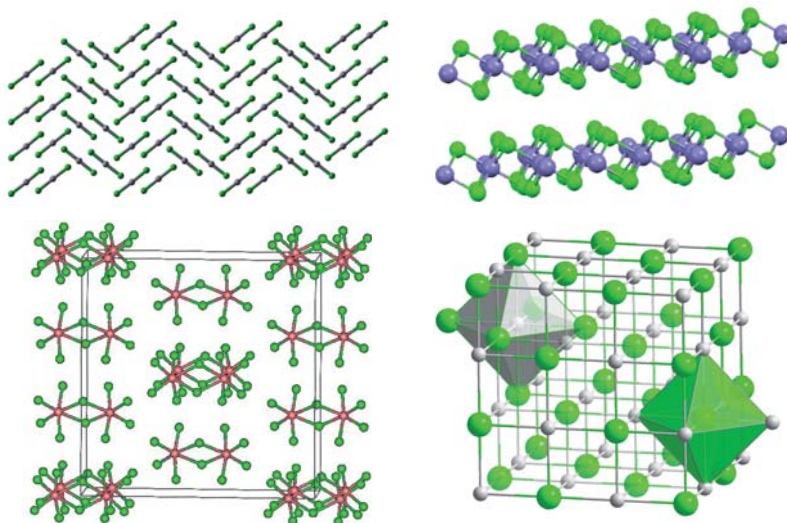
lésével jön létre, egy donor, mint például az ammónia, és egy akceptor, mint például az alumínium-klorid egyesüléséből, a donor-akceptor kötés kialakulása révén. A 2. ábra az $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ molekula szerkezetét mutatja be. Nemcsak a molekulák szerkezetét határoztam meg, hanem általánosan érvényes összefüggéseket is megállapítottam arra vonatkozóan, hogy hogyan változik meg a két kiindulási molekula, tehát a donor és az akceptor szerkezete a donor-akceptor kötés létrejötte következtében. A bekövetkező változások közül talán a legfontosabb az, hogy az akceptormolekula, amely önmagában sík alakú, a donor-akceptor kötés létrejötte következtében piramisossá válik.⁷



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

Fém-halogenidek

A fém-halogenidek szerkezetével foglalkoztam a legintenzívebben az elmúlt húsz év során.^{8,9,10} A 3. ábra néhány tipikus fém-halogenid szerkezetét mutatja be kristályos fázisban. Ritka az az eset, amikor a kristályban molekulák léteznek, erre példa az ábra bal oldalán látható két szerkezet, a higany-diklorid (fent) és a tantál-pentaklorid (lent); az előbbi monomer, míg a TaCl_5 dimer molekulák formájában építi fel a kristályt. A legtöbb fém-halogenid közönséges körülmények között ionkristály, erre példák az ábra jobb oldalán látható szerkezetek, kétdimenziós rétegrácsok (fent: alumínium-triklorid) és háromdimenziós térrácsok (lent: konyhasó, NaCl), amelyekben a fémionokat általában nagy koordinációban veszik körül a halogénionok. Ahhoz, hogy e fém-halogenidek molekulaszervezetét meghatározzuk, el kell őket párologtatnunk. Ehhez, kis



3. ábra. Fém-halogenidek kristályszerkezetei; bal oldalon: HgCl_2 és TaCl_5 ; jobb oldalon: AlCl_3 és NaCl

illékonyáguk miatt, magas kísérleti hőmérsékletre van szükség. Nem egyértelmű, hogy a hevítés hatására milyen formában párolognak el ezek a rendszerek; monomer molekulákként, dimerként vagy akár nagyobb asszociátumokban, esetleg többféle egység keverékeként jelentkeznek a gőzükben. Lehetséges, hogy a hevítés hatására szétbomlanak, tehát nem élik túl a molekulák a hevítést, ilyenkor természetesen nem lehet a szerkezetüket a gázfázisban meghatározni. Végül, éppen erős reakciókészségük miatt az is előfordulhat, hogy a mintatartó anyagával reakcióba lépnek. Így például teljesen egyértelmű volt az első pár próbálkozás után, hogy rozsdamentes acélból nem célszerű készíteni a mintatartó ampullákat, mert a vasat nagyon könnyen megtámadják a fém-halogenidek, és ennek az eredménye az, hogy a gőzben vas-halogenideket találunk. Összességében megállapítható, hogy a fém-halogenidek gőzeire jellemző a bonyolult összetétel. Megbízható vizsgálatukhoz a csoportunkban megvalósított kombinált elektrondiffrakciós-kvadrupólusos tömegspektrométeres módszer bevezetése fontos lépés volt.¹¹ Segítségével az egyébként eléggé időigényes elektrondiffrakciós analízis megkezdése előtt meg lehet bizonyosodni arról, hogy a gőzben valóban annak a fém-halogenidnek a molekulái léteznek, amelyek szerkezetvizsgálata volt a vizsgálat célja, és az is hasznos információ, ha látjuk előre, hogy azok monomerként, dimerként vagy egyáltalában milyen összetételben párolognak el.

A fém-halogenid-gőzökben létező molekulák másik jellegzetessége a kis frekvenciájú, nagy amplitúdójú mozgás. Ennek következtében a molekulák átlagos szerkezetének a szimmetriája általában kisebb, mint az egyensúlyi szerkezetük szimmetriája. A kísérleti módszerek átlagszerkezetet mérnek, míg a kvantumkémiai számítások eredménye az úgynevezett egyensúlyi geometria, amely a molekulák potenciálisenergia-felülete minimumának felel meg. A kettő még viszonylag merev többatomos molekulák esetében sem teljesen azonos, a különösen mozgékony és erősen anharmonikus rezgéseket végző fém-

halogenidek esetében pedig jelentősen eltérhet egymástól, mind a molekulák szimmetriájában, mind pedig a kötéshosszaikban.¹²

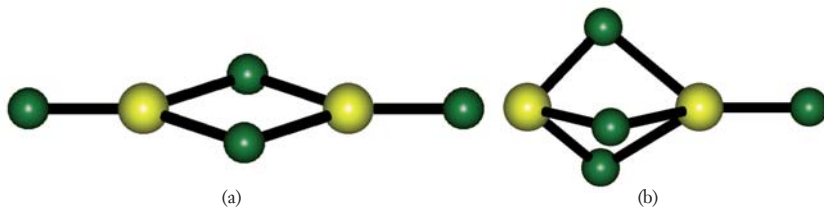
A továbbiakban néhány fém-halogenid csoport molekuláinak a szerkezetét mutatom be. Ezek csupán egy kis részét képezik az általunk vizsgált rendszereknek. Főleg olyan szerkezetek szerepelnek, amelyek valamilyen szempontból meglepetést okoztak.

Alkáliföldfém-dihalogenidek és dimerjeik

Az alkáliföldfém-dihalogenidek egyszerű háromatomos molekulák, mégis szerkezetük mind a mai napig kihívást jelent a szerkezeti kémikus számára. Korábban az volt az általános elképzelés, hogy az összes ide tartozó molekula lineáris. Ma már tudjuk, hogy csak a könnyebb fémek halogenidjei, tehát elsősorban a berillium és a magnézium dihalogenidjei lineárisak, a nehezebb fémeké, különösen a stronciumé és a báriumé viszont hajlított. A kalcium-halogenidek között a fluorid hajlított, a klorid és a bromid pedig lineáris. Néhányra közülük, éppen a rendkívül lapos hajlítási potenciáljuk miatt, a kvázilineáris elnevezés a helyes.¹³

Dimerjeik szerkezetéről egész a legutóbbi időig az volt az elképzelés, hogy ezek a molekulák D_{2h} -szimmetriájúak (4a ábra), két halogénhíd által létesített négyes gyűrűvel. Néhány éve megvizsgáltuk, hogy vajon ez az elképzelés érvényes-e az összes alkáliföldfém-halogenidre. Számításaink azt mutatják, hogy azokban az esetekben, amikor a monomer lineáris, tehát a berillium- és a magnézium-dihalogenidek esetében, a dimernek valóban D_{2h} -szimmetriájú a szerkezete. Ugyanakkor, nem kis meglepetésre, azt tapasztaltuk, hogy az összes hajlított monomer, mint például a SrF_2 vagy a BaCl_2 , egészen más szerkezetű dimert alkot. Ahogy a 4b ábra mutatja, ez egy C_{3v} -szimmetriájú szerkezet, amelyben a kapcsolatot három halogénhíd létesíti. Ezt a meglehetősen poláris szerkezetet legegyszerűbb $[\text{MX}_3]^- \text{MX}^+$ ionos formában elképzelni. Azt is érde-

mes megemlíteni, hogy a hajlított monomerekből képzett dimerek esetében az általánosan elfogadott D_{2h} -szimmetriájú szerkezet nem is felel meg minimumnak a potenciálisenergia-felületen, hanem az csak egy másodrendű nyeregpont. Ugyanakkor, a C_{3v} -szimmetriájú szerkezet stabilis még azon dimerek esetében is, amelyek minimumszerkezete D_{2h} -szimmetriájú, igaz, nagy energiával, tehát kísérletileg nem reális a megvalósulása.¹⁴

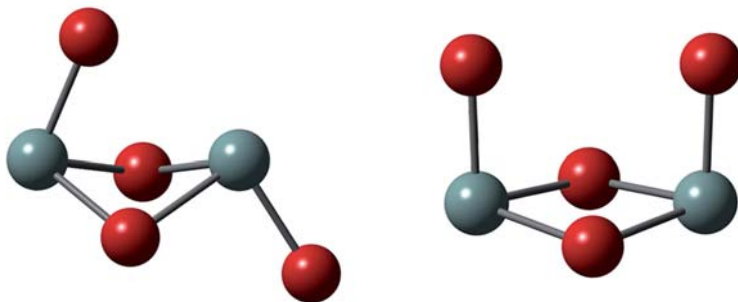


4. ábra. Alkáliföldfém-dihalogenidek szerkezete (a) D_{2h} -szimmetriával, (b) C_{3v} -szimmetriával

A 14. csoportbeli fémek dihalogenidjeinek dimerjei

Itt az ón- és az ólom-dihalogenidek dimerjeit említtem. Ezekre korábban szintén a megszokott D_{2h} -szimmetriájú szerkezetet tételezték fel (lásd *4a ábra*), noha meg kell jegyezni, hogy ez nem is olyan egyértelmű. Ezeknek a fématomoknak van egy úgynevezett magános elektronpárja, és mint jól ismert, a magános elektronpár nagy térigénye miatt a monomer dihalogenid-molekulák egyértelműen hajlítottak. Várható lenne, hogy a magános elektronpár térigénye a dimerekben ugyanúgy jelentkezik, mint a monomerekben, ezt pedig a D_{2h} -szimmetriájú szerkezet nem biztosítja. Az ón-diklorid és -dibromid dimerjeire végzett számításaink azt mutatják, hogy a D_{2h} -szerkezet valóban nem stabilis, és a valódi szerkezet ettől lényegesen eltér az *5. ábra* szerint.^{15,16} Két egymáshoz hasonló energiájú szerkezetet találtunk, látható, hogy mind-

kettőben biztosított a magános elektrópár térigénye. A két szerkezet között az energiakülönbség csupán 2–2,5 kcal/mol, és ez egyben azt is jelenti, hogy a gőzfázisban, az elektrondiffrakciós kísérlet körülményei között, mindkét forma jelen lehet, ha nem is azonos súllyal. Az ón-dibromid elektrondiffrakciós vizsgálatában mindössze 2–3% dimert tudtunk a gőzben kimutatni, a termodinamikai számításokkal teljes összhangban, és ez kevés ahhoz, hogy azok szerkezetét a kísérletből meghatározhassuk.



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

A réz-klorid gőzében lévő molekulák és szerkezetük

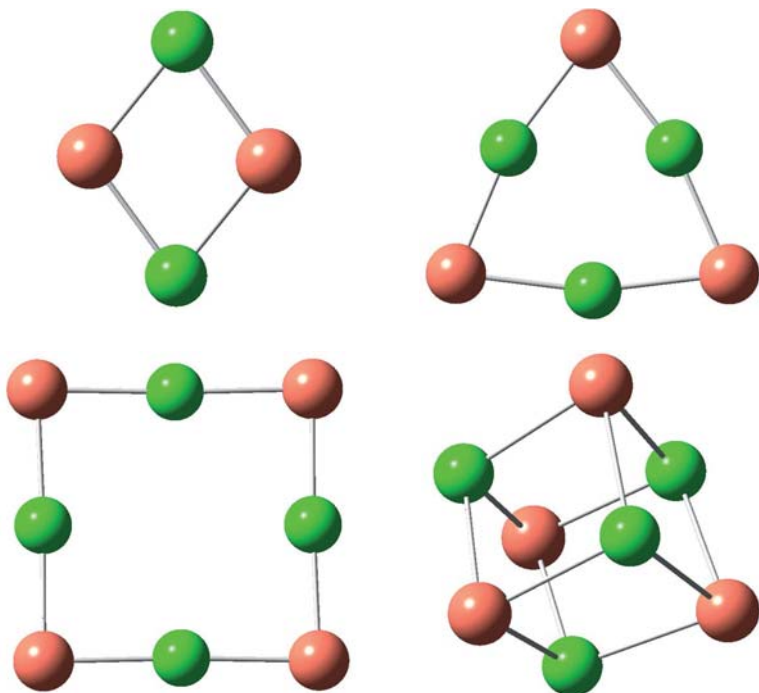
Már 1879-ben Meyer és Meyer gőznyomásmérések alapján megállapították,¹⁷ hogy a réz-klorid gőzének az összetétele valószínűleg bonyolult, több különböző asszociációs fokú molekulával. Több spektroszkópai és tömegspektrométeres vizsgálat is igazolta, hogy valóban, a gőzben sokféle molekulaegység van; dimerek, trimerek, tetramerek, sőt még egész kis mennyiségben pentamereket is találtak. Az 1980-as években döntöttünk úgy, hogy megpróbáljuk meghatározni elektrondiffrakcióval ezeknek a molekuláknak a szerkezetét, de ez a próbálkozásunk sikertelennek bizonyult, éppen a gőzben lévő többféle molekula hasonló – és ezért egymással erősen korreláló – kötéshossza miatt. Megpró-

báltuk túlhevíteni a gőzt abban a reményben, hogy a nagyobb egységek, mint például a tetramerek, disszociálódnak, és egyszerűbbé válik a kép. Ez nem vált be, és a témát félre kellett tennünk. Az utóbbi években a kvantumkémiai számítások már elég megbízhatóvá váltak ahhoz, hogy bizonyos információt tudjanak szolgáltatni az elektrondiffrakciós analízis megkönnyítésére.

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

Kiszámítottuk a réz-klorid monomer, dimer, trimer és tetramer molekulák szerkezetét, és a különböző molekulák kötэшosszainak különbségét rögzítve az elektrondiffrakciós analízisben meghatároztuk a gőzfázisban lévő molekulák szerkezetét. Azt találtuk, hogy a 700 kelvinen végzett kísérletben főleg a tetramer- és a trimermolekulák voltak jelen, mintegy 80% trimer és 20% tetramer, míg a magasabb hőmérsékleten bonyolultabbnak adódott a gőzösszetétel. A tetramerek nagy része itt már elbomlott, habár közel 8% még maradt belőlük, ugyanakkor elég jelentős mennyiségben, mintegy 40%-ban megjelent a dimer is a fő komponens, az 52% trimer mellett.¹⁸

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



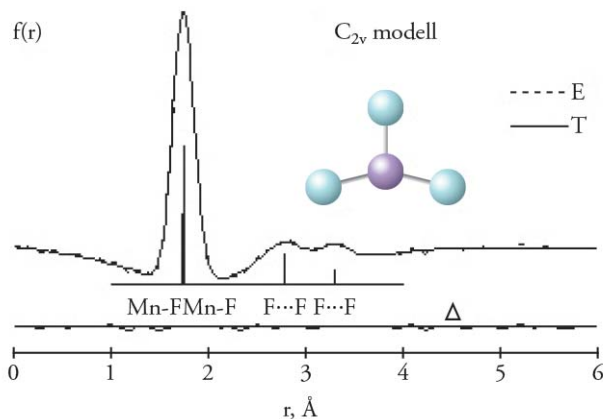
6. ábra. Réz-klorid molekulák modelljei

Mangán-trifluorid

Ezzel a vizsgálattal elsőként mutattuk ki a Jahn–Teller-effektus jelentkezését gázfázisú molekulák geometriájában.¹⁹ A Jahn–Teller-effektus eredeti megfogalmazása szerint egy nem lineáris, szimmetrikus, elfajult elektronállapotú molekula nem stabilis, és ezért kisebb szimmetriájú szerkezeté torzul, így a degeneráltság megszűnik.²⁰ A mangán-trifluorid kristály a Jahn–Teller-effektus egyik iskolapéldája. Ebben a mangániont hatos koordinációban veszik körül a fluoridionok, de nem egyforma távolságban, mint ahogy ezt egy szabályos oktaéderes elrendeződésben várnánk, mert két egymással szemközti fluoridion jóval távolabb van, mint a másik négy, tehát a szerkezet tetragonálisan megnyúlt, D_{4h} -szimmetriájú. Elektronidiffrakciós vizsgálatunk és a párhuzamosan végzett kvantumkémiail számításaink segítségével megállapítottuk, hogy a MnF_3 szabad molekuláiban is bekövetkezik a Jahn–Teller-torzulás, és ennek következtében a molekula a várható legnagyobb (D_{3h}) szimmetriájú alak helyett csak C_{2v} -szimmetriájú; két 106° -os és egy 148° -os kötésszöggel, valamint egy rövidebb és két hosszabb kötéssel. A torzulás stabilizálja a molekulát.

A Jahn–Teller-effektus a molekula elektronszerkezete és rezgései közötti kapcsolatot, azok csatolását jelenti, és mint ilyen az úgynevezett Born–Oppenheimer-közelítés alóli kivételnek tekinthető. Annak, hogy ez a torzulás bekövetkezhesen, bizonyos előfeltételei vannak, amelyeket legcélszerűbben csoportelméleti meggondolásokkal tárgyalhatunk.²¹ A torzulás csak akkor lehetséges, ha a molekula alap-elektronállapotának (annak szimmetriájának) önmagával képzett direkt szorzata magába foglal olyan szimmetriájú elemeket (irreducibilis reprezentációkat), mint a molekula valamelyik normálrezgésének a szimmetriája. Könnyen levezethető, hogy az a közös irreducibilis reprezentáció, amely elvezethet a geometria torzulásához e' szimmetriájú, és a megfelelő rezgés épp a fentiekben leírt típusú torzulást okozza egy szimmetrikus trigonális sík molekulában.

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



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

Arany-halogenidek

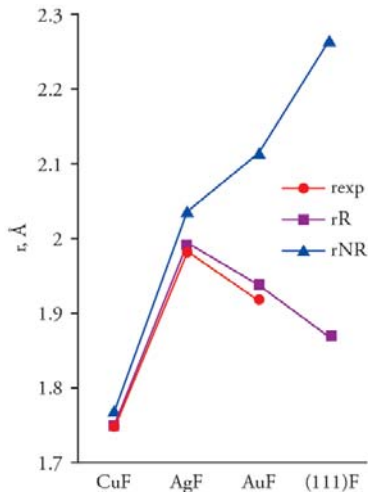
Mind elektrondiffrakcióval, mind pedig kvantumkémiai számításokkal vizsgáltuk az arany trihalogenidjeit,^{22,23,24} és csak kvantumkémiai számításokkal a monohalogenideket.²⁴ Ez a molekulacsoport több szempontból is hálás téma a szerkezeti kémikus számára, ilyenek a relativisztikus effektusok, a Jahn–Teller-effektus és az úgynevezett aurofil kölcsönhatás. Érdekességként megemlítem, hogy Paul Dirac, aki a relativisztikus effektus leírásának az egyik úttörője volt

^a Az elektrondiffrakciós radiális eloszlás a molekulán belüli atomtávolságok valószínűségi sűrűség-eloszlása. Fontos megadni az eloszlás fizikai tartalmát, mert a név ezt nem fejezi ki.

– és még ma is az ő egyenleteit használjuk ennek az effektusnak a leírására –, nem gondolta, hogy az atomi és a molekulaszervezetben ez a hatás jelentkezne. Ugyanúgy egy másik Nobel-díjas, Shaldon Glashow is úgy képzelte, hogy noha az atom egy kvantumrendszer, az egyáltalán nem relativisztikus, éppen ezért a leírásához nincs szükség a relativisztikus hatás figyelembevételére. A továbbiakban látni fogjuk, hogy mindketten alábecsülték ennek a hatásnak a jelentőségét a szerkezeti kémiában. A relativisztikus hatás vizsgálatára az arany-halogenidek ideálisak, hiszen a periódusos rendszerben ez a hatás az aranynál éri el a maximumát.

Három módon jelentkezik a relativisztikus hatás a molekulákban, ezek az s pályák zsugorodása, a d pályák kiterjedése és a spin-pálya csatolás. Az elektron tömegének relativisztikus növekedése folytán az 1s pálya – és az ortogonalitás következtében az összes többi héj s pályája is – zsugorodik, ez az elsődleges effektus. Ez egy másodlagos hatást von maga után. Mivel az s pályák, zsugorodásuk következtében, közelebb kerülnek a maghoz, jobban árnyékolják a magtöltést, ennek következtében a d és kisebb mértékben az f pályák is lazulnak, energetikailag destabilizálódnak, és kiterjednek. Végül a harmadik következmény a spin-pálya csatolás.

A 8. *ábra* a 11. csoport monofluoridjainak a kötэшosszait mutatja be.²⁵ Az általános tapasztalat alapján azt várhatnánk, hogy a kötэшosszak a fématomok méretének növekedésével nőnek. A nemrelativisztikus számítások eredményei valóban ezt mutatják. A relativisztikus számítások eredményeit a másik sorozat mutatja; itt az ezüst-fluorid után kötэшosszcsökkenést tapasztalunk, vagyis az arany-fluorid kötэшése rövidebb, mint az ezüst-fluoridé, nem beszélve a 111-es elem fluoridjéről, amely még további rövidülést mutat. A relativisztikus számítások tehát azt mutatják, hogy az arany esetében ez az effektus már szerepet játszik. A döntő bizonyítékot a kísérleti kötэшosszak változása adja. Látható, hogy a réz-, ezüst- és arany-monofluorid mért kötэшossza nagyon

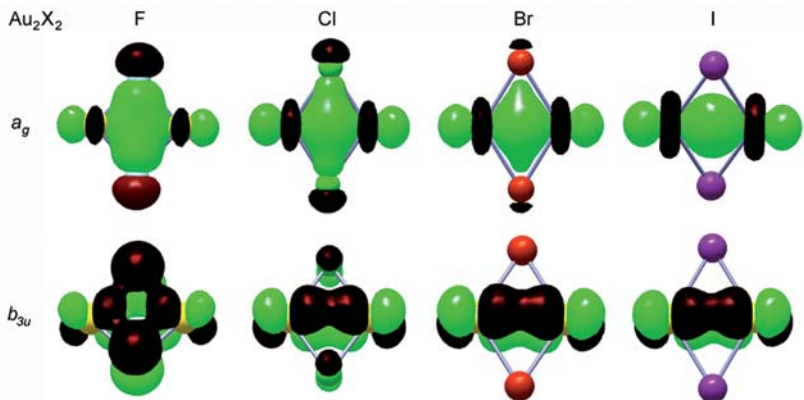


8. ábra. A 11. csoport monofluoridjainak kötéshosszai (rexp – kísérleti, rR – relativisztikus, rNR – nemrelativisztikus számítás)

jól egyezik a relativisztikus értékekkel, és alapvetően eltér a nemrelativisztikus számításokétól, bizonyítva, hogy a relativisztikus effektusokat figyelembe kell venni a számításokban.

Az arany-halogenidek egyik különleges tulajdonsága az úgynevezett aurofil kölcsönhatás, amely az általánosabb „metallofil” kölcsönhatás egyik esete, és egymással közvetlen kémiai kötésben nem lévő atomok közötti kapcsolatra vonatkozik. Ez a kapcsolat az úgynevezett zárt héjú kölcsönhatások speciális esete, ugyanúgy, mint a korábban már említett donor-akceptor kölcsönhatás. A 9. ábra a dimer arany-monohalogenidek két molekulapályáját mutatja be a teljes halogenidsorban.²⁴

A bemutatott a_g -szimmetriájú σ molekulapálya egyértelműen a két aranyatom közötti kapcsolatot jelzi, ahogy a b_{3u} -szimmetriájú π pályák sora is, az utóbbi

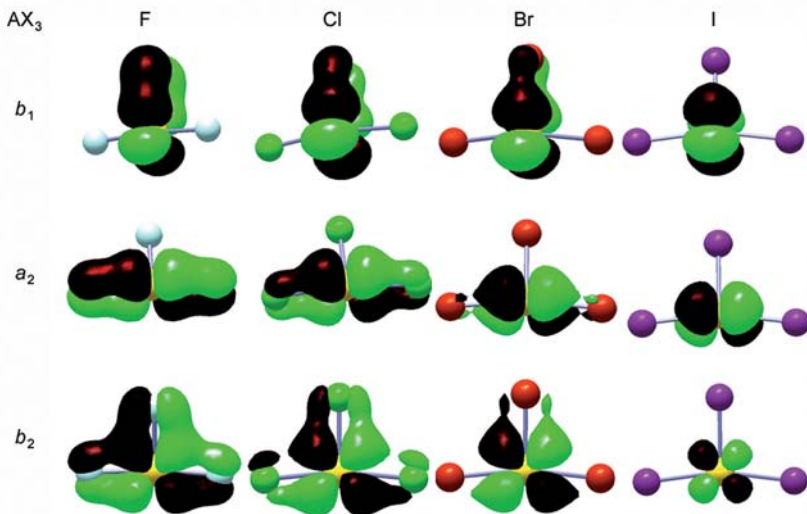


9. ábra. Aurofil kölcsönhatásra utaló molekulapályák az Au_2X_2 molekulákban

csak az arany-klorid dimertől felfelé. Az aurofil kölcsönhatás erőssége a fluoridtól a jodid felé haladva nő, mint ahogy nő a monohalogenidek stabilitása is.

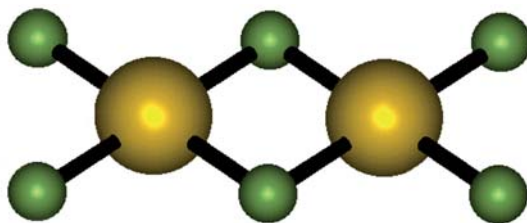
Amíg az arany-monohalogenidek stabilitása a fluoridtól a jodid felé haladva nő, addig az arany-trihalogenidek esetében a stabilitási sorrend ezzel éppen ellentétes. A 10. ábrán bemutatott molekulapályák jól illusztrálják ezt; az arany-trifluorid a legstabilisabb, erős kötésekkel, míg a kötések erőssége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

Az arany-trifluorid kristálya helikális felépítésű szerkezet, AuF_4 -egységek összekapcsolódásával épül fel. Megvizsgáltuk a gázfázisú molekula szerkezetét elektrondiffrakcióval.²² A 600 kelvinen elpárolgott anyag az analízis alapján a dimer molekula volt, amelynek a felépítése a 11. ábrán látható, két halogénhidas sík szerkezet. Ez a szerkezet eltér a fém-trihalogenidekre általában jellemző két torzult tetraéder kapcsolódásával létrejövő szerkezettől, és az eltérést



10. ábra. Az arany-trihalogenidek néhány molekulapályája

a relativisztikus hatással magyarázhatjuk. A hatás következtében az arany 6s héja zsugorodik, az 5d héj viszont kitágul, és így a kettő közel kerül egymáshoz, és az 5d pályák a vegyértékhéj részévé válnak. Ezt az úgynevezett NBO- (Natural Bond Orbital) vizsgálatunk is alátámasztotta. A d pályák alakja pedig jobban kedvez a sík elrendeződésnek, mint a tetraédresnek.

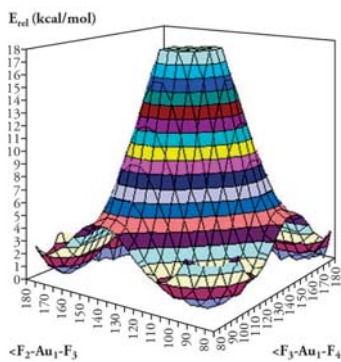


11. ábra. Az arany-trifluorid és arany-triklorid dimerjének szerkezete

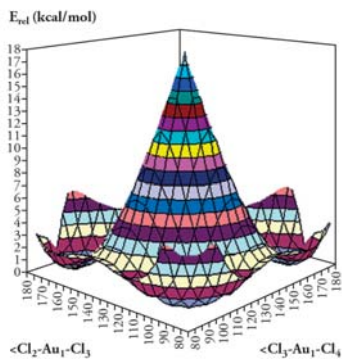
Az arany-trifluorid gőzének túlfűtésével sikerült elérnünk, hogy a monomer molekulákról is készíthessünk elektrondiffrakciós felvételeket. Ezek analízise azt mutatta, hogy az AuF_3 -molekula, hasonlóan a MnF_3 -molekulához, szintén Jahn–Teller-torzulást szenved, és a szabályos sík molekula T alakúra változik. A relativisztikus effektusok növelik a Jahn–Teller-torzulás mértékét. Kvantumkémiailag számításokkal meghatároztuk a molekula potenciálisenergia-felületét, amely úgynevezett mexikóikalap-típusú (lásd *12a ábra*). Ezen a felületen a torzítatlan, D_{3h} -szimmetriájú trigonális sík molekula nagy energiájú (a felület közepén az alkalmazott lépték miatt nem is teljesen látható); ez a szerkezet 29 kcal/mol energiával van magasabban az energiaskálán, mint a T alakú alapállapotú szerkezet. A potenciálisenergia-felületen a kalap karimáján a három egyforma minimumhelyzet felel meg az alapállapotú molekulának – három egyforma módon torzulhat a molekula, attól függően, hogy a három Au–F-kötés közül melyik rövidül, és melyik kettő nyúlik meg. A három minimumhelyzet között van három nyeregpon, amelyek a minimumhelyzetek közötti átmeneti állapotoknak felelnek meg, ezek szerkezete Y alakú, egy hosszabb és két rövidebb kötéssel és két 120° -nál jóval nagyobb és egy kisebb kötésszöggel. A nyeregponok magassága az AuF_3 -molekula esetében mintegy 5 kcal/mol, ez elég nagy energia ahhoz, hogy a molekulák, még a kísérlet során bekövetkező hevítés mellett is, elég időt töltsenek a minimumhelyzetben ahhoz, hogy ott regisztráljuk őket. Az ilyen rendszerek úgynevezett statikus Jahn–Teller-rendszerek, szemben azokkal a dinamikus rendszerekkel, amelyeknél a nyeregpon kevésbé magas, a molekulák könnyen átjutnak rajta, és így a kísérlet csak a torzítatlan molekulának megfelelő átlagszerkezetet észleli.

Az arany-triklorid stabilitása jóval kisebb, mint az arany-trifluoridé, és elektrondiffrakciós kísérletével csak a dimer szerkezetét tudtuk meghatározni, azt is csak úgy, hogy a gőzfázis nagy része már a bomlástermék klórmolekulából állt. A szerkezetet mégis egyértelműen meg lehetett határozni az aranyatomok rendkívül nagy szórási képessége miatt, ahogy ezt a *13. ábra* illusztrálja.

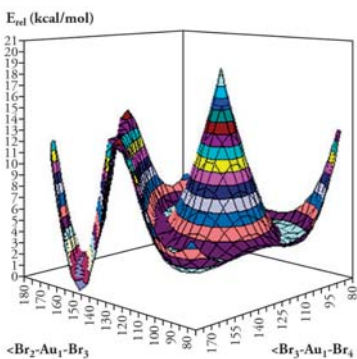
A szerkezet hasonló az arany-trifluorid dimer szerkezetéhez (lásd 11. ábra).²³ A monomer molekula szerkezetét kvantumkémiai számítással határoztuk meg, és ez is Jahn–Teller-torzult rendszer. Potenciálisenergia-felülete (12b ábra) is hasonló az arany-trifluoridéhoz, azzal a különbséggel, hogy az energiakülönbségek a különböző állapotok között kisebbek.



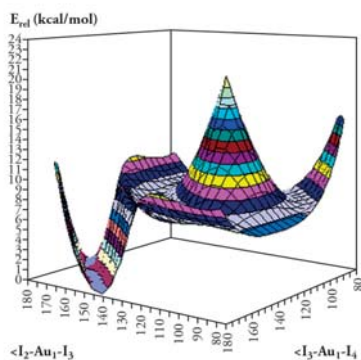
(a)



(b)



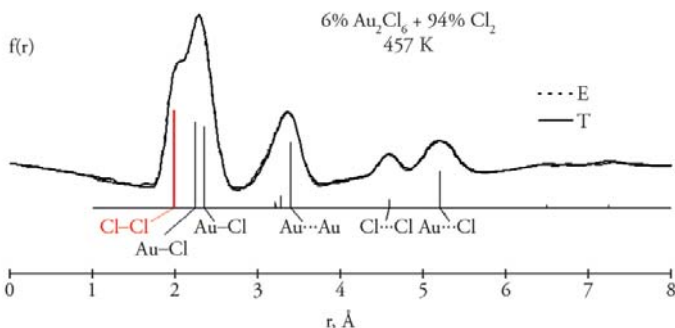
(c)



(d)

12. ábra. Az arany-trihalogenid molekulák potenciálisenergia-felülete

(a) AuF₃, (b) AuCl₃, (c) AuBr₃, (d) AuI₃



13. ábra. Az arany-triklorid dimer elektrondiffrakciós radiális eloszlási görbéje, a fontosabb kötő és nemkötő távolságok feltüntetésével. Az ábra illusztrálja, hogy a mindössze 6%-os jelenlét ellenére a szerkezetet biztonságosan meg lehetett határozni az aranyatom nagy szóróképessége miatt

A további két trihalogenid, az AuBr_3 és az AuI_3 , esetében találtunk a potenciálisenergia-felületen egy újabb minimumot, amely a Jahn–Teller-felületen kívül van, és mélyebb, mint annak bármelyik pontja (12c, d ábra). Az aranytribromid esetében magas energiagát választja el ezt a minimumot a Jahn–Teller-felülettől, míg az arany-trijodidnál spontán el lehet jutni ide.

A mély minimumnak megfelelő szerkezet már nem tekinthető valódi trihalogenidnek, valójában az arany-monohalogenid és egy halogénmolekula donor-akceptor komplexe.

BEFEJEZÉS

Az előbbi példákkal illusztráltam a szervesetlen vegyületek körében végzett szerkezetkutatásainkat. Természetesen jelenleg is több témán dolgozunk; szervesetlen molekulák nagyobb csoportjainak rendszerező vizsgálatán, foglalkozunk új, ismeretlen molekulák szerkezetének és stabilitásának a tanulmányozásával, köztük az ezüst-halogenidek szerkezetével. Újabbán ugyancsak végzünk kvan-

tunkémiai számításokat a fém-halogenid lámpák korróziója során feltehetően képződő molekulák szerkezetének és stabilitásának a meghatározására.

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

KÖSZÖNET

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

HIVATKOZÁSOK

1. Hargittai, I.; Hargittai, M. (eds.): *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction. Part A, The Electron Diffraction Technique*. VCH Publishers, New York, 1988.
2. Hargittai, I.; Hargittai, M.; Spiridonov, V. P.; Erokhin, E. V., *Ĵ. Mol. Struct.* **1971**, 8, 31.
3. Hargittai, M.; Hargittai, I.; Spiridonov, V. P.; Pelissier, M.; Labarre, J.-F., *Ĵ. Mol. Struct.* **1975**, 24, 27.
4. Hargittai, M.; Hargittai, I.; Spiridonov, V. P.; Ivanov, A. A., *Ĵ. Mol. Struct.*, **1977**, 39, 225.
5. Hargittai, M.; Hargittai, I.; Spiridonov, V. P., *Ĵ. Mol. Struct.*, **1976**, 30, 31.
6. Hargittai, M.; Hargittai, I., *Ĵ. Mol. Struct.* **1977**, 39, 79.
7. Hargittai, M.; Hargittai, I.: *Koordinációs vegyületek gőzfázisú molekulageometriája. Akémia újabb eredményei*. Csákvári B. (szerk.). Vol. 23, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.
8. Hargittai, M., *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2233.
9. Hargittai, M., *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 91, 35.
10. Hargittai, M.: „Metal Halides”. In: Hargittai, I.; Hargittai, M. (eds.): *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction, Part B: Structural Information for Selected Classes of Compounds*. VCH Publishers, New York, 1988.
11. Hargittai, I.; Tremmel, J.; Kolonits, M., *Hung. Sci. Instrum.* **1980**, 50, 31; Hargittai, I.; Bohatka, S.; Tremmel, J.; Berecz, I., *Hung. Sci. Instr.* **1980**, 50, 51-56.
12. Hargittai, M.; Hargittai, I., *Int. Ĵ. Quant. Chem.* **1992**, 44, 1057.
13. Hargittai, M.; Kolonits, M.; Knausz, D.; Hargittai, I., *Ĵ. Chem. Phys.* **1992**, 96, 8980.
14. Levy, J. B.; Hargittai, M., *Ĵ. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1950.
15. Levy, J. B.; Jancsó, G.; Hargittai, M., *Ĵ. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 10450.
16. Kolonits, M.; Réffy, B.; Jancsó, G.; Hargittai, M., *Ĵ. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6778.
17. Meyer, V.; Meyer, C., *Ber.* **1879**, 12, 1112.
18. Hargittai, M.; Schwerdtfeger, P.; Réffy, B.; Brown, R., *Chem. Eur. Ĵ.* **2003**, 9, 327.
19. Hargittai, M.; Réffy, B.; Kolonits, M.; Marsden, C. J.; Heully, J.-L., *Ĵ. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9042.
20. Jahn, H. A.; Teller, E., *Proc. R. Soc., London, Ser. A* **1937**, 161, 220.
21. Hargittai, M.; Hargittai, I.: *Symmetry through the Eyes of a Chemist*. Revised edition, Plenum Press, New York, 1995.
22. Réffy, B.; Kolonits, M.; Schulz, A.; Klapötke, T. M.; Hargittai, M., *Ĵ. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3127.
23. Hargittai, M.; Schulz, A.; Réffy, B.; Kolonits, M., *Ĵ. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1449.
24. Schulz, A.; Hargittai, M., *Chem. Eur. Ĵ.* **2001**, 7, 3657.
25. Saját eredményeink mellett az irodalomból vett adatok.

Erdy János
Bochtovich Ruffózsé

Wenzel Gusztáv

Jábiar Gabon
Nagy János

Terintetes Nagygyűlés! Arany János

Minia felemelő szabályainak 32. §-a egy szót:
Mindem sijnomon választott tag, a külső kövétel
lével, osztályába tartozó dolgotat felolvasásával,
vagy személyes meg nem jelenhetés esetén beüldé
sével, legfeljebb egy év alatt sörét foglat; külsőben meg
választása meg nem működően:

Tehetnek esetek, melyekben kivált vidéken la
kolé gátolhatna a határidőt megtartani: de hallga
tag elvérsni e szabály meg nem tartatását, amlyet
tesz, mint örves szabályzatunkat erőlköndé terintetes
át söröségteleu.
Judithányba koratir tehát, hogy egyelőre a
határidőt s sörfoglalás által meg nem
határidőket, az 186

Terintkezés
mállo szabályainak 32. §-a egy szót:
ajonnan választott tag, a hűtlősé kivétel
tályába tartozó dolgot felolvasásával,
elyes meg nem jelenhetés esetén behírdet
felelt egy év alatt szét foglalt; különben meg
a meg nem hívásán.

Lehetetlenség esetén, melyekben hívott vidéken la
átolthatnak a határidőt megtartani: de hallgat
vésni a szabály meg nem tartását, amely
mint önzet szabályzatukat erősségek tekintet
szekuráncyára figyelmeztetvén J. Aladár

szérségtelen.
Indokolásba hozakértek, hogy egyelőre a
igt választott s szétfoglalt által meg nem
t foglalt nevű a hírlapból kitöröltesse, az 1861
s ig választottak a szabályokra emeltesse, az 1861
re pedig a titolnoki hivatal oda utasítsa, hogy
videntiában tartás végett az újban választottakat,
míg szét nem foglaltak, a sorozatba fel ne vegye.

853
1865

Jan. 26. 1865.
Balla J. Mór
Loyász János
Hollán Ernő

Kemény László
Möntner László
Jolly János
György János

