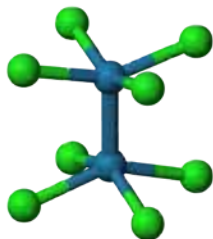


Zagyi Péter

Hatos kötés

Közeledik április elseje, itt az ideje egy vaskos tréfának a KÖKÉL hasábjain – gondolhatja az Olvasó, látva a címet. Nyilván, hiszen kőbe (vagy legalábbis középiskolai kémiatankönyvbe) vésett szabály, hogy két atom között legfeljebb három kovalens kötés jöhet létre. Bár, aki olvasta az előző szám *Hármas kötés* című cikkében a BN molekula „szörnyű titkát”, sejtheti, hogy nem viccről lesz szó.



1. ábra

Pedig már fél évszázad telt el azóta, hogy Frank Albert Cotton és munkatársai előállították és megvizsgálták a $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$ összetételű sót [1]. Az anion, az oktakloro-direnát(III)-ion szerkezete bizonyult igazán érdekesnek. (1. ábra)

Az ionban 224 pm-es Re-Re kötéshossz mérhető, ami meglehetősen kis érték. Mihez képest?

Az elemi réniumban mérhető értékhez képest: ott 274 pm-re van egymástól a két fématommag. A komplexben észlelt távolság ennek a 0,818-szorosa. (Összehasonlításképpen: a $C \equiv C$ hármas kötés kötéshossza az acetilénben 0,783-szorosa a gyémántban mérhető egyszeres kötésének. Gyanús, hogy van itt valami izgalmas.)

Kiderült továbbá, hogy az ionban nincsenek párosítatlan elektronok (erre a mágneses tulajdonságaiból következtettek). Márpedig formálisan a Re^{3+} ion d^4 elektronkonfigurációjú, ami 4 párosítatlan elektront jelent. Akkor ezek esetleg egymással...

De itt álljunk meg egy kicsit. Mit is csinálnának egymással? Mi is az a kovalens kötés? A következőkben kísérletet teszünk a kovalens kötésnek a középiskolai kémiában szokásosnál kissé mélyebb (és elvontabb) értelmezésére, hogy aztán visszatérhessünk arra a bizonyos réniumból, na meg a hatos kötésre.

A kovalens kötéshez legegyszerűbb esetben két atom kell, azokban pedig elektronok. Az atomok közel kerülnek egymáshoz, elektronjaik (vagy elektronjaik egy része) közössé válik, máris kész a kovalens kötés – ezt eddig is tudtuk. Vizsgáljuk meg alaposabban ezt az egészet a hidrogénatom és a hidrogénmolekula példáján!

A hidrogénatomban egy elektron található egy atompályán. Most mindenkiben felsejlett egy kis golyó, körülötte egy körrel, rajta egy még kisebb golyóval, ami kering a nagy körül. Az a kör lenne az atompálya. Na jó, legyen gömbfelület, ha három dimenzióban gondolkodunk. Aztán sokaknak eszébe jut valami elvont definíció térrészről, valószínűségről, 90 %-ról... Mi is az atompálya?

Hívjuk segítségül a IUPAC-ot! A különféle kémiai fogalmak egzakt meghatározását tartalmazó Gold Book szerint [2]:

Az atompálya egy atomban a Schrödinger-egyenlet megoldásaként kapott egyelektron-hullámfüggvény.

Nos, hát... köszönjük szépen.

Mégis csak úgy juthatunk közelebb a kovalens kötés értelmezéséhez, ha megpróbáljuk megérteni, mi az a hullámfüggvény (más néven állapotfüggvény).

A következő oldalakon feltehetően nem lesz egyszerű végigrágnia magát a kedves Olvasónak, időnként bizonyára meg is kell majd állnia, összerendezni a gondolatait, de ígérjük (vagy legalábbis reméljük), hogy megéri.

Ha az elektron valóban egy kis golyó lenne, amely mozgást végez az atommag körül, akkor az állapotát minden pillanatban egyértelműen jellemezhetnénk (pl. azzal, hogy hol van és mekkora a sebessége). Az elektron azonban nem golyó, hanem valami egészen más, amelynek a viselkedése hétköznapi analógiák alapján nem „érthető” meg. Hajlamosak vagyunk például azt gondolni, hogy mégis csak golyó, de nagyon gyorsan nyüzsgő golyó, ami ezért valami felhőfélét képez (mint amikor Tom és Jerry verekednek). Vagy valami szétkent „izé”, ami mindenhol van egyszerre. Egyik kép sem helyes. Az elektron helyéről csak valószínűségi megállapítást tehetünk: ha egy adott pontban „keressük”, akkor ott mekkora valószínűséggel „találjuk” majd meg. (Ez a koncepció, el kell ismerni, józanésszel, hétköznapi gondolkodással nagyon nehezen fogadható be.)

Az említett megtalálási valószínűséget adja meg egyértelműen az állapotfüggvény, mégpedig a tér minden egyes pontjában.

Mi az állapotfüggvény? Egy függvény. Függvény, amely bizonyos változó(k) esetére meghatározott értéket vesz fel. Esetünkben a változók a térkoordináták. Az állapotfüggvénynek tehát az atommag

környezetében mindenhol van valamekkora értéke, és hogy ez mekkora, nos, ezt adja meg ez a bizonyos matematikai összefüggés. A függvényértékből pedig következik a megtalálási valószínűség. Hogy ne beszéljünk tovább rébuszokban: A hidrogénatom elektronjának egyik állapotfüggvénye például így fest:

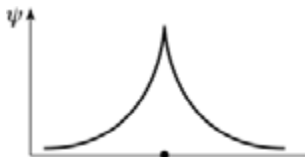
$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot a_0^{3/2}} \cdot e^{-r/a_0},$$

ahol a_0 egy alapvető fizikai állandóktól függő hosszúság dimenziójú konstans (Bohr-féle sugárnak hívják), r pedig az atommagtól mért távolság.

Ebből az látszik, hogy az állapotfüggvény értéke annál nagyobb, minél közelebb vagyunk az atommaghoz, ill. az atommagtól távolodva, bármilyen irányban elindulva, exponenciálisan csökken. A függvényeket szokták ábrázolni is, hogy még szemléletesebbek legyenek. Csakhogy most bajban vagyunk, mert a háromdimenziós tér minden pontjában van a függvénynek valamekkora értéke, és ezt már csak egy negyedik dimenzióban tudnánk ábrázolni. Esetleg úgy lehetne eljárni, hogy az atommag köré pöttyöket rajzolunk, amelyek annál sötétebbek, minél nagyobb az adott pontban az állapotfüggvény értéke. Így egy gömbszimmetrikus eloszlás rajzolódik ki, amely középen a legsötétebb, kifelé haladva egyre világosodik.



Egy metszetben ugyanez így fest. A pont jelképezi az atommag helyét.



2. ábra

A hidrogénatom elektronjának nem ez az egyetlen állapotfüggvénye van, mert nem ez az egyetlen állapota létezik. Minden állapotfüggvényhez tartozik egy energiaérték is, a vizsgált eset a legkisebb energiájú állapotot mutatta be.

A következő „energiaszinthez” egy másik állapotfüggvény tartozik:

$$\Psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi} \cdot a_0^{3/2}} \cdot \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-r/2a_0}$$

Ennek az értéke bizonyos értelemben úgy viselkedik, mint az előzőé, vagyis „kifelé” haladva minden irányban ugyanúgy változik (gömbszimmetrikus). Viszont van egy olyan távolság ($r = 2a_0$), ahol az értéke 0. Ennek a fizikai realitása az, hogy ebben a távolságban az elektron megtalálási valószínűsége zérus (itt biztosan nincs az elektron). Alaposabb elemzéssel az is kiderül, hogy az atommagtól távolodva megjelenik egy maximumhely is.



Érdekes lehet még megnézni egy harmadik állapotfüggvényt is:

$$\Psi = \frac{1}{4\sqrt{2\pi} \cdot a_0^{3/2}} \cdot \left(\frac{r}{a_0}\right) \cdot e^{-r/2a_0} \cdot \cos\theta$$

Anélkül, hogy a részletekbe belemennénk, vegyük észre, hogy változóként az atommagtól mért távolság mellett megjelent a θ , ami egy szögérték, és azt jelenti, hogy az állapotfüggvény értéke függ attól is, hogy milyen irányban indulunk „kifelé” az atommagtól. „Vízszintesen” indulva mindenhol 0 értéket vesz fel a függvény (a θ szög így van definiálva, itt a koszinusza 0), „függőlegesen” indulva pedig a sűrűjébe jutunk.



Ilyen „alakú” állapotfüggvényből van még kettő, amelyeknek csak a térbeli irányultsága más.



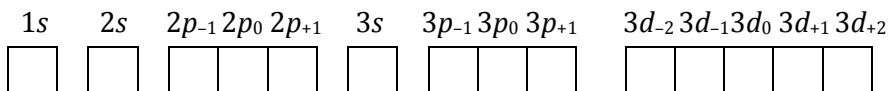
Ha most az s és p atompályákat véljük fölfedezni a rajzokon, az biztosan nem a véletlen műve. És vannak még további, másféle szimmetriájú állapotfüggvények is, amelyekben egyre több olyan térrész (ún. csomófelület) van, ahol a függvényérték 0, vagyis az elektron biztosan nem található meg.

Megérdemel talán még egy mondatot, hogy honnan is jönnek ezek a függvények. Nos, ezek egy egyenlet megoldásaiként adódnak. Ezt az egyenletet Schrödinger-egyenletnek hívják (melynek felírásával most nem borzolnánk a kedves Olvasó idegeit).

Ha egy atomban több elektron van, akkor nagyon sokat bonyolódik a helyzet. Egy elfogadható közelítés szerint azonban egy-egy elektron állapotfüggvénye megadható hasonló alakban, mint a hidrogénatom esetén, és mondhatjuk azt, hogy az elektronok az energiaminimum elvének figyelembe vételével ilyesfajta állapotokban vannak, ilyesfajta atompályákon „tartózkodnak”. Ezért nevezik ezeket hidrogénszerű egyelektron-hullámfüggvényeknek.

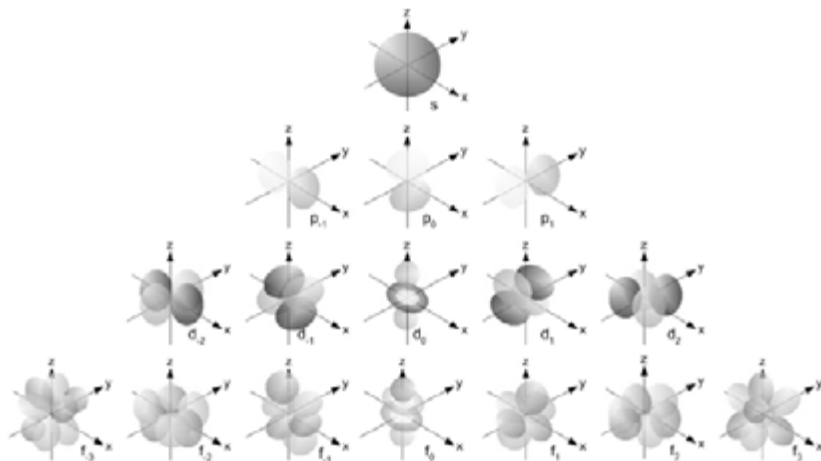
Eddig tulajdonképpen ugyanazt írtuk le, amit a kémiatankönyvek szoktak, csak sokkal bonyolultabban: Az atompályáknak (állapotfüggvényeknek) van szimmetriája ($s, p, d, f, g, h \dots$), ami megmutatja a megtalálási valószínűségek térbeli „elrendeződését”. Van nekik valami sorszámféljük ($1, 2, 3 \dots$) is, mert ugyanaz a szimmetria többször is előkerül, csak maximumok és zérushelyek is színesítik.

Végül azoknak, amelyek nem gömbszimmetrikusak, többféle „irányultsága” is lehet.



Minden bizonyonnyal ismerős szimbólumok ezek.

A 3. ábrán a legegyszerűbb atompályák (és most már talán nem annyira kínaiul: egyelektron-állapotfüggvények) megjelenítésére tett kísérlet látható:



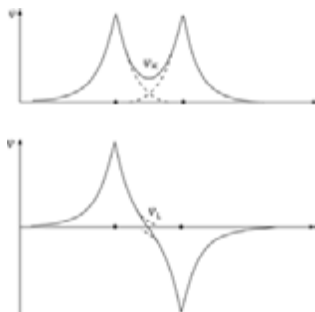
3. ábra

Most jön a kovalens kötés, először megint a hidrogénatommal. Amikor a két atom megközelíti egymást, elektronfelhőjük közössé válik, a két atom összekapcsolódik.¹ (Ez azt jelenti, hogy energiabefektetés kell ahhoz, hogy utána szétszedjük őket.) A kapott molekulában két elektron van, az ő állapotukat is le kellene írni állapotfüggvénnyel. Csakhogy a molekulák bonyolultabb jóságok az atomoknál, a Schrödinger-egyenlet megoldása (most nem részletezett) akadályokba fog ütközni. Ezért egyfajta közelítésként kitalálták, hogy a molekulában található elektronok állapotfüggvényét az egyes atomokban érvényes állapotfüggvények összegeként (matematikában jártasabbaknak: lineáris kombinációjaként) adják meg. Két hidrogénatomról beszélünk, egy-egy elektronnal, azaz egy-egy atompályával (állapotfüggvénnyel). Ezekből két molekulapályát (állapotfüggvényt) fogunk készíteni, mégpedig a következőképpen:

$$\Psi_K = \Psi_1 + \Psi_2$$

$$\Psi_L = \Psi_1 - \Psi_2$$

A korábban használt metszeti ábrázolással:



4. ábra

(Az alsó ábrán a „csúcs” azért van „fejfel lefelé”, mert a Ψ_2 állapotfüggvényt negatív előjellel vettük.)

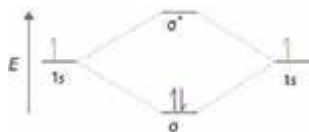
A Ψ_K -val jelölt állapotfüggvényről az látszik, hogy a két atommag közötti térrészben az értéke nem zérus, így ott is előfordulhatnak az elektronok, míg a Ψ_L -lel jelölt állapotfüggvénynek a két atommag

¹ Érdeemes megjegyezni, hogy két atom csak egy harmadik entitás jelenlétében képes egymással összekapcsolódni, ugyanis a felszabaduló energiát „el kell hogy vigye” valami. Ez természetesen a lényegen nem változtat.

között félúton éppen zérushelye van. (Annak nincs fizikai tartalma, hogy a Ψ_L állapotfüggvény az egyik atommag környezetében negatív, a másikéban meg pozitív. Igazából mindkettő az elektron „megtalálhatóságát” jelenti.)

Nem sokat kell gondolkodnunk azon, hogy melyik molekulapálya a kedvezőbb. A Ψ_K -hoz tartozó energiaérték alacsonyabb az eredeti, atomi állapotfüggvényekhez (atompályákhoz) képest is, így ha az elektronok ebbe az állapotba kerülnek, energiaminimumot érnek el, megvalósul a kötés. Ezért nevezik ezt a molekulapályát *kötőnek*. A Ψ_L pont az ellenkezője: ezt emiatt *lazító* molekulapályának hívják. Ha idekerül egy elektron, az nemhogy erősíti, egyenesen gyengíti (lazítja) a kötetést.

Ezt mutatja az 5. ábra, amelyet molekulapálya-diagramnak is neveznek:

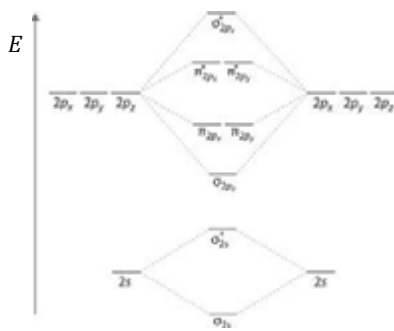


5. ábra

A csillag a lazító molekulapályát jelenti. Mivel egy molekulapályán (az atompályákhoz hasonlóan) két elektron tartózkodhat, a hidrogénatomok elektronjai éppen betöltik a kötés molekulapályát.

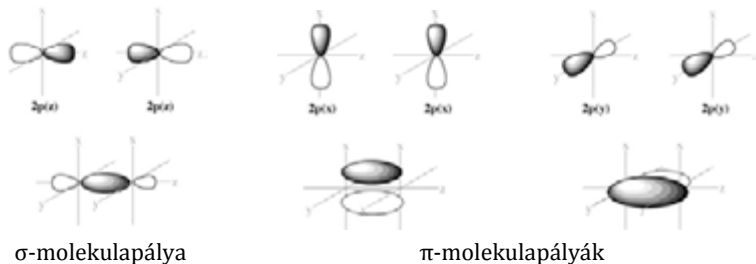
Mind a két molekulapálya örökölte az eredeti s atompályák szimmetriáját, ezért ezeket σ -molekulapályáknak nevezték el.

Kíséreljük meg ezzel a módszerrel leírni a második periódus kétatomos elem-molekuláinak szerkezetét leírni!



6. ábra

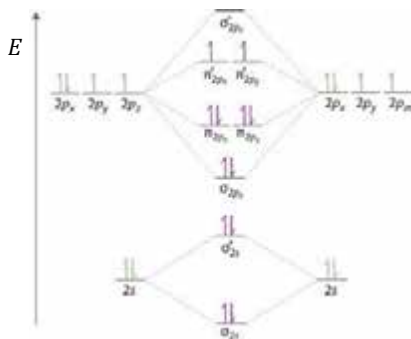
Mindenekelőtt vegyük észre, hogy az $1s$ atompályák részvételét elhanyagoljuk. A $2s$ atompályák kombinációja ugyanúgy két σ -molekulapályát eredményez, mint a hidrogénmolekulánál, a $2p$ atompályák esetén azonban σ - és π -molekulapályák is képződnek. Ezt némiképp leegyszerűsítve a következő ábra segítségével érthetjük meg.



7. ábra

A π -molekulapályák szimmetriája a p -atompályákéhoz hasonlít, hiszen az atommagokat összekötő egyenes mentén az elektronok megtalálási valószínűsége zérus.

Ezek után nincs más dolgunk, mint feltölteni a molekulapályákat annyi elektronnal, amennyi a két atomban összesen megtalálható. A feltöltődés során az energiaminimum elvét, a Pauli-elvet és a Hund-szabályt is figyelembe kell venni. Így például az oxigénmolekula molekulapályadiagramja:



8. ábra

Hányszoros kötés van az oxigénmolekulában? A molekulapályamódszer azt mondja, hogy minden betöltött kötő pálya egy kötetést

jelent, egy betöltött lazító pálya azonban ezt „ellensúlyozza”, „kioltja”. Ha például csak a σ_{2s} és a σ^*_{2s} pályák lennének betöltöttek (ez a Be_2 molekulában valósulna meg), akkor kémiai kötés nem jönne létre. Az O_2 molekula esetén összesen 4 kötő molekulapálya van betöltve, továbbá egy lazító pályán 2, két másik lazító pályán pedig 1-1 elektron található. Eszerint $4 - 1 - 2 \cdot 0,5 = 2$ kovalens kötés alakult ki. Ez jó hírek tűnik.

A molekulapálya-módszer általánosságban a következő képlettel definiálja a kötésrendet:

$$\text{kötésrend} = \frac{\text{kötő pályán lévő elektronok száma} - \text{lazító pályán lévő elektronok száma}}{2}$$

Érdekes, hogy a diagram két párosítatlan elektron jelenlétét jósolja az oxigénmolekulában. Már említettük, hogy bizonyos mágneses tulajdonságokból következtethetünk arra, hogy a valóságban is vannak-e jelen párosítatlan elektronok. A mérések szerint az oxigénmolekulában tényleg vannak! Mivel ezt a tényt a hagyományos, közös és nemkötő elektronpárokra alapozott felfogásunk nem tudja megmagyarázni, kezdhetünk reménykedni abban, hogy tényleg mélyebben fogjuk megérteni a kovalens kötést.

Egyébként nyugodtan ki lehet próbálni a diagramot a nitrogén- és fluormolekulára is. Azt kapjuk a kötések számára (a kötésrendre), amit várunk: 3-at és 1-et.

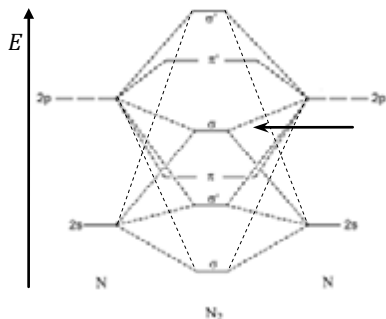
Foglaljuk össze, amit eddig megtudtunk a kovalens kötés molekulapályákkal történő leírásáról!

1. A molekulapályák mint állapotfüggvények az atompályák mint állapotfüggvények matematikai kombinációjával (összeadásával) keletkeznek.
2. Ahány atompálya vesz részt a kombinációban, annyi molekulapálya képződik. Ezekből ugyanannyi kötő (az eredeti pályáknál alacsonyabb energiájú), mint lazító (az eredeti pályáknál magasabb energiájú).
3. Az atomok elektronjai a szokásos szabályok szerint töltik be a molekulapályákat.
4. A kötések száma (kötésrend) a kötő és lazító pályán lévő elektronok különbségéből számítható ki.

Nem hallgathatjuk el azonban azt sem, hogy ez a modell is csak egy közelítés. Ebből következően bizonyos problémák felmerülnek vele kapcsolatban:

1. Eddig triviálisnak tekintettük, hogy csak az egyforma atompályák kombinációjával vezetünk le molekulapályát. (Például a 2s pálya a másik atom 2s pályájával kombinálódva alkot σ kötő és σ^* lazító pályát.) Valójában azonban semmi sem indokolja ezt, különösen akkor nem, ha az atompályák energiája egymáshoz közel esik. Például a nitrogénmolekula esetén precízebb eredményre jutunk, ha mindegyik σ -molekulapályát a 2s és $2p_z$ atompályák kombinációjával állítjuk elő. (A másik két p-atompálya most nem játszik. Ennek magyarázatától most talán eltekinthetünk.)

A komplexebb képet mutatja a 9. ábra:



9. ábra

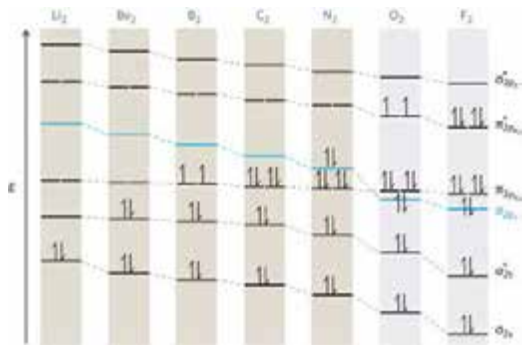
Azt, hogy ezek után az egyes molekulapályákat milyen módon állítjuk elő az atompályákból, kvantumkémiai számításokkal kell meghatározni. Pl. a fenti esetben a 2s és $2p_z$ atompályák kombinációja, azaz a σ -pályák előállítására

$$\Psi = c_1 \Psi_{2s}(A) \pm c_2 \Psi_{2s}(B) \pm c_3 \Psi_{2p_z}(A) \pm c_4 \Psi_{2p_z}(B)$$

összefüggés szerint történhet, ahol az A és B jelölés az egyik, ill. másik atomot jelenti, $c_1 \dots c_4$ értéke pedig most nem 1; ezeket ki kell számítani.

Így viszont a molekulapályák energiaszintje másként alakulhat, mint azt korábban, az egyszerű megközelítéssel kaptunk. A fenti ábrán is látható ez, hasonlítsuk csak össze az előzőekkel. (A nyíl jelöli az érdekes részt.)

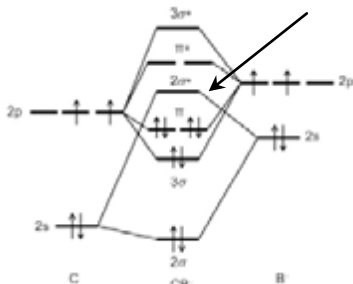
A következő ábra összefoglalja a második periódus homonukleáris (azonos atomokból álló) molekuláinak energiaszintjeit.



10. ábra

Érdekes, hogy ennek következtében a C_2 molekulában (ami magas hőmérsékleten, pl. lángokban) kimutatható, csak két π -kötés található, σ nem, hiszen σ_{2s} és a σ^*_{2s} pályák a kötés szempontjából kioltják egymást.

2. Heteronukleáris (különböző atomokból álló) kétatomos molekulák esetén újabb bonyodalmak lépnek fel, mivel a kombinálódó atompályáknak nem azonos az energiaszintje. Erre jó példa a CB-anion esete, amelynél bizonyos kvantumkémiai számítások a következő energiaszinteket jósolják, nyíllal jelölve az izgalmas eltérést. (Az ábra egyszerűsített, nem mutatja, hogy a molekulapályák előállításához nem csak az azonos jellegű atompályákat használták fel) [3]:



11. ábra

Lássuk csak, mi következik ebből! Mind a 8 elektron kötő molekulapályán található, vagyis a kötésrend 4. Ez itt egy

négyszeres kötés! (Az előző számban említett BN molekula izoelektronos a CB^- ionnal. Ugyancsak négyszeres kötés jósolható a CN^+ kationra is.)

Meg kell jegyeznünk, hogy bár az ábráról és az eddigi megmondások alapján nem látszik, de itt már olyan bonyolultak a számítások, hogy az eredmények értelmezése egyáltalán nem egyértelmű és vitathatatlan. (Azt se felejtsük el, hogy az egész eljárás egy modell, egy közelítés a kovalens kötés leírására, és mint ilyen, bizonyos esetekben képes pontatlanná válni.) Jó példát szolgáltat erre a C_2 molekula esete, amely egyszer már meghökkentett bennünket azzal, hogy kettős kötése igazából két π -kötés. Vegyük észre most, hogy ez is 8 vegyértékelektront tartalmaz, mint a CB^- , a BN és a CN^+ . A molekulapálya-módszer kettős kötést jósol, újabb számítások azonban mégis négyszeres kötés jelenlétét valószínűsítik. Ezzel kapcsolatban a közelmúltban (sőt jelenleg is) érdekes tudományos vita bontakozik ki [4, 5, 6, 7, 8]. (Milyen izgalmas a kémia! Mit kap az a diák, aki a $\text{C}\equiv\text{C}$ szimbólumot felírja egy dolgozatban? De a tudományos világban is legfeljebb nevetség tárgya lehetett – ezidáig.)

3. Nagyobb rendszámú atomok kapcsolódása esetén a helyzet még tovább bonyolódik. Itt ugyanis egyrészt egyre több atompálya jöhet szóba, mint a molekulapályák „alapanyaga”, másrészt ezek energetikailag egyre közelebb vannak egymáshoz. Így a számítások nagyon bonyolultak lesznek, már ami az egyes atompályák részvételét (a c koefficiensek meghatározását) illeti. Ezekben az esetekben tehát még nagyobb a modell bizonytalansága. (Igazán nagy rendszámok esetén már ún. relativisztikus hatások is jelentkeznek, ami azt jelenti, hogy a relativitáselméletet is segítségül kell hívni.)
4. Ha a molekulapályák energiaszintje nem olyan szép szimmetrikusan alakul, mint a 6. ábrán látható, gondban leszünk a kötésrend egzakt értelmezésével kapcsolatban. Erre egyszerű példa a Be_2 molekula esete, amelyről korábban már megállapítottuk, hogy nincsen benne kötés, ennek megfelelően sokáig azt hitték, hogy nem is létezik. A valóság azonban az, hogy mégis létezik, kötési energiája is van, még ha csekély is. A kvantumkémikusok pedig egyáltalán nem úgy tekintenek a

diberilliumra, mint a világ legegyszerűbb esetére, a maga 0 kötésrendjével. Sőt. [9, 10]

Nagyobb rendszámú atomok részvétele pedig a már tárgyalt okokból még tovább bonyolítja az energiaszintek egymáshoz viszonyított értékét, sőt, igazán pontos kvantumkémiái számítások ezekben az esetekben arra mutatnak, hogy a molekulapályák betöltöttsége nem adható meg egész számokkal. Így a kötésrend fogalma is egyre inkább elmosódik. Emiatt a formális (a korábbi definíció szerinti) érték mellett sokszor használják az effektív kötésrend fogalmát, ami tehát nem is egész szám. Hogyan mutatna az *5,2-es kötés* mint cím?

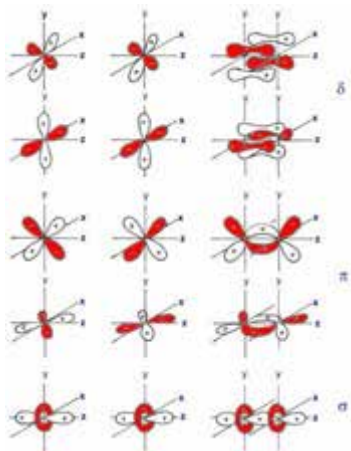
Messzire jutottunk a kovalens kötés megértésére tett próbálkozásainkban, talán túl messzire is. Ne feledjük: onnan indultunk, hogy a bizonyos betűk (mint pl. H, N, O) mellé rajzolt pöttyöket vonallal összekötöttük. Reméljük, senkit nem zavar túlságosan, hogy több lett a kérdés, mint a válasz. A természettudományos megismerés már csak ilyen. Egyúttal ezen a ponton szeretnénk köszönten mindazokat, akik eljutottak idáig a cikk olvasásában.

Most már csupa sokszoros kötés következik, hatszoros is.

Az eddigiek alapján már látjuk, hogy mi kell a sokszoros kötés kialakulásához: sok atompálya, amelyekből sok kötő molekulapálya képződik, továbbá elegendő elektron, hogy a kötő pályák betöltődjenek, de nem túl sok elektron, hogy a lazító pályák viszont üresen maradhassanak. (Gondoljunk a második periódusra. A molekulapálya-módszer által jóslt kötésrend értéke a vegyértékelektronok számának növekedésével, a Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2 sorban 0, 1, 2, 3, 2, 1, 0.)

Ha 3 fölé kívánjuk tornászni a kötésrendet, d-atompályákat (netán f-atompályákat) érdemes bevonni a molekulapályák konstruálásába. A d- és f-mezőben járunk tehát.

A d- (és esetleg f-) atompályák részvétele a kötésben viszont azzal a következménnyel jár, hogy újfajta szimmetriájú kötések kialakulásával kell számolni (ahogyan a p-pályák bevonása a π -molekulapályák megjelenésével járt). A következő ábrán a δ - (delta-) kötés kialakulása (is) látható d-atompályák kombinálódásával:



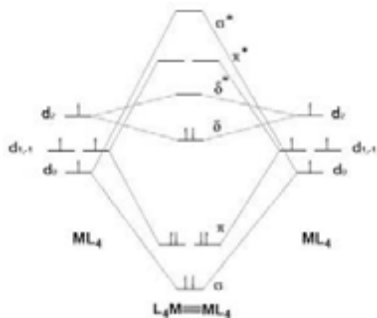
12. ábra

f-atompályákból φ - (fi-) molekulapályák is keletkezhetnek (13. ábra).



13. ábra

A cikk elején említett $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ ionban a központi réniunionok +3 oxidációs állapotban vannak, így formálisan $5d^4$ vegyértékelektron-konfigurációjúak. A 14. ábra egyszerűsítve mutatja a közöttük kialakuló kötések (molekulapályákat). Láthatjuk, hogy 1 σ -, 2 π - és 1 δ -kötés alakul ki.



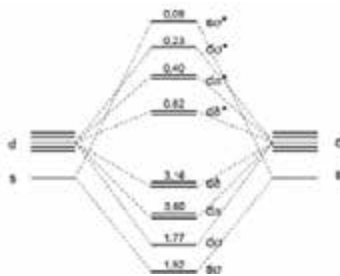
14. ábra

Sok négyes kötést tartalmazó fémkomplex előállítása és tanulmányozása után [11] 2005-ben sikerült előállítani az első olyan

vegyületet, amelyben formálisan ötszörös kötéssel írható le a fématomok közötti kapcsolat. [12] Ez egy ArCrCrAr képlettel megadható molekula, ahol a krómatomokhoz egy meglehetősen nagyméretű aromás csoport kapcsolódik. A krómatomok formálisan +1 oxidációs állapotban vannak, $3d^5$ vegyértékelektron-konfigurációjúak. Így a d-pályák kombinálódásával létrejövő molekulapályákon (1 σ , 2 π és 2 δ) 10 elektron megvalósíthatja a formálisan ötszörös kötést. Azért csak formálisan, mert a pontos kvantumkémiai számítások – mint korábban említettük – a kötő pályák nem teljes betöltöttségét jósolják. [13, 14]

Vizsgáljuk meg a még ennél is nagyobb kötésrenddel kecsegtető Cr_2 molekula kötésviszonyait! (A Cr_2 csak gázfázisban kimutatható részecske, természetesen nem a króm egy új módosulatáról van szó.)

A 4s és 3d pályák kombinációja összesen 6 kötő és 6 lazító pályát ad, a két krómatomnak pedig összesen 12 vegyértékelektronja van ($4s^1 3d^5$). Ebből formálisan hatos kötés következne, de sajnos a molekulapályák betöltöttsége (amit a 15. ábrán feltüntettünk) csak 4,45-ös effektív kötésrendet eredményez. [15] (Ez megállapodás szerint ötös kötést jelent – a formális kötésrendnek az effektív kötésrend egészrészénél eggyel nagyobb számot tekintik.)



15. ábra

Érdekes viszont, hogy a króm alatti molibdén, ill. volfrám esetén gyakorlatilag hasonló molekulapálya-séma mellett a kötő pályák jóval nagyobb betöltöttsége és emiatt nagyobb effektív kötésrend (az Mo_2 -re 5,17, a W_2 -re 5,19) adódik. [16] Ezzel meg is érkeztünk a célhoz: a hatos kötéshez.

Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ezek olyan bonyolult esetek, ahol a korábban megismert, a második periódus elem-molekuláinál bevált „egyszerű” eljárás nem is használható, csak ahhoz hasonló, de

lényegesen bonyolultabb kvantumkémiai számítások vezettek a leírt eredményekhez. [17]

Van még egy atom a periódusos rendszerben, amely képes meglepetést okozni: az uránatom. Az alapállapotú uránatom vegyértékelektron-konfigurációja $5f^3 6d^1 7s^2$, tehát 6 elektron áll rendelkezésre, akár egy hatos kötés kialakításához. Azonban a molekulapályák „kikeveréséhez” rendelkezésre álló atompályák száma olyan nagy (7 db $5f$, 5 db $6d$, 1 db $7s$, sőt 3 db $7p$), és ezek energetikailag annyira közel állnak egymáshoz, hogy a számítás félelmetesen bonyolult. (A relativisztikus hatásokról nem is beszélve.) Az eredmények mindenesetre azt mondják, hogy az U_2 -ben φ -molekulapályán is tartózkodnak elektronok. Ez az első és eddig egyetlen ismert példa a φ -kötés kialakulására. Összességében azonban csak 4,2-es effektív kötésrend adódik, ami formálisan ötös kötés kialakulását jelenti. [18, 19]

Viszont végeztek számításokat a „vegyes” molekulákra (CrU, MoU és WU) is. Az eredmény pedig az lett, hogy mindhárom esetben hatos kötés, az MoU esetén pedig 5,5-ös effektív kötésrend adódott, ami a jelenleg ismert legnagyobb érték egy kovalens kötéssel kötött rendszerben. [20]

Hol a határ? Mikor jelenik meg *Hetes kötés* címmel újabb cikk? Nos, a kvantumkémikusok egyelőre nem izgulnak amiatt, hogy át kellene írni a *Mekkora a legnagyobb ismert formális kötésrend?* kérdésre adott választ. Mindenesetre nincs olyan természeti törvény, amely 6-ban határozná meg ezt az értéket. Ezért aztán egy kicsit izgulhatunk.

Végezetül tekintsük át röviden, hogy mi történhetett e sorok figyelmes olvasása közben.

Kezdetben azt gondoltuk, hogy tudjuk, értjük, mi a kovalens kötés. Közös elektronpár két atom között, legfeljebb három, ennyi fér el. Bárkinek könnyen elmagyaráztuk volna.

Aztán megkíséreltünk mélyebbre ásni, hogy ne egy majdnem 100 éves, tulajdonképpen intuícióra alapozott elméletet nevezünk értésnek. (Lewis 1916-ban publikálta *ötletét* az elektronpárokról és az elektron-oktettről.)

A nagy áskálódás közben eléggé elvont fogalmak erdejébe keveredtünk, a szemléletesség szinte teljesen odaveszett. Állapotfüggvény, lineáris kombináció, molekulapálya, betöltöttség, effektív kötésrend...

Bár talán megértettük, hogy ezek nélkül soha nem tudunk átlépni egy határt, és az elképzelhetőség hiánya nem feltétlenül jelenti a megértés lehetetlenségét.

De mi lesz most, ha valaki azt kéri, hogy magyarázzuk el neki a kovalens kötést?

Irodalom

[1] Cotton, F. A.; Harris, C. B.: The Crystal and Molecular Structure of Dipotassium Octachlorodirhenate(III) Dihydrate, $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2H_2O$, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 330–333.

[2] goldbook.iupac.org

[3] Qiu, J. et al.: Quadruple bonding of carbon in terminal carbides, *Sci. China Chem.*, **2014**, *57*, 426-434.

[4] Shaik, S. et al.: Quadruple bonding in C_2 and analogous eight-valence electron species, *Nature Chem.*, **2012**, *4*(3):195-200.

[5] Shaik, S. et al.: One Molecule, Two Atoms, Three Views, Four Bonds?, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 3020-3033.

[6] Frenking, G., Hermann, M.: Critical Comments on "One Molecule, Two Atoms, Three Views, Four Bonds?", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 5926-5928

[7] Danovich, D. et al.: A response to the critical comments on "One molecule, two atoms, three views, four bonds?", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 5926-5928

[8] Xu, L. T., Dunning, T. H. Jr.: Insights into the Perplexing Nature of the Bonding in C_2 from Generalized Valence Bond Calculations, *J. Chem. Theor. Comput.*, **2013**, *10*, 195-201.

[9] Merritt, J. M. et al.: Beryllium Dimer—Caught in the Act of Bonding, *Science*, **2009**, *324*, 1548-1551.

[10] Bruna, P. J., Wright, J. S.: Strongly bound doubly excited states of Be_2 , *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 998-1004.

[11] Cotton, F. A. et al.: *Multiple Bonds Between Metal Atoms* (Springer, Berlin, ed. 3, **2005**).

- [12] Nguyen, T. et al.: Synthesis of a Stable Compound with Fivefold Bonding Between Two Chromium(I) Centers, *Science*, **2005**, *310*, 844-847.
- [13] Brynda, M.: A Quantum Chemical Study of the Quintuple Bond between Two Chromium Centers in [PhCrCrPh]: trans-Bent versus Linear Geometry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3804-3807.
- [14] Merino, G. et al.: The Many Ways To Have a Quintuple Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15295-15302.
- [15] B. O. Roos: The Ground State Potential for the Chromium Dimer Revisited. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 265-274.
- [16] Roos, B. O. et al.: Reaching the Maximum Multiplicity of the Chemical Bond, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1469-1472.
- [17] Brynda, M. et al.: Analysing the chromium-chromium multiple bonds using multiconfigurational quantum chemistry, *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *471*, 1-10.
- [18] Gagliardi, L., Roos, B. O.: Quantum chemical calculations show that the uranium molecule U_2 has a quintuple bond, *Nature*, **2005**, *433*, 848-850.
- [19] Frenking, G., Tonner, R.: The six-bond bound, *Nature*, **2007**, *446*, 276-277.
- [20] Ruipérez, F. et al.: Molecules with High Bond Orders and Ultrashort Bond Lengths: CrU, MoU and WU, *Inorg. Chem.*, **2003**, *52*, 2838-2843.