

ÉRTEKEZÉSEK

EMLÉKEZÉSEK

HARGITTAI ISTVÁN

MOLEKULAGEOMETRIA
A KÉMIAI
VÁLTOZÁSOKBAN



85

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST



ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

SZERKESZTI
TOLNAI MÁRTON

HARGITTAI ISTVÁN

MOLEKULAGEOMETRIA
A KÉMIAI
VÁLTOZÁSOKBAN

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1987. OKTÓBER 20.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia 1982. évi CXLII. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes és levelező tagok székfoglalói — önálló kötetben — látnak napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982. számú állásfoglalása rendelkezett.

ISBN 963 05 5932 3

Kiadja az Akadémiai Kiadó, Budapest

© Hargittai István, 1991

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes fejezeteket illetően is.

Printed in Hungary

TARTALOM

Bevezetés	7
A molekulageometria	7
Enyhe és erős kémiai változások	11
A korszerű elektrondiffrakció lehetőségei	14
Illusztrációk	17
Szubsztituenshatás a molekulageometriában	17
Gáz/kristály molekulaszervezeti különbségek	24
Új kötés hatása a geometriára	30
Nemstabilis szerkezetek meghatározása	33
Kitekintés	37
Irodalom	40

BEVEZETÉS

Előadásom első részében beszélek a molekulageometriáról, ismeretének jelentőségéről, és jellemzem a kémiai változásokat. Ezután illusztrációkat mutatok be kutatásainkról annak érzékeltetésére, hogy milyen kérdések merülnek fel munkánkban, azokra hogyan keressük a megoldást, milyen válaszokat kapunk, és az eredmények milyen újabb kutatások kiindulópontjai lehetnek. Befejezésül szólok a szerkezeti kémia szerepéről, feladatairól.

A molekulageometria

Molekulageometrián a molekula felépítésében részt vevő atommagok kölcsönös helyzetét értjük (vö. pl. [1]). A molekulageometriának a kémikus számára a legszemléletesebb leírása a kötéshosszak, kötésszögek és a belső forgásszögeinek megadása. Ezek az úgynevezett belső koordináták, és különösen akkor tapasztaljuk, hogy mennyire előnyös éppen ezeket alkalmazni, amikor például egy vegyületsorban hasonlítjuk össze a molekulageometriát, és a kötéshosszak, kötésszögek és forgási szögek változásait más kémiai tulajdonságok változásaival vetjük egybe.

A molekulageometria ismeretének jelentőségét két idézettel érzékeltetem, amelyek korunk két nagy kémikusától származnak. Linus Pauling szerint a kémiai kötésre vonatkozó összes információ közül a legfontosabb a kötés hossza, vagyis az, hogy a kötésben részt vevő két atom magja milyen távol van egymástól. Rold Hoffmann pedig azt mondta, hogy a kémiában nincs alapvetőbb feladat, mint a molekula geometriai szerkezetének meghatározása. Ez a meghatározás, feltéve, hogy jól csinálják — folytatja Hoffmann — véget vet a szerkezetre vonatkozó mindenféle spekulációnak, és a molekula minden fizikai, kémiai és biológiai tulajdonsága megértésének kiindulópontjául szolgál [2].

A molekulageometria csak az egyik része a molekulaszerkezetnek. A másik összetevő az elektronsűrűség-eloszlás. A kémiai tulajdonságok megváltozása szoros összefüggésben van az elektronsűrűség-eloszlás változásaival, amit pedig az atommag-konfiguráció változásai kísérnek.

Az úgynevezett egyensúlyi geometria a molekulát leíró potenciális energiafüggvény minimuma helyzetében jellemzi a molekulát. Az egyensúlyi molekulageometria tehát a mozdulatlan molekulára vonatkozik, amilyen a valóságban nincs is. Mégis ez nagyon fontos modell, hiszen egyértelmű fizikai tartalma van, és a legstabilisabb, az energiaminimumhoz tartozó szerkezetet adja meg. Ez a modell azután a

valóságos molekulát annál jobban leírja, minél merevebb a valóságos molekula.

Az elmúlt másfél évtizedben a sztereokémia-
ilag változékony, nagy amplitúdójú mozgást
végző vagy éppen fluxionális viselkedésű mole-
kulák részletes tanulmányozása nyomán egye-
sek meg is kérdőjelezték a merev molekulageo-
metriai modell létjogosultságát. Valóban, mi-
nél nagyobbak az atommagok elmozdulásai a
molekulában egymáshoz képest, annál kevés-
bé alkalmazható a molekula leírására a merev
geometriai modell. Ezzel a problémával talál-
kozunk akkor is, amikor különböző módsze-
rektől származó szerkezeti információt hason-
lítunk össze [3]. A kvantumkémiai számítások
az egyensúlyi geometriát szolgáltatják, a kü-
lönböző fizikai módszerek pedig mozgásra át-
lagolt szerkezetet. Többféle átlagos szerkezet
lehetséges attól függően, hogy mi a fizikai
módszerben alkalmazott kölcsönhatás fizikai
természete, és hogy mennyi ideig tart maga ez
a kölcsönhatás.

Az átlagolás eredménye természetesen nem-
csak a fizikai eszközben alkalmazott kölcsön-
hatás időtartamától, hanem az éppen vizsgált
szerkezet élettartamától is függ, és a kettő ará-
nyától függ az alkalmazás sikere.

Nevezzük az előbbieken csupán érintett
eltéréseket együttesen operációs effektusok-
nak. Ezeket ma sokkal komolyabban kell ven-
nünk, mint, mondjuk, egy-két évtizede, mivel
az operációs effektusok jóval nagyobbak is

lehetnek, mint a korszerű vizsgálat „kísérleti hibája”. Itt a „kísérleti hibába” nemcsak a mérés, hanem az analízis és a vonatkozó elméletek bizonytalanságát is beleérttem.

Felvetődik az a kérdés, hogy hol van az a pontossági határ a geometriai paraméterek meghatározásában, amelynek még van jelentősége a kémiai viselkedés szempontjából. Nagyon durva egyszerűsítés lenne erre a kérdésre egyetlen hosszúsággal vagy szöggel válaszolni. Azt viszont elmondhatjuk, hogy a ma elérhető néhány tized pikométeres (néhány ezred ångströmös), illetve néhány tized fokos pontosság még lehet kémiai jelentőségű.

A molekulageometria ismeretét a kémiában mindig fontosnak tartották, de elsősorban a molekulát összetartó erők megismerése és a kémiai kötés természetének felderítése szempontjából. Gyakorlati jelentőségének megítélésében azonban még szélsőséges vélemények is előfordultak; például, hogy a molekulageometria ismerete inkább esztétikai kíváncsiságot elégít ki.

Az természetesen már korai felismerés volt, hogy a molekulaméretek meghatározó jelentőségűek a molekulák kölcsönhatásában, és ezért a kémiai reakciók mechanizmusának tanulmányozásában egyre nagyobb figyelmet fordítottak a molekulageometriára. Nagyon korlátozó volt azonban az, hogy korábban a molekulageometriai ismeretek csak a stabilis, alapállapotú, nemreagáló molekulára vonat-

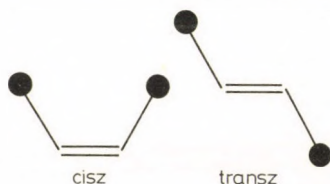
koztak; olyan molekulára tehát, amellyel semmi sem történik.

A korszerű kutatások *a változásban lévő molekulák* szerkezetének felderítésére is irányulnak. Meg kell itt jegyezni, hogy a kémiai változások korszerű értelmezése is tágabb, mint a hagyományos. Ma nemcsak kémiai kötés felszakításával vagy újabb kémiai kötés kialakulásával kísért eseményeket sorolunk a kémiai változások körébe — ezek az úgynevezett erős kémiai változások —, hanem mindazokat az eseményeket, amelyek kémiai tulajdonságok megváltozásával, így elsősorban a reakciókészség megváltozásával járnak együtt.

Enyhe és erős kémiai változások

Az úgynevezett enyhe kémiai változások tanulmányozásával olyan kérdésekre kaphatunk választ, mint például az, hogy mi történik a molekulával, miközben egy stabilis konformációból egy másik stabilis konformációba fordul át. Ilyen jellegű az a kérdés is, hogy mi történik a molekulával, amikor kristályrácsba épül be, illetve elhagyja azt. Vagy hogy mi történik a molekulákkal, amikor dimerré egyesülnek, vagy amikor két különböző vegyület molekulája koordinációs kötést létesít. Az utóbbi két példa átvezet az erős kémiai változások körébe.

A legizgalmasabb, de legnehezebben vizsgálható szerkezeti kémiai kérdések közé tartoznak azok a kérdések, amelyek a reakcióra készülő molekula és a reakcióban kialakuló átmeneti termék molekulaszerkezetére vonatkoznak.



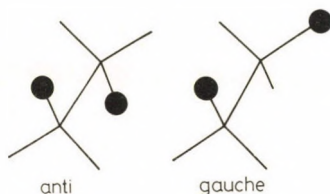
1. ábra. A *cisz*-1,2-diklór-etilén és *transz*-1,2-diklór-etilén nehézatomvázának modellje

Az enyhe és erős kémiai változások fényében átértékelendő a fizikai és kémiai változások megkülönböztetése is. Tekintsünk egy példát. A *cisz*-diklór-etilén és a *transz*-diklór-etilén (1. ábra) között nemcsak fizikai tulajdonságokban van eltérés, hanem a kémiai tulajdonságokban is. A diklór-etilén két geometriai izomerje két különböző kémiai anyag; a fizikai tulajdonságok alapján minden nehézség nélkül szétválaszthatók.

Másik példánk az 1,2-diklór-etán két konformere, a *gauche* és az *anti* forgási izomer (2. ábra). A fizikai tulajdonságok azonossága miatt nem választhatók szét. Ugyanakkor molekulageometriájuk és reakciókészségük is eltérő, tehát kémiailag különbözők. Egyébként a fizikai tulajdonságok azonosságára vonatkozó

megállapítás csak bizonyos tulajdonságokra igaz. Például a permanens elektromos dipólusnyomaték is fizikai tulajdonság, ebben pedig a két forgási izomer nagymértékben különbözik.

Korábban azt tartották, hogy az *anti* és a *gauche* konformer geometriájában csak a tor-



2. ábra. Az 1,2-diklór-etán *anti* és *gauche* konformerjének modellje

ziós szög eltérő. Ma már tudjuk, hogy másban is eltérnek egymástól, így például a C-C-Cl kötésszögben mintegy 3 fokkal [4], ami a mai kísérleti hibánál egy egész nagyságrenddel nagyobb. A molekula kötéskonfigurációja ugyanis a belső forgás során relaxálódik, és a kialakuló molekulageometria kompromisszum eredménye.

A szerkezeti kémia nagy fejlődése ellenére kevés olyan fizikai eszköz van, amely a korábban említett pontossági követelményeknek megfelel. Az egyik a gázfázisú elektrondiffrakció, amely fő forrása az előadásomban szereplő eredményeknek, és ezért szeretnék róla néhány szót külön is szólni [5, 6].

A korszerű elektrondiffrakció lehetőségei

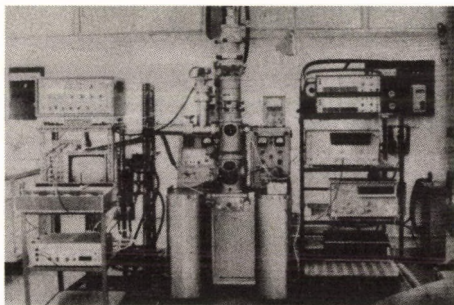
Az elektrondiffrakció a harmincas években indult gyors fejlődésnek, és jelentősége évtizedekig az egyre pontosabb szerkezeti paraméterek szolgáltatásában volt. Lehetőségei az utóbbi években kiszélesedtek a fejlődő kísérleti és számítástechnikának, valamint annak köszönhetően, hogy ma már a különböző fizikai módszerek alkalmazását kombináljuk. A legutóbbi években az elektrondiffrakciót egyre inkább alkalmazzák kémiai változásokat kísérő szerkezeti változások felderítésére is. *Kutatócsoportunk ebben az irányváltásban a kezdeményezők között szerepel.*

Az előadásomban bemutatott hazai eredmények a Magyar Tudományos Akadémiának az Eötvös Loránd Tudományegyetemen működő Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoportjának eredményei. Minden jelenlegi és volt munkatársamnak itt fejezem ki elismerésemet kiváló munkájáért. Ide kívánkozik az is, hogy munkánk széles körű hazai és nemzetközi együttműködésben folyik, és a hazai partnereken kívül 15 más ország kutatói szerepeltek eddig társszerzőként különböző munkáinkban.

Kutatócsoportunk az ELTE TTK Trefortkerti telepén működik az F épületben. Ugyanezen a helyen kezdődött el a gáz-elektrondiffrakció meghonosítása 1965-ben az MTA akkori Kémiai-Szerkezeti Kutatólaboratóriumá-

ban (KSzKL). Magát a módszert diplomázóként a Moszkvai Állami Egyetemen Lev Vilkov professzor vezetésével ismertem meg [7].

A hatvanas évek közepén a hazai lehetőségek kedveztek új alapkutatások indításának, és a KSzKL igazgatója, Lengyel Sándor professzor el volt szánva arra, hogy korszerű szerkezeti kémiai területeket vezessen be. Személyében nemcsak az új irányt felkaroló vezetőt találtam meg, hanem a kezdő kutató számára ideális támaszt is. A jó indulás másik fontos tényezője Hernádi József műhelyfőnök volt, aki lelkes munkájával és különleges ötleteivel sokban hozzájárult a hazai gáz-elektrondiffrakció kifejlődéséhez.



3. ábra. A kombinált gáz-elektrondiffrakciós/kvadrupól-tömegspektrométeres kísérleti berendezés képe

Megemlítek néhány metodológiai jellegű eredményt [8—10]. Kiterjesztettük a kísérlet számára elérhető hőmérséklet-tartományt, növeltük a magashőmérsékletű elektrondiffrakció megbíz-

hatóságát, és kombinált elektrondiffrakciós/kvadrupól-tömegspektrométeres kísérletet alakítottunk ki. Ez utóbbi a debreceni ATOMKI munkatársaival közös munkában történt [10]. A kísérleti berendezés fényképét a 3. ábra mutatja be. Nemstabilis molekulák vizsgálatához különleges reaktor-elpárolgatókat alakítottunk ki [11]. Ezek a kísérleti fejlesztések mind jól szolgálják azokat a célokat, amelyeket ma a kémiai változások szerkezeti kémiai nyomkövetésében fogalmazunk meg.

ILLUSZTRÁCIÓK

Szubsztituenshatás a molekulageometriában

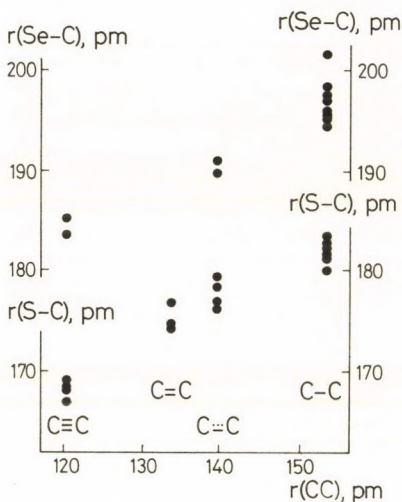
Ide tartozik például olyan kérdések vizsgálata, hogy egy vegyületsorozatban a molekula központi atomjának változatlanul hagyásával egy vagy több ligandumot változtatva, milyen szerkezeti változásokat figyelhetünk meg, és azokat hogyan értelmezhetjük. A helyes értelmezés olyan eredményekre is vezethet, hogy előre tudjuk jelezni egy következő szubsztitúció szerkezeti változásbeli következményeit, vagy éppen egy kívánatos szerkezeti változás előidézéséhez meg tudjuk mondani, hogy milyen helyettesítésre van szükség. Ide tartozik az az eset is, amikor a ligandumok változatlanok, és a központi atom változásának a szerkezeti következményeit kutatjuk.

Kiterjedten és rendszerszerűen tanulmányoztuk a kénvegyületek molekulaszervezetét [12], egyrészt a kénatomhoz kapcsolódó ligandumok cseréjével, másrészt azonos ligandumok mellett analóg szulfidokban, szulfoxidokban és szulfonokban.

Megállapítottuk például, hogy a kén-szén kötés [13] és hasonlóan a szelén-szén kötés [14] sokkal változékonyabb, mint azt általában feltételezték, és érzékenyen változik a szénatom vegyértékállapotától függően, valamint a szénatom ligandumaitól függően is (4. ábra). A

megfigyelések értelmezését kvantumkémiai számítások segítették.

A szulfid/szulfoxid/szulfon sorozatokban a hetvenes évek első felében megfigyelt szerkezeti változások (5. ábra) nem mindenben követék az akkori előrejelzéseket [15]. Ez annál is meglepőbb volt, mert eltértek a rendkívül egyszerű és megbízható vegyértékhéj-elektronpár

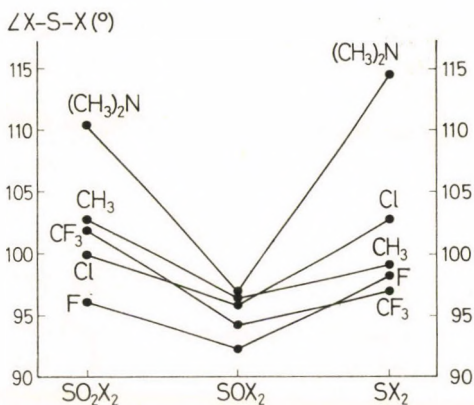


4. ábra. Szulfidok és szelenidek S—C, illetve Se—C kötéshossza különböző vegyértékállapotú szénatomok esetében

tasztási (VSEPR) elmélet előrejelzéseitől is. Az eltéréseket itt nem taglalom, csak jelzem, hogy egész sor vizsgálódás következett ezekből, amelyek egyrészt a kén sztereokémiájának mélyebb megértését, másrészt pedig a

VSEPR-elmélet továbbfejlesztését eredményezték.

A VSEPR-elmélet [16] szerint egy molekula alakját a központi atom vegyértékében található összes elektronpár együttesen határozz



5. ábra. Kén-kötésszögek analóg szulfon-, szulfoxid- és szulfidmolekulákban

za meg, és a molekulaalak olyan, hogy az elektronpárok egymástól a lehető legtávolabb helyezkedjenek el. A térigény és a kölcsönös taszítások meghatározó szerepét a kötés konfiguráció kialakításában jól modellezik az együtt növvő diók. Így például négy dió együttes tetraéderes alakzatot hoz létre (6. ábra), hasonlóan a négy elektronpár konfigurációjához.

Az elmélet alapposztulátumához egy sor korlátozó feltétel tartozik, alkalmazását pedig

alposztulátumok teszik differenciáltabbá. A korlátozó feltételek fontosságát azért is hangsúlyoznunk kell, mert figyelmen kívül hagyásuk többször vezetett már az elméletnek kompetenciáján kívüli alkalmazására, természetete-

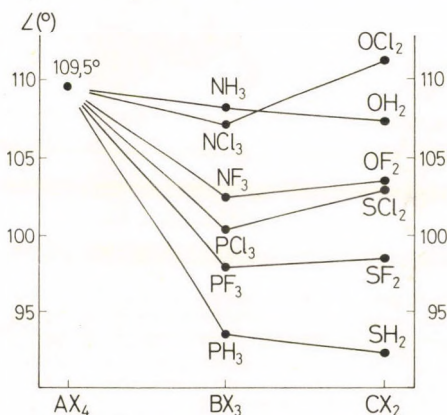


6. ábra. Négy dió tetraéderes alakzata

sen sikertelenül. Ilyen korlátozó feltétel szerint például a vegyértékhéjat gömbszimmetrikusnak tekintik, ami elsősorban az átmenetifémek sztereokémiájában jelent alkalmazási határokat. Egy másik korlátozó feltételnek megfelelően az elmélet annál jobban alkalmazható, minél kisebb a ligandumok mérete a központi atom méretéhez képest. Ez pedig a második periódus (Li — F) elemei, mint központi atomok, körében korlátozza az alkalmazást. Az

alkalmazások ideális területe tehát a harmadik és további periódusok főcsoport elemeinek szerkezeti kémiája. Ezért is volt különleges jelentősége azoknak a látszólagos ellentmondásoknak, amelyeket kénkémiai vizsgálataink feltártak.

A vizsgálatokat a lehető legegyszerűbb vegyületekre is kiterjesztettük (7. ábra), hogy a problémát modellezhessük. Első lépésként, kooperációban, kvantumkémiai számításokkal meghatároztuk a kísérletből már ismert



7. ábra. Kötésszögek AX₄, BX₃ és CX₂ molekulák sorozataiban

szerkezeteket [17]. A kiváló egyezés birtokában azután revízió alá vetettük a VSEPR-elméletet. Megállapítottuk, hogy összes posztulátuma teljes összhangban van a rendelkezésre álló kísérleti és kvantumkémiai eredmé-

nyekkel. Még korábbi ellentmondásokat is sikerült feloldanunk. Ahol az elmélet fejlesztésre szorult, az nem a kiindulási posztulátumok, hanem az alkalmazás módja volt.

A probléma eredetét és megoldását a következőkben lehet összefoglalni. A kiindulási posztulátumok helyesek, és természetesen helyesek a kísérletileg meghatározott szerkezetek. Amíg azonban a molekulaalak és más szerkezeti jellegzetességek előrejelzéséhez a vegyértékhéj összes elektronpárját, tehát a kötő és nemkötő elektronpárokat egyaránt figyelembe vették, az alkalmazásban csak a kötőszögek változásait vizsgálták. Ha például egy vegyértékhéjban két kötőpár és két nemkötő pár található (8. ábra), ott összesen hat elekt-

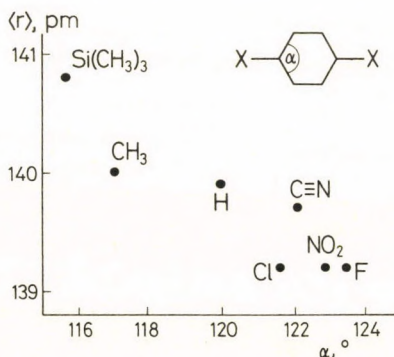


8. ábra. Két kötő és két nemkötő elektronpár modellje CX₂ molekula központi atomjának vegyértékhéjában

ronpár/elektronpár kölcsönhatás alakul ki, nevezetesen egy kötő/kötő, egy nemkötő/nemkötő és négy kötő/nemkötő. Az elektronpárok elrendeződését ebben a vegyértékhéjban a kötő/kötő kölcsönhatás fogja legkevésbé befolyásolni, és a kötőszög alakulása nyilvánvalóan a többi kölcsönhatás következménye lesz. Más szavakkal, az alkalmazhatóság megállapításához a nemkötő párok részvételével kiala-

kított szögeket is figyelembe kell venni [18, 19]. A VSEPR-elmélet általánosított alkalmazása a szerkezeti kémia sok különböző területén bizonyult hasznosnak [20].

A szubsztituenshatás geometriai következményeire még egy példát említek, mégpedig a benzolszármazékok köréből. Régóta ismert, hogy a benzolgyűrű szubsztituens jelenlétében elveszti hexagonális szimmetriáját, de csak a kísérleti és számítási módszerek fejlődésének meghatározott fokán sikerült erre vonatkozóan megbízható adatokhoz jutni. A kirajzolódó kép szerint [21] elektronegatív szubsztituensek a benzolgyűrűt mintegy összenyomják, a szubsztitúcióval szomszédos, gyűrűn belüli, ún. ipszo szög megnő a 120 fokhoz képest, a gyűrű átlagos kötэшossza pedig csökken. Elektropozitív szubsztituensek jelenlétében az ellenkező változás figyelhető meg. A 9. ábra



9. ábra. Az ipszo szög és az átlagos kötэшossz alakulása *para*-diszubsztituált benzolszármazékokban

mindezt *para*-diszubsztituált benzolszármazékok példájával illusztrálja.

Az elmúlt évtizedben ebben a témában szorosán együttműködtünk Aldo Domenicano professzor római szerkezeti kémiai csoportjával, és a röntgenkrisztallográfiát és a gáz-elektrodiffrakciót együttesen alkalmaztuk. Néhány benzolszármazék esetében a nagy gondoskodással és pontossággal végzett párhuzamos vizsgálatok eltérést mutattak gázfázisú és kristálybeli szerkezet között.

Gáz/kristály molekulaszervezeti különbségek

Szeretnék itt néhány szót szólni a gázfázisú és kristálybeli molekulaszervezeti különbségekről. Bár az oktatásban mindig is hangsúlyozzuk, hogy a szilárd testek szerkezetében nagy jelentősége van az őket felépítő atomok, ionok vagy éppen molekulák közötti kölcsönhatásoknak, a krisztallográfiai kutatások, főleg korábban, gyakran figyelmen kívül hagyták ezeket a kölcsönhatásokat, és a kristályban meghatározott molekulaszervezetet azonosnak tekintették a szabad molekula szerkezetével.

Ha arra gondolunk, hogy sok, biológiai hatásában fontos molekula szerkezetét is csak röntgenkrisztallográfiai vizsgálatból ismerhetjük, míg hatásukat főleg nem kristályos fázisban fejtik ki, hanem oldatban, akkor érezhetjük az intermolekuláris kölcsönhatások

molekulaszerkezetet befolyásoló hatásának jelentőségét.

Természetesen a gáz/kristály szerkezeti különbségek elhanyagolása korábban bizonyos kényszerűségből is fakadt, hiszen az adatok nem voltak olyan pontosak, hogy az ilyen megkülönböztetésnek nagy jelentősége lett volna. A lehetőségek és a követelmények azonban nőnek, és ma már az igényes röntgenkristallográfiai kutatás, a gázfázisú molekulaszervezet-kutatással és a kvantumkémiai számításokkal karöltve, nemcsak a kristályos molekulaszervezetre kíváncsi, hanem arra is, hogy a kristálybeli kölcsönhatások mennyire befolyásolják a molekula szerkezetét.

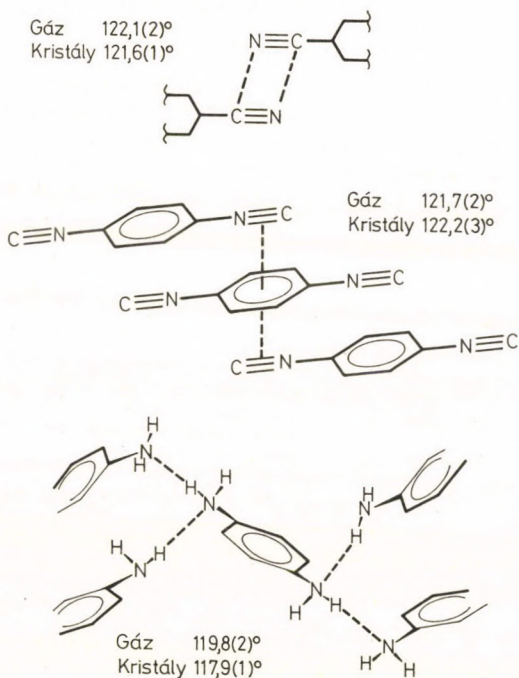
A probléma fontosságát jól jelzik neves krisztallográfusok idevonatkozó megnyilatkozásai (a gázfázisú szabad molekulák szerkezetét vizsgáló kutatók ezt már korábban felismerték). Így például Bürgi és Dunitz a következőket írta híres szerkezet-korreláció módszerük bevezetésekor [22]: „A molekula szerkezete a kristálybeli környezetben nem szükségképpen azonos az izolált molekula egyensúlyi szerkezetével. . . , és függ az őt körülvevő molekuláktól.” A nemrég elhunyt Kitaigorodskii pedig így fogalmazott: „A molekulának is van teste; ha megütjük a molekulát, az fáj neki” [23]. Diehl szerint [24] pedig, „A molekulák olyanok, mint az emberek. Vagy szabadok, és az nagyszerű, vagy pedig orientáltak, de akkor deformálódnak.”

Ahhoz, hogy a gázfázisú és a kristálybeli molekulaszervezeteket a kölcsönhatások értékelése szempontjából összehasonlíthassuk, az eredményeket meg kell tisztítanunk az operációs hatásoktól. Operációs hatásokra korábban már említettem példát. Ha az összes lehetséges operációs hatás eltávolítása után a gázfázisú és kristálybeli szerkezetek még mindig eltérnek egymástól, akkor feltételezhetjük, hogy a különbségek a gázfázisú szabad molekula és a kristályos fázisbeli molekula szerkezetét jellemzik. Ennek megfelelően ezek a különbségek a létező legjobb lehetőséget kínálják a kristályos fázisbeli intermolekuláris kölcsönhatások tanulmányozására [25].

Az elmúlt három évben három *para*-diszubsztituált benzolszármazékban állapítottunk meg olyan gáz/kristály szerkezeti különbséget (10. ábra), amelyet kristálybeli intermolekuláris kölcsönhatásoknak tulajdonítunk. Az eltérések elsősorban a gyűrűn belüli ún. *ipszo* szögben jelentkeznek.

A cián- [26] és az izociánszármazékban [27] a gáz/kristály eltérés kismértékű, és értelmezését csupán feltételesnek tekinthetjük. A két eltérés ellentétes előjelű, és értelmezésének kulcsa a cián- és izociánszármazék molekulakristályának élesen eltérő molekulailleszkedésében rejlik. A *para*-diciano-benzol-molekulák illeszkedése a kristályban az ellentétes irányú cián-csoportok közötti olyan kölcsönhatásnak kedvez, amely csökkenti a ciánszubsztituens pola-

ritását és ezzel gyűrűdeformáló hatását. Ezzel összhangban, a gyűrűdeformáció kisebb a kristályban, mint a gázfázisban. Ezzel ellentétes jelenséget tapasztalunk a *para*-diizocianobenzol esetében. A *para*-diizocianobenzolmolekulák illeszkedése a kristályban a különböző rétegekben elhelyezkedő molekulák izociáncsoportja és benzolgyűrűje közötti olyan kölcsönhatásnak kedvez, amely növeli az izo-



10. ábra. Gázfázisú és kristálybeli *para*-diszubsztituált benzol-származékok ipszo szöge

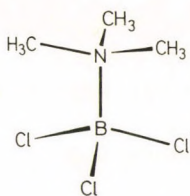
ciáncsoport polaritását és ezzel gyűrűdeformáló hatását. Ezzel összhangban a gyűrűdeformáció nagyobb a kristályban, mint a gázfázisban.

Végül pedig a *para*-diamino-benzol [28] benzolgyűrűje a kísérleti hibán belül deformálatlan a gázfázisban, míg jelentősen deformált a kristályban. A kristályban az intermolekuláris hidrogénhidaknak tulajdonítható az aminosocsoportok π -donor képességének megnövekedése, ami jelentős gyűrűdeformációra vezet.

A benzolgyűrűben ismert intramolekuláris kölcsönhatások viszonylag erősek, és nem meglepő, hogy a gáz/kristály szerkezeti különbségek csak kismértékűek. A meglepő inkább az, hogy egyáltalán jelentkeznek ezek a különbségek. A kis különbségek detektálhatósága természetesen a mindenkori kísérleti pontosság függvénye, de szükség van ehhez a különbségeket elvileg is megengedő, feltételező kutatói szemléletre is!

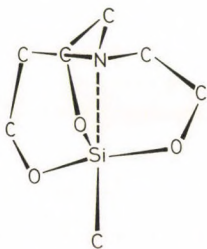
Viszonylag gyengébb intramolekuláris kölcsönhatások jelenlétében sokkal kifejezettebb gáz/kristály eltérésekre lehet számítani, hiszen megnő az intermolekuláris kölcsönhatások relatív jelentősége. Erre a 11. ábrán három példát mutatok be [29—33], amelyek közül csak egy származik laboratóriumunkból. Mindhárom példa a koordinációs kötés hosszára vonatkozik.

A koordinációs kötés mindhárom esetben jóval hosszabb a szabad molekulában, mint a



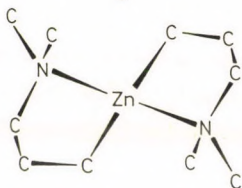
B-N

Gáz 165,9(6)pm
 Kristály 160,9(6)pm



N-Si

Gáz 245 (5)pm
 Kristály 217,5(4)pm



Zn-N

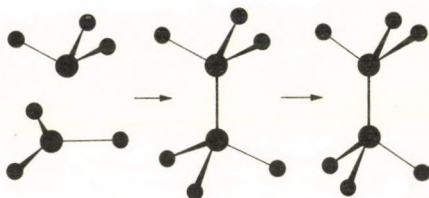
Gáz 239,2(15)pm
 Kristály 230,7(4)pm

11. ábra. A koordinációs kötés hossza gázfázisú és kristálybeli molekulákban

kristályban. Feltételezhető, hogy a megfigyelt nagy eltérések egy része abból származik, hogy a molekulákat a viszonylag gyenge koordinációs kötés mentén az intermolekuláris kölcsönhatások a kristályban valamelyest összenyomják.

Új kötés hatása a geometriára

Munkánk során tanulmányoztuk azt is, hogy milyen hatása van új kötés kialakulásának a molekulageometriára. Erre donor-akceptor molekulák szerkezetének felderítése adott lehetőséget [34]. Először hasonlítsuk össze a koordinációs kapcsolatba még nem lépett szabad monomer molekulák szerkezetét a gázfázisú komplex molekuláéval (12. ábra). Mivel



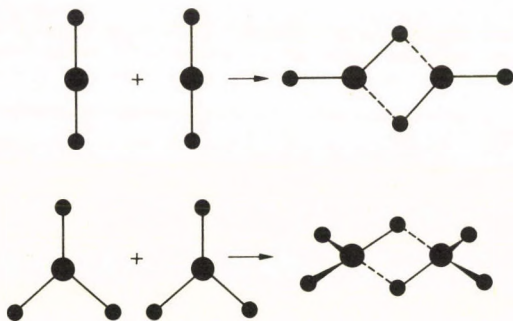
12. ábra. A molekulaalak változása donor-akceptor kötés kialakulásakor, majd a gáz/kristály átmenet során

a donor rész geometriájának alakulását nehéz előre jelezni a versengő effektusok jelenléte miatt, foglalkozunk csupán az akceptor rész geometriájával. A szabad akceptor síkbeli egyenlő oldalú háromszög alakú. A komplexben az akceptor piramisos alakú, kötésszöge kisebb az eredeti 120 foknál, kötésesei pedig megnyúltak. Mindez megfelel az új kötés taszítóhatásának és az új nemkötő atom/atom kölcsönhatások taszítóhatásának.

A szabad monomerek koordinációs kapcsolatát kialakító gázfázisú esemény folytatásá-

nak is tekinthetjük a molekulák kristályrácsba történő beépülését. A koordinációs kötés rövidül, ami a kötés erősödését jelzi. Mindazok a geometriai változások tehát, amelyek a koordinációs kötés kialakulását kísérték a gázfázisban, még kifejezettebbek a kristályban. A gáz/kristály szerkezeti összehasonlítás ebben az esetben tehát egyrészt a kristályban fellépő intermolekuláris kölcsönhatásokról, másrészt pedig az új kötést kísérő szerkezeti változásokról nyújt információt.

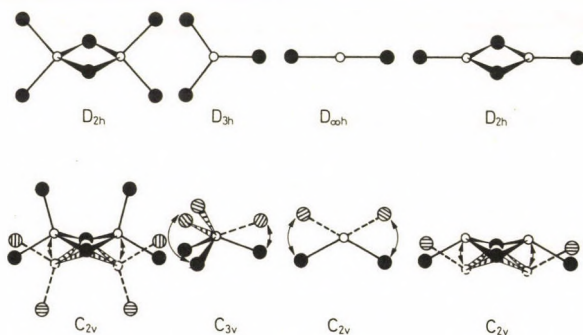
Új kémiai kötés kialakulását kísérő szerkezeti változásokkal van dolgunk a monomer és dimer molekulák szerkezetének összehasonlításában is. A dimer fém-halogenid-molekulák szerkezete például halogénhidras, a fém-halogen híd kötés hosszabb, gyengébb és lazább, mint a terminális fém-halogen kötés. A dimerizáció szerkezeti következményeit illusztrálja a 13. ábra.



13. ábra. Fém-dihalogenid és -trihalogenid dimerizációjának geometriai következményei

A fém-halogenidek kis illékonyságú vegyületek, amelyek gázfázisú tanulmányozása magas hőmérsékletű kísérleti körülményeket igényel. Jellemző vonásuk a kisfrekvenciás, nagy amplitúdójú deformációs intramolekuláris mozgás, ami nehezíti geometriájuk egyértelmű meghatározását. Igazi kihívást jelentenek a molekulageometriai modell számára is, mivel ezek a laza szerkezetek valóban a modell alkalmazhatósági határán vannak.

A fém-halogenidek vizsgálatának nehézségeiért ugyanakkor kárpótol az a többletinformáció, amelyet a magas hőmérsékletű kísérleti körülmények és a molekulák nagy amplitúdójú deformációs mozgása révén kaphatunk a diffrakciós és spektroszkópiai jellemzők együttes vizsgálatával. Mindehhez itt is elengedhetetlen a szerkezetek fizikai jelentésének ismerete. A problémát a potenciális energia minimumu-



14. ábra. Fém-halogenid-molekulák egyensúlyi (felső sor) és átlagos (alsó sor) szerkezetének szimmetriája

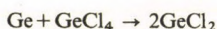
ma helyzetének megfelelő egyensúlyi szerkezetek és az intramolekuláris mozgás következményeként megfigyelt átlagos szerkezetek összehasonlításával illusztrálom a 14. ábrán. Ezeknek a molekuláknak már a szimmetriájában is jelentős eltérés van. A probléma elméleti szerkezeti kémiai jellegűnek tűnik, de korántsem az csupán. A halogénmetallurgiában nagy szerepük van a gázfázisú fém-halogenid-molekuláknak és komplexeiknek. A viselkedésüket leíró termodinamikai függvények kiszámításához elengedhetetlen a molekulageometria ismerete.

Nemstabilis szerkezetek meghatározása

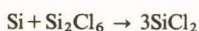
Kémiai változásokat kísérő szerkezeti változások meghatározásának fontos eszköze nemstabilis reakciótermékek és köztitermékek tanulmányozása. A metodológiai lehetőséget ezekhez a vizsgálatokhoz is a kombinált elektrondiffrakciós/kvadrupól-tömegspektrométeres kísérlet adja meg. Ebben a kísérletben a kísérleti körülményeket nemcsak ellenőrizni, de optimalizálni is lehet. Az elektrondiffrakció rendkívül rövid, 10^{-19} másodperc nagyságrendű kölcsönhatási ideje ugyancsak kedvez a viszonylag rövid életű molekulák tanulmányozásának. A szóban forgó kutatásokban még csak a kezdeti lépéseket tettük meg. A munka a Szovjet Tudományos Akadémia Szerves Ké-

miai Intézetével együttműködésben folyik, ahol nagy létszámú laboratóriumot hoztak létre nemstabilis molekulák vizsgálatára.

Nagy reakciókészségük miatt fontosak a halogénezett karbénanalógok. Ezeket a nemstabilis vegyületeket magában a diffrakciós kísérletben állítottuk elő gáz/szilárd reakcióban, magas hőmérsékletű kísérleti körülmények között. Így például a germánium-diklorid előállítása a



a szilícium-diklorid előállítására pedig a



reakció bizonyult a legalkalmasabbnak. Az 1. táblázat összefoglalja azokat a halogénezett karbéneket és analógokat, amelyekről eddig szerkezeti információk vannak; a dőlten szedett szerkezete származik laboratóriumunkból [35—37].

1. táblázat: Halogénezett karbénanalógok

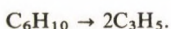
CF_2	CCl_2	CBr_2
SiF_2	<i>SiCl_2</i>	<i>SiBr_2</i>
GeF_2	<i>GeCl_2</i>	<i>GeBr_2</i>

Az ebbe a sorozatba tartozó molekulák mind erősen hajlított alakúak, a szerkezeti jellegzetességek és változásaik mind jól értelmezhetők. Mindez alapállapotú monomer molekulákra vonatkozik. Vizsgálataink azt is feltárták, hogy ezekben a rendszerekben sem ki-

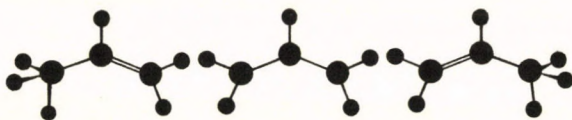
zárt dimer molekulák megjelenése, és még alacsonyban fekvő gerjesztett elektronállapotú molekulák is képződhetnek az alkalmazott kísérleti körülmények között.

Az alapállapotú és gerjesztett elektronállapotú molekulák geometriájának összehasonlítása különösen izgalmas feladat. Elsősorban a germánium-dibromid vizsgálatában merült fel gerjesztett elektronállapotú molekulák jelenléte az alapállapotúak mellett a viszonylag enyhe kísérleti körülmények között. A gerjesztett molekula kötőszöge jóval nagyobb az alapállapotúénál, jelezve a lazább geometriát. Vizsgálatainkat további kísérleti és elméleti kutatás egészíti ki; egyes laboratóriumokban kifejezetten kísérleteink nyomán indultak el a kapcsolódó, főleg elméleti-számítási munkák.

Egy másik vizsgálatban hexadién pirolízisével állítottunk elő allilgyököt a diffrakciós térben [38]:



Az allilgyök geometriájának ismerete, egyebek között, a propilén hidrogénmigrációs átrendeződési mechanizmusának felderítésében



15. ábra. Propilén átrendeződésének hidrogénmigrációs mechanizmusa allilgyökön keresztül

fontos [39]. Az egyik feltételezett mechanizmus szerint az átmeneti állapot maga az allilgyök (15. ábra).

Egy jelenleg is folyó szerkezetvizsgálatban triklór-acetil-klorid és cink reakciójával állítottunk elő nemstabilis diklór-ketént a diffrakciós térben:



Ez az a pont azonban, ahol valóban be kell fejeznem példáimat, amelyek bemutatásával arra is törekedtem, hogy ne csak lezárt kutatásokat ismertessek, hanem bepillantsunk jelenleg folyó munkánkba is.

KITEKINTÉS

Befejezésül szeretnék néhány általános megjegyzést tenni a szerkezeti kémia szerepéről és feladatairól. Sokáig az analitikai kémiát tekintették a kémia szolgálólányának, nyilvánvaló okok miatt. Ma már az analitikai kémia szerepe ezen messze túlnőtt, gondoljunk csak például a környezetvédelemre és a mikroelektronikára. Az elmúlt időkben, a szerkezeti kémia számára is hasonló szolgálólány szerep alakult ki a kémiában.

Egy időben úgy tűnt, mintha a szerkezeti kémia jelentősége elsősorban öntörvényű fejlődésében, az anyag felépítése rejtelseinek feltárásában lenne. Ha azonban tágabb perspektívában tekintünk vissza, akkor fejlődésére az a példa is jellemző, hogy amíg valamikor egy-egy molekulaszervezet-meghatározás önmagában is fegyverténynek számított, ma az atomi koordináták minden új gyógyszer szabadalmának részét képezik, és a kristályos molekulaszervezet meghatározása megrendelhető az anyag beküldésével és a megfelelő díjazás átutalásával.

A ma rutinszerűen alkalmazott szerkezetvizsgálatok is valamikor frontvonalbeli szerkezetkutatásból indultak. Ez természetesen nem jelenti azt, hogy a ma újszerű, éppen fejlődő

módszerek idővel mind rutinszerűvé válnak. A szerkezeti kémiának csupán egyik feladata az új technikák kidolgozása. Legalább ilyen jelentőségű az új ismeretek előállítását.

A jelenlegi legfontosabb feladatok közé sorolom a biológiai hatás molekulaszervezeti vonatkozásainak kutatását, a klaszterek szerkezetének vizsgálatát, és ezen belül a szilárd test és a felület modellezését, felületi reakciók és a heterogén katalízis mechanizmusának kutatását, általában a reakciókészség, mechanizmus és kinetika molekulaszervezeti vizsgálatát, új vegyületek prognosztizálását molekulaszervezeti alapon és adott tulajdonságú szerkezetek előállítását.

Előadásomban olyan hazai kutatásokról számoltam be, amelyeket ma frontvonalbelinek tekintenek. Ezeknek a kutatásoknak a támogatásáért hálásak vagyunk a Magyar Tudományos Akadémiának. Ezt a támogatást az elmúlt több mint két évtized alatt mindig élvezhettük; akkor is, amikor ezek a kutatások elindultak, akkor is, amikor az évek során különböző intézeti keretekben nehezebb helyzetbe kerültek, és ma is, amikor az Egyetemen működő akadémiai kutatóhelyünk számára ideálisnak mondható szervezeti keretben folynak.

Befejezésül, székfoglaló lévén, szeretném megköszönni megválasztóim bizalmát. Magam számára nem tudok nagyobb megtiszteltetést, elismerést elképzelni, mint ezt a válasz-

tást. Amellett azonban úgy tekintem ezt az elismerést, hogy az nemcsak személyemnek szól, hanem a szerkezeti kémiának is. A bizalomnak igyekezni fogok legjobb tudásommal és lelkiismeretemmel megfelelni. Annak is tudatában vagyok, hogy sok arra érdemes kollégám kerülhetett volna ugyanerre a helyre, és ezért szeretném azt is mondani, hogy azokkal szemben is felelősséget érzek további tevékenységemben, akiknek a köréből megválasztottak.

Addendum (1991. február 5.). A nemstabilis diklór-ketén szerkezetéről időközben beszámoltunk [40]. A halogénezett karbénanalógok ab initio molekulapálya-számításai szerint a stabilisabb alapállapotú monomerek mellett a legvalószínűbb két-halogén-hidas dimerek jelenléte a gőzben [41].

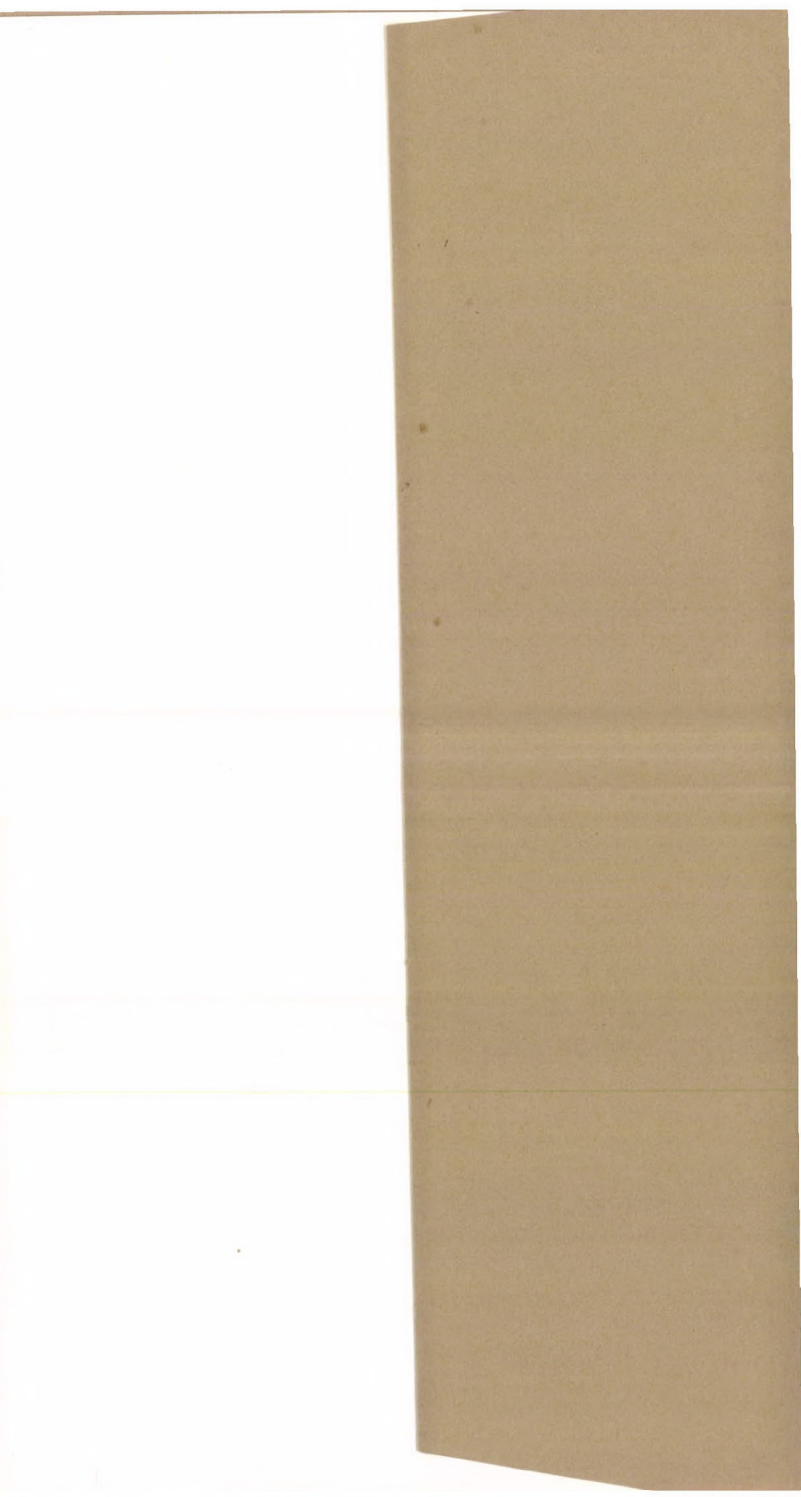
IRODALOM

1. HARGITAI, I., HARGITAI, M., *Symmetry through the Eyes of a Chemist*. VCH, Weinheim 1986.
2. HOFFMANN, R., Foreword, in: VILKOV, L. V., MASTRYUKOV, V. S., SADOVA, N. I., *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*. Mir, Moscow 1983.
3. DOMENICANO, A., HARGITAI, I. (eds.), *Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance*. Oxford University Press, Oxford 1991.
4. SCHARFENBERG, P., HARGITAI, I., *J. Mol. Struct.* **112**, 65 1984.
5. HARGITAI I., *Az elektrondiffrakciós atomtávolság. A kémia újabb eredményei*, szerk. CSÁKVÁRI B., 21. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest 1974.
6. HARGITAI, I., HARGITAI, M. (eds.), *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction. Volume A: The Electron Diffraction Technique. Volume B: Stereochemical Information for Selected Classes of Compounds*. VCH Publishers, New York 1988.
7. VILKOV, L. V., HARGITAI, I., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **52**, 423 1967.
8. HARGITAI, I., TREMMEL, J., KOLONITS, M., *Hung. Sci. Instr.* **50**, 31 1980.
9. TREMMEL, J., HARGITAI, I., *Hung. Sci. Instr.* **50**, 43 1980.
10. HARGITAI, I., BOHÁTKA, S., TREMMEL, J., BEREZ, I., *Hung. Sci. Instr.* **50**, 51 1980.
11. TREMMEL, J., HARGITAI, I., *J. Phys. E.: Sci. Instr.* **18**, 148 1985; **18**, 897 1985.
12. HARGITAI, I., *The Structure of Volatile Sulphur Compounds*. Akadémiai Kiadó, Budapest and Reidel, Dordrecht 1985.

13. HARGITTAI, I., in: *Organic Sulfur Chemistry: Theoretical and Experimental Advances* (eds. F. BERNARDI, I. G. CSIZMADIA, A. MANGINI), Elsevier, Amsterdam 1985.
14. HARGITTAI, I., ROZSONDAI, B., in: *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (eds. S. PATAI, Z. RAPPOPORT), Wiley, Interscience, Chichester, New York etc. 1986.
15. HARGITTAI, I., BARANYI, A., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **93**, 279 1977.
16. GILLESPIE, R. J., *Molecular Geometry*. Van Nostrand Reinhold, London 1972.
17. SCHMIEDEKAMP, A., CRUICKSHANK, D. W. J., SKAARUP, S., PULAY, P., HARGITTAI, I., BOGGS, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2002 1979.
18. HARGITTAI, I., *Inorg. Chem.* **21**, 4334 1982.
19. HARGITTAI, I., CHAMBERLAND, B., in: *Symmetry: Unifying Human Understanding* (ed. I. HARGITTAI). Pergamon Press, New York 1986.
20. GILLESPIE, R. J., HARGITTAI, I., *The VSEPR Model of Molecular Geometry*. Allyn and Bacon, Boston 1991.
21. HARGITTAI, I., HARGITTAI, M., *The Importance of Small Structural Differences*. In: *Molecular Structure and Energetics* (eds. J. F. LIEBMAN, A. GREENBERG,), Vol. 2, Chapter 1. VCH Publishers, New York 1987.
22. BÜRGI, H. B., DUNITZ, J. D., *Acc. Chem. Res.* **16**, 153 1983.
23. KITAIGORODSKII, A. I., személyes közlés: P. M. Zorkii, 1982.
24. DIEHL, P., *Lecture, International School of Crystallography*, Erice 1985.
25. HARGITTAI, M., HARGITTAI, I., *Phys. Chem. Minerals* **14**, 413 1987.
26. COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A., PORTALONE, G., SCHULTZ, GY., HARGITTAI, I., *J. Mol. Struct.* **112**, 141 1984.
27. COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A., PORTALONE, G., TORRINI, I., HARGITTAI, I., SCHULTZ, GY., *J. Mol. Struct.* **125**, 19 1984.
28. COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A., PORTALONE, G., SCHULTZ, GY., HARGITTAI, I., *J. Phys. Chem.* **91**, 1728 1987.

29. HARGITAI, M., HARGITAI, I., *J. Mol. Struct.* **39**, 79 1977.
30. CLIPPARD, P. H., HANSON, J. C., TAYLOR, R. C., *J. Cryst. Mol. Struct.* **1**, 363 1971.
31. SHEN, Q., HILDERBRANDT, R. L., *J. Mol. Struct.* **64**, 257 1980.
32. PARKANYI, L., BIHATSI, L., HENCSEI, P., *Cryst. Struct. Commun.* **7**, 435 1978.
33. DEKKER, J., BOERSMA, J., FERNHOLT, L., HAALAND, A., SPEK, A. L., *Organometallics* **6**, 1202 1987.
34. HARGITAI, M., HARGITAI, I., *The Molecular Geometry of Coordination Compounds in the Vapor Phase*. Akadémiai Kiadó, Budapest and Elsevier, Amsterdam 1977.
35. SCHULTZ, GY., TREMMEL, J., HARGITAI, I., BEREZ, I., BOHÁTKA, S., KAGRAMANOV, N. D., MALTSEV, A. K., NEFEDOV, O. M., *J. Mol. Struct.* **55**, 207 1979.
36. SCHULTZ, GY., TREMMEL, J., HARGITAI, I., KAGRAMANOV, N. D., MALTSEV, A. K., NEFEDOV, O. M., *J. Mol. Struct.* **82**, 107 1982.
37. HARGITAI, I., SCHULTZ, GY., TREMMEL, J., KAGRAMANOV, N. D., MALTSEV, A. K., NEFEDOV, O. M., *J. Am Chem. Soc.* **105**, 2895 1983.
38. VAJDA, E., TREMMEL, J., ROZSONDAI, B., HARGITAI, I., MALTSEV, A. K., KAGRAMANOV, N. D., NEFEDOV, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 4352 1986.
39. BERNARDI, F., ROBB, M. A., in: *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry* (ed. K. P. LAWLEY), Wiley, New York 1987.
40. ROZSONDAI, B., TREMMEL, J., HARGITAI, I., Khabashesku, V. N., KAGRAMANOV, N. D., NEFEDOV, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2845 1989.
41. COFFIN, J. M., HAMILTON, T. P., PULAY, P., HARGITAI, I., *Inorg. Chem.* **28**, 4092 1989.

A kiadásért felelős
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója
A nyomdai munkálatokat
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte
Felelős vezető: Zöld Ferenc
Budapest, 1991
Nyomdai táskaszám: 19721
Felelős szerkesztő: Nagy Tibor
Műszaki szerkesztő: Kiss Zsuzsa
Kiadványszám: 2809
Megjelent: 2,17 (A/5) ív terjedelemben
HU ISSN 0236-6258



Ára: 60,- Ft