

Számítógéppel a periódusos rendszerben

HARGITTAI Magdolna, KOVÁCS Attila, NYULÁSZI László* és VESZPRÉMI Tamás

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék és MTA-BME Anyagszerkezeti és Modelllezési Kutatócsoport

Szt Gellért tér 4 H-1521 Budapest, Magyarország

Talán már nincs messze az az idő, amikor a kémiai jelenségek nagy részét ki fogjuk tudni számítani. Gay-Lussac 1808'

1. Bevezetés

Minden természettudomány alapja a kísérlet. Ahhoz, hogy a bennünket körülvevő jelenségeket megértsük, pontosan definiált körülmények között végrehajtott kísérleteket végzünk el, amelyek eredményeinek ismeretében törvényszerűségeket figyelünk meg és összefüggéseket állítunk fel. Amennyiben ezek az összefüggések jó modelljei a valóságnak, akkor alkalmasak új, korábban nem ismert jelenségek megjóslására, vagy esetleg a kísérleti körülmények között mai tudásunk szerint nem mérhető adatok, tulajdonságok meghatározására. Mindez segítségünkre lehet a paraméterek olyan megváltoztatásában, ami a kísérleti eredményeket számunkra kedvező irányban befolyásolhatja. Azaz, a jól működő modellünk segítségével egy-egy kísérleti eredménynél jóval többet tudhatunk meg a világ jelenségeiről, sőt akár képesek lehetünk új jelenségek megjóslására, vagy éppen új tulajdonságú anyagok létrehozására.

A kvantummechanika eredményeinek felhasználásával, s nem utolsósorban a számítógépek teljesítőképességének robbanásszerű fejlődésével mára a kémia egy jól alkalmazható modellezési lehetőséghez jutott. Mindez alaposan megváltoztatta a számításokról alkotott képet. Gay-Lussac 1808-ban elhangzott kijelentése kivételes előrelátásról tesz tanúságot, ami közel sem volt általános. Még néhány évtizeddel ezelőtt is sok, a kísérletes kémiával foglalkozó vegyész inkább csak mosolygott az elméleti munkával foglalkozókon. Ma viszont már a vezető kémiai folyóiratokban megjelenő közlemények mintegy fele-harmada tartalmaz *ab initio* kvantumkémiai- vagy sűrűségfüggvény-számítást, molekulamechanikai vizsgálatokat, amelyeket a következőkben összefoglalóan számítógépes kémiának fogunk nevezni. Ezt a fejlődést mi sem nyugtázza jobban, mint az 1998-ban a tématerület fejlődésében vezető szerepet játszó John Pople-nek és Walter Kohnnak ítélte kémiai Nobel-díj. További tényező, amely a számítógépes kémiát népszerűvé teszi az, hogy a számítások elvégzése nemcsak relatíve olcsó (ma jó teljesítményű többmagvú processzorokkal felszerelt személyi számítógépeken is színvonalas számítások végezhetőek el), hanem lehetőség van szinte minden, a vegyészt érdeklő probléma vizsgálatára, kezdve a kémiai reakciók tanulmányozásától fiziko-kémiai adatok (szerkezeti avagy éppen mágneses tulajdonságok, spektroszkópiai jellemzők) meghatározásán át a különböző kémiai fogalmakhoz (kémiai kötés, aromáság) rendelhető számszerű adatok megadásáig.

Mivel a számítógépes kémia eszközeit felhasználva a

problémák igen széles skáláját lehet vizsgálni, a jelen összefoglaló célja nem lehet az, hogy bemutassa a BME Vegyész-mérnöki és Biomérnöki Karán folyó összes ilyen irányú tevékenységet. Így nem szerepelnek e helyen Kállay Mihály módszerfejlesztő és alkalmazott kvantumkémiai munkái; Csonka Gábor John Perdew professzorral (és másokkal) végzett munkássága, mely a sűrűségfüggvény-elméletnek a jelenlegiekénél pontosabb, jobb funkcionáljainak fejlesztésére irányul; nem tárgyaljuk Poppe László enzimreakciók modellezésével foglalkozó tevékenységét; sem Keserü György gyógyszerkémiai irányultságú munkáit. Azt, hogy a szervetlen kémiai tárgyú számítógépes munkákból válogatunk egy csokrot, csupán a tanszék nevéből adódó kutatási profil indokolja. Annak ellenére, hogy ilyen nagyszámú érdekes témakör kimarad a jelen összefoglalóból, reményeink szerint a cikk így is példázni fogja a számítógépes kémia széleskörű felhasználási lehetőségeit. Munkánkat három fejezetre bontva tárgyaljuk, amelyekben egyrészt a számításoknak a kémia legkülönbözőbb területein való alkalmazhatóságát, másrészt a periódusos rendszer különböző részein található elemekre való felhasználását is demonstráljuk. Az összefoglalóban – a kémiára koncentrálna – nem szerepeltetjük az alkalmazott számítási módszereket, amelyek mindegyike természetesen megtalálható a hivatkozott eredeti közleményben.

2. Eredmények

2.1 Szerkezet és számítások: (az *sp*, *d* és *f* mező fémek vegyületei)

A kvantumkémiai számítások szempontjából a fém-halogenidek érdekes csoportot képeznek. Noha molekuláik csak néhány atomból állnak, ezek az atomok általában nagyok, és a fématomok gyakran nyílt elektronhéjúak (*d* és *f* mező atomjai), ezért kvantumkémiai kezelésük nehéz és számítások felhasználásával történő vizsgálatuk később kezdődött, mint a szerves molekulák esetén. A számítási technika fejlődése és különösen a nehéz atomok leírását segítő ún. törzspotenciálok megjelenése azonban lehetővé tette ezen molekulák szerkezetének megbízható vizsgálatát is. Ennek a jelentősége nagy, mivel a fém-halogenidek szerkezetvizsgálata – különösen molekuláinak a vizsgálata – kísérleti módszerekkel is nehéz. Ezekre a rendszerekre különösen érvényes, hogy számításokkal gyorsabban, egyszerűbben és olcsóbban nyerhetünk értékes információt róluk. A továbbiakban néhány példával szemléltetjük a legérdekesebb eredményeket, amelyeket a

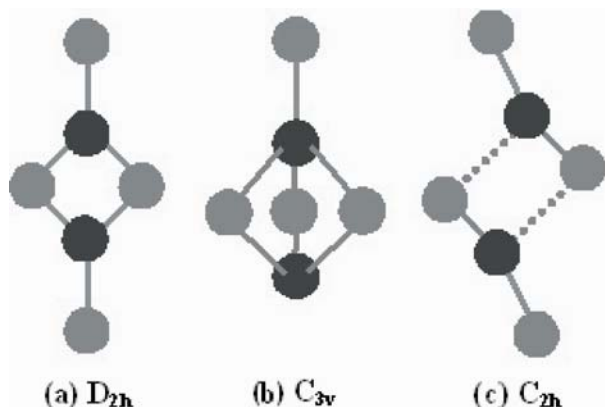
*tel: 4633281, e-mail: nyulaszi@mail.bme.hu

számításos kémiával értünk el. A korábbi munkáról részletes összefoglaló jelent meg.²

Az *sp*-mező fém-halogenidjei

A kémiában jól használható molekulaszerkezeti modellek (pl. VSEPR modell)³ szerint az alkáliföldfém-halogenidek egyszerű lineáris háromatomos molekulákból állnak. Noha már korábban is voltak ezzel ellentmondó kísérleti adatok (amelyek szerint egyes idetartozó molekulák hajlítottak), ezek az eredmények sohasem voltak teljesen meggyőzőek. Magasszintű számításokból, sokszor kísérleti adatokkal kombinálva azokat, ma már tudjuk, hogy a nagy és erősen polarizálható fématomokból és a kis, erősen polarizáló hatású halogénekből álló molekulák valóban hajlítottak és egyes molekulák, mint például a CaF_2 ,⁴ vagy a SrCl_2 ⁵ ún. kvázilineáris szerkezetűek, amivel azt fejezzük ki, hogy a hajlítási potenciálfelületük rendkívül lapos, és ezért lineárisak és hajlítottak is egyben.

A fém-halogenidek gőzében a monomer molekulák mellett gyakran vannak jelen kisebb-nagyobb tagszámú oligomerek is, és ezek ismerete a széleskörű gyakorlati alkalmazások miatt fontos. A dimereket korábban kettős halogénhidakkal képződött szerkezetként képzeltük el. Kvantumkémiai számítások mutattak rá arra, hogy ez sokszor nem így van, lásd 1. ábra.⁶



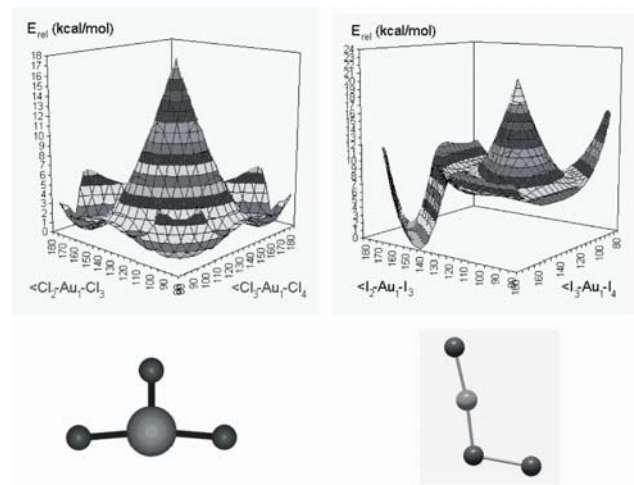
1.Ábra. Fém-dihalogenid dimerek alakja (a) Mg_2Cl_4 , (b) Ba_2Cl_4 , (c) Hg_2Cl_4

A *d*-mező fém-halogenidjei

A szerkezeti kémiában viszonylag gyakran előfordul az ún. Jahn-Teller hatás. Röviden azt jelenti, hogy az elfajult elektronállapotú molekulák nagy-szimmetriájú szerkezetben nem stabilisak, ezért torzulnak, ezáltal a szerkezet elfajultsága megszűnik és a molekula stabilis állapotba kerül. A jelenséget sokáig nehezen tudták kísérletileg kimutatni, mert a torzulás mértéke gyakran nagyon kicsi. A fém-halogenidek ebből a szempontból kivételnek bizonyultak, amennyiben az effektus nagyon erősen jelentkezik, ahogy a MnF_3 ,⁷ és az arany- és ezüst-trihalogenidek példája is igazolja ezt, lásd 2. ábra.⁸ Ezek a számítások egyben azt is megmutatták, hogy egyes molekulák szerkezete egészen más, mint ahogy azt vártuk, lásd az AuI_3 a 2. ábrán.

A Jahn-Teller hatás speciális esete a lineáris molekulákra vonatkozó Renner-Teller hatás. Erre találtunk érdekes példát a CrCl_2 és CrF_2 molekulákban, amelyek a Renner-

Teller effektus következtében hajlítottak és nem lineárisak, mint ahogy ezt az első átmenetifém sor dihalogenidjeiben váránk. Ennek oka a Cr atom d^4 elektronkonfigurációja.⁹



2. Ábra. Az AuCl_3 (bal) és az Au_3 (jobb) potenciális-energia felülete és az alapállapotú molekuláik alakja.

Az *f*-mező fém-halogenidjei

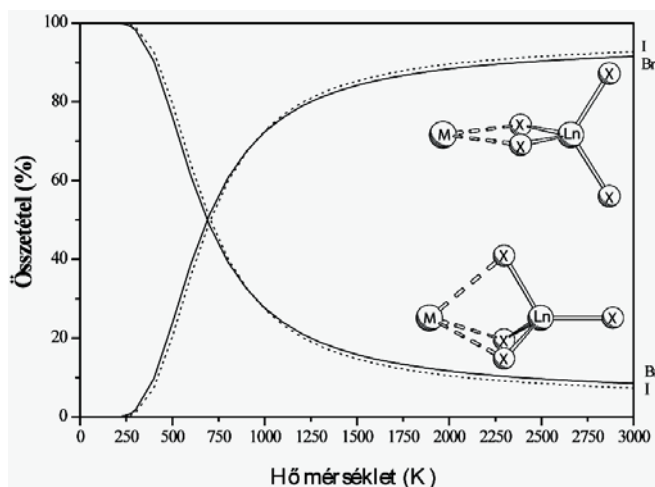
A lantanida-trihalogenideknek a fényforrásiparban van nagy jelentősége, ahol a fém-halogenid lámpák alapvető komponensei. Új, hatékonyabb termékek és technológiák kialakításához a magas üzemi hőmérsékleten végbemenő folyamatok megfelelő termodinamikai modellezése elengedhetetlen, ehhez pedig pontos szerkezeti és rezgési adatokra van szükség. Ezen rendszerek kísérleti vizsgálata különösen nehéz, ami ismételten aláhúzza a kvantumkémiai számítások jelentőségét.

A kvantumkémiai modellezést az elmúlt 10 év során vontuk be a rezgési spektroszkópiai kísérleti adatok értelmezésébe. A számított frekvenciák és IR intenzitások segítik a magas hőmérsékleten végzett IR spektroszkópiai vizsgálatok értelmezését, amennyiben a közeli átlapoló és a komplex rotációs sávkontúr, valamint a forró sávok miatt a komplex sáv alakok nehezen értelmezhetők. A számítások ugyancsak megadják a kísérleti módszerrel nem detektálható alaprezgések közelítő frekvenciáit.¹⁰

A lantanida-halogenidekben a spin-pálya csatolás és az *f*-elektronok szerepének vizsgálata a kémiai kötésben és a szerkezet alakulásában jól illusztrálja azt, hogy a számításos kémia ma már a legnehezebb atomokat tartalmazó molekulák számára is elérhető és fontos információval szolgál.¹¹

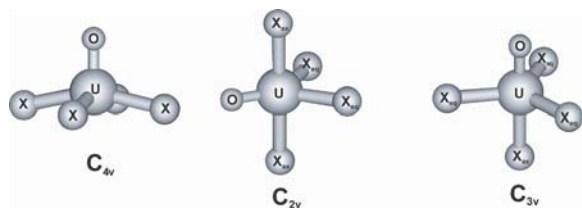
A legújabb generációs fém-halogenid-lámpákban a lantanida-trihalogenid alkáli-halogenidekkel képzett MLnX_4 (M = alkálifém, Ln = lantanida, X = halogén) komplexé formájában van jelen a gőztérben. A gőzfázis összetett jellege miatt ezekről a molekulákról nincs még kísérleti információ; a termodinamikai modellezéshez szükséges adatokat a kvantumkémiai számítások szolgáltatják.¹² Eredményeink közül egyik legfontosabb információ e komplexek szerkezeti izomériája, lásd a 3. ábrán feltüntetett kétfogúnak és háromfogúnak nevezett szerkezeteket. A két- és háromfogú szerkezetek stabilitása hasonló, relatív mennyiségük a gőzben erősen függ a hőmérséklettől és

a komplexet alkotó atomoktól. Számításaink szerint az alkálifém és halogén rendszámának növekedése a háromfógu szerkezetet teszi energetikailag kedvezőbbé. Ugyanakkor a magas hőmérsékleten jelentőssé váló entrópiafaktor a kétfógu szerkezet javára tolja el az egyensúlyt (3. ábra).



3. Ábra. Az $MLnX_4$ típusú komplexek két jellemző szerkezete, és e szerkezetek arányának változása a hőmérséklet függvényében. M: alkálifém, X: halogén, Ln: lantanida.

A periódusos rendszer exotikus végére merészkedve, meghatároztuk UOX_4 vegyületek ($X =$ halogén) szerkezeti és kötési tulajdonságait.¹³ Az átmenetifémekkel való analógia feltételezésével három szerkezeti izomer vezethető le (4. ábra), amelyek közül az UOX_4 molekulák a közeli energiájú C_{2v} és C_{3v} szimmetriájú trigonális bipiramisok formájában létezhetnek. Míg a legkisebb rendszámú halogén, a fluor, a C_{3v} szerkezetet preferálja, a nehezebb halogéneknél a stabilitás eltolódik a C_{2v} izomer irányába. Az irodalomban elsőként mutattuk ki az ITI (inverse trans influence) kölcsönhatás kialakulását anti helyzetű $U=O$ és $U-X$ kötések között, aminek jelentős szerepe van az UOF_4 C_{3v} szerkezetének – a várakozástól eltérő – nagy stabilitásában. Megállapítottuk továbbá, hogy a formálisan $U=O$ kettőskötés valójában hármaskötés jellegű, amelyben a második π -kötés a halogének egyik magános párjának az urán üres f pályáira való koordinálódásával alakul ki.

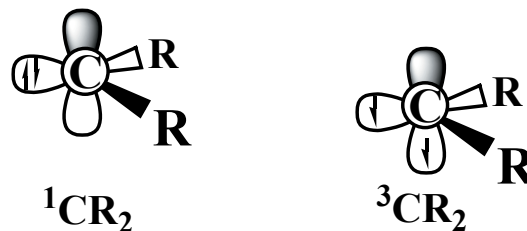


4. Ábra. Az UOX_4 oxohalogenidek jellegzetes szerkezetei.

2.2 Egzotikus vegyületek stabilizálhatósága (főcsoportbeli elemek)

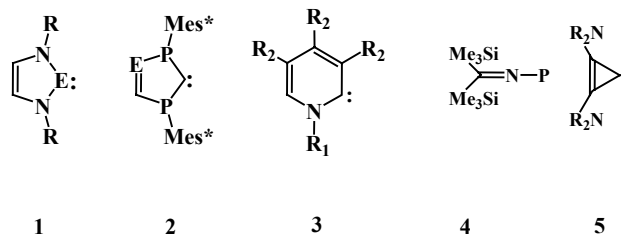
A szén – mint ezt a középiskolás kémiában is tanítják - négy vegyértékkel rendelkezik. Noha két vegyértékű szenet tartalmazó vegyületeket – karbéneket – régóta¹⁴ szeretnénk a vegyészek előállítani, e törekvések hosszú ideig nem jártak sikerrel. (Reaktív köztiterméként azonban a karbének régóta fontos szerepet játszanak a szerves kémiában.) A legegyszerűbb karbén a metilén (CH_2) triplet alapállapotú

(3CR_2 , R: H, 5. ábra). Amennyiben az R csoport (1. ábra) π -donor tulajdonságú, képes a szingulett karbén (1CR_2 , 5. ábra) betöltetlen p_z pályájával stabilizáló kölcsönhatásba lépni. Így például a karbének dihalogénszármazékai valamennyien szingulett alapállapotúak. Ezen molekulák szerkezetanalízisét kvantumkémiai számítások segítségével végeztük el.¹⁵ A 14. csoport nehezebb elemeit tartalmazó karbén-analógok (szililének, germilének, sztannilének) esetén maguk a hidridek is szingulett alapállapotúak, s stabilizálhatóságuk a karbénékéhez hasonló.^{16,17} Megjegyzendő, hogy a szingulett-triplett állapotok energiakülönbsége nagyon eltérő; az általunk vizsgáltak közül legnagyobb a PbF_2 -ben és a legkisebb a Cl_2 -ben.¹⁵



5. Ábra. Szingulett és triplett karbén elektronkonfigurációját illusztráló sematikus rajz. R: H esetén az alapállapot triplett, ezt szimbolizálандó, a szingulett szerkezet az ábrán feljebb helyezkedik el.

Az 1990-es évek elején sikerrel járt az első egyértelműen karbénnek tekinthető vegyület,¹⁸ az 1,3-adamantil-imidazol-2-ilidén (1, E: C, R: Ad) szintézise,¹⁹ melynek stabilitásában a két π -elektronküldő nitrogén meghatározó szerepet játszik.

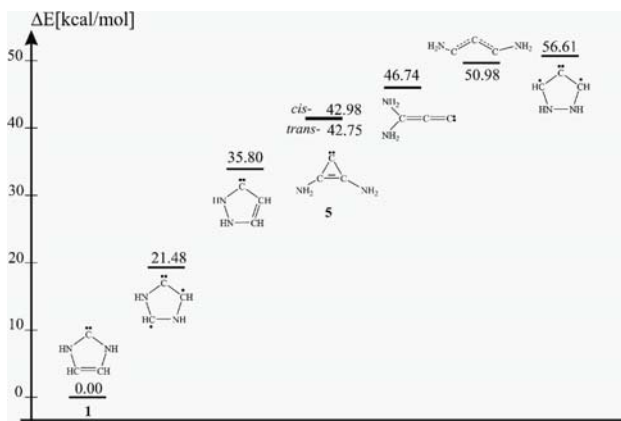


További stabilizációt az aromás π -elektronsexzett kialakulása (lásd később) okoz. Az elmúlt csaknem 20 évben nem pusztán újabb karbéneket (illetve a szén nehezebb analógiáit tartalmazó szililéneket, germiléneket és sztanniléneket) sikerült előállítani, hanem kihasználva, hogy a karbének ligandumként a foszfinokhoz hasonlóan viselkednek, polgárjogot nyertek mint katalizátorok építőelemei, több esetben kiemelkedő hatást mutatva.²⁰ Érthető tehát, hogy új, stabil karbének előállítása folyamatos érdeklődésre tart számot, hiszen egy komplex katalitikus képességeinek finom-hangolására a karbén-ligandumok változtatása lehetőséget kínál. Stabil karbének (szililének, germilének) megtervezésében (azaz a kétértékű szén megfelelő helyettesítő csoportjainak megválasztásában) a számítógépes kémia eszköztára kiválóan használható.¹⁷ Ha megvizsgáljuk az (1) úgynevezett izodezmikus²¹ reakció energiáját, ez a karbén centrum, és az R^1R^2 helyettesítő csoportok közötti kölcsönhatást mutatja. A különböző helyettesítő csoportokkal kiszámítható az elmélet valamely szintjén²² az egyes molekulák energiája, s ezen energiaértékekből adódik a



reakció energiája. Esetünkben az endoterm reakció jelzi, hogy a CR^1R^2 karbén stabilisabb, mint a CH_2 alpmolekula. Ezen reakció energiája a legstabilabb karbének (így **1** E: C, R: H) esetén eléri a 110 kcal/mol értéket, és minden ismert stabil előállított karbén esetén 90 kcal/mol értéknél nagyobb stabilizációs energia adódott.²³ Mindez lehetőséget adott új, a korábbiakban elő nem állított karbének stabilitásának megíjósására. Egy ilyen vegyület **1** foszforanalógja, melynek szupermezitil csoportokkal helyettesített származéka **2** (E: CH) esetén az (1) egyenlet stabilizációja meghaladta a 90 kcal/mol értéket. Miután egy szintetikus kémiában élenjáró német kooperációs partner elvállalta **2** (E: CH) szintézisét, a számítási eredményeken alapuló jóslatot csak egy összefoglaló munkában²⁴ közlés későbbiekben megjelöléssel jelentettük meg, hiszen a sikeres szintézissel együtt közölt számítási eredmények sokkal érdekesebbnek ígértek. Sajnos **2** (E: N) szintézise egy másik kutatócsoportban hamarabb járt sikerrel,²⁵ mint partnerünknel, mindazonáltal bebizonyosodott, hogy számításaink valóban prediktív erővel bírnak. A fenti elveket felhasználva **3** karbén²⁶ és **4** foszfinidén (ez utóbbi a foszfor karbénékkel analóg hipovalens vegyülete)²⁷ előállíthatóságát jósltuk meg. Fontos megjegyezni, hogy az előállíthatóság megbízható előrejelzéséhez szükséges volt részletesen vizsgálni a javasolt molekulák szintézise során keletkező egyéb lehetséges termékek relatív stabilitását, illetve magának a célmolekulának további reakcióit dimerizációs, illetve oligomerizációs folyamatokban.

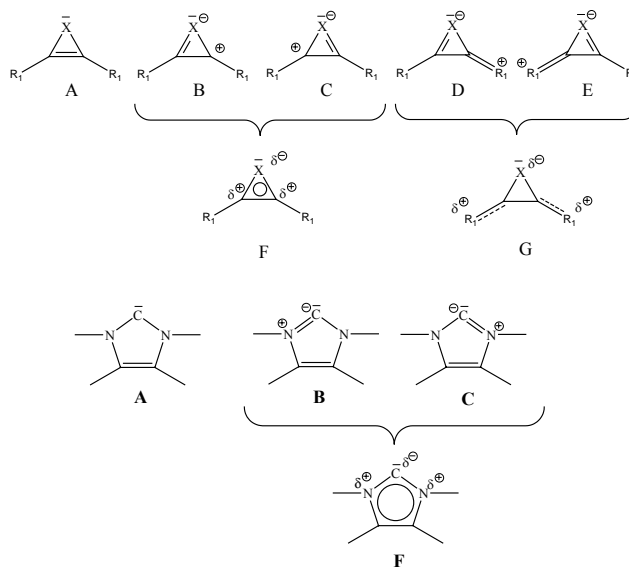
Amint fentebb megállapítottuk, a tárgyalt karbének különleges stabilitásáért elsősorban a két szomszédos π -donor szubsztituens (N, P, S) felelős. Éppen ezért okozott nagy meglepetést a 2006-ban előállított²⁸ stabil ciklopropenilidén-származék (**5** R: iPr), melyben a karbén centrum szomszédjai szénatomok, ráadásul egy, már önmagában is igen feszült háromtagú gyűrűben (séma). **5** (R: H) esetén az (1) reakcióban 96.9 kcal/mol stabilizáció adódik, ami a fent említett már ismert karbének 90 kcal/mol stabilizációs energiahatárát valóban meghaladja, összhangban **5** előállíthatóságával. Az amino helyettesítők erőteljesen növelik a háromtagú gyűrűs karbén stabilizációját. A C_3H_2 ciklopropenilidénre (melyet egyébként mátrix izolációs technikával előállítottak,²⁹ és a csillagközi térben is detektáltak³⁰ az (1) reakcióban mindössze 75.3 kcal/mol stabilizációs energia adódik.



6. Ábra. $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ izomerek relatív stabilitása.

Érdekes, hogy **5** (R: H) **1** (R: H) szerkezeti izomérje, mint számításaink³¹ mutatják, termodinamikai szempontból jóval kevésbé stabilis az öttagú gyűrűnél (6. ábra). A destabilizáció fontos eleme a hármas gyűrű nagyobb feszültsége. Részlegesen relaxált referenciaszerkezetek energiájának kiszámításával **1** (R: H) esetén 25.4, míg **5** (R: H) esetén 60.5 kcal/mol gyűrűfeszültség adódott.³¹

A legfontosabb reakciókkal szembeni stabilitást vizsgálva azt találtuk, hogy egy lehetséges nukleofil támadás, valamint az izomerizációs és a dimerizációs reakciók aktiválási energiája igen nagy, és összemérhető **1** analóg reakcióinak aktiválási gátjaival. **5** különleges stabilitása tehát nem az abszolút termodinamikai stabilitással, hanem a lecsökkent reakciókészséggel, a karbén centrum jelentős stabilizálódásával magyarázható.³¹ Érdemes tehát vizsgálni a delokalizációt, illetve az esetleges aromaticitást, mely a gyűrűt nagymértékben stabilizálhatja. Az 1. séma **1** illetve **5** legfontosabb rezonanciaszerkezeteit ábrázolja. Ezek relatív súlyát a molekula szerkezetében az ún. NRT- elmélet (Natural Resonance Theory) segítségével számítottuk. Amint az 1. táblázat adataiból kiolvasható, **1** legfontosabb rezonanciaszerkezetei a gyűrű aromás jellegét támasztják alá, s hasonlóképpen a ciklopropenilidén alpmolekula (C_3H_2) esetén is számottevő szerepe van a ciklikus delokalizációnak. Ugyanakkor **5** esetében az aromás határszerkezet szerepe lecsökken, és sokkal hangsúlyosabb a molekula ilidikus jellege (D- és E-szerkezetek), mely stabilizáló hatásában az aromaticitást is felülmúlja.



1. Séma. **1** (R: H) és **5** (R: H) fontosabb rezonancia-szerkezetei.

1. Táblázat. A ciklopropenilidén, valamint **1** (R: H) és **5** (R: H) egyes rezonancia-szerkezeteinek relatív súlya (%).

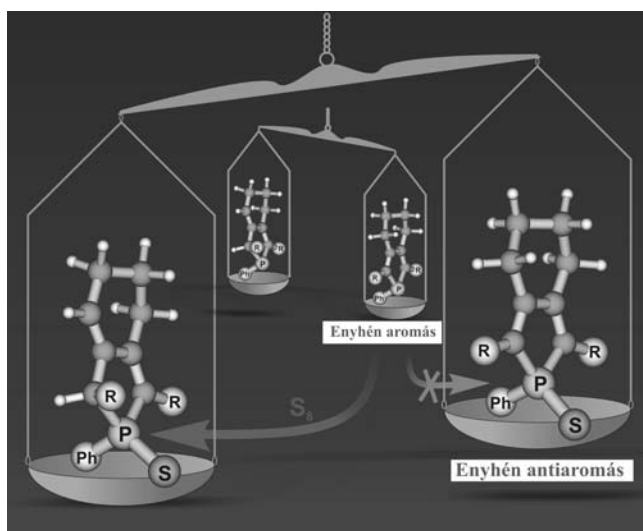
	A	F (B+C)	G (D+E)
C_3H_2	56	38	-
5 (R: H)	7	34	44
1 (R: H)	-	72	-

Mint fentebb említettük, a szililének és germilének szinglett állapota stabilizálódik a karbénhez képest. Munkánk³¹ alapján érdekes módon kiderült, hogy a **1** esetében a trend éppen

fordított: az analóg szililén és germilénszármazékok kevésbé stabilak, mint a megfelelő karbén, továbbá a lehetséges dimerizációs reakciók végbemenetele is kedvezőbb energetikailag, mint a szénanalóg esetén. Mindazonáltal számításaink arra is rámutattak, hogy a még ismeretlen diamino-szilaciklopropenilidén és -germilén előállítására jó esély van, hiszen mindkettő kinetikai stabilitása hasonló a megfelelő karbénéhoz.³¹

A fentiekből kiderül, hogy egy molekula stabilizációjához, mint azt **1** (E: C³², Si^{32,33}), **2**²⁴ és **3**²⁶ esetén is kimutatható, az esetleges aromás elektronszerkezet kialakulása számottevően hozzájárulhat, így az aromáság meghatározása, számszerűsítése nagy jelentőségel bír, s mindebben a számítógépes kémia nagyon jól használható. Az aromáság vizsgálatát, mint azt a *Chemical Reviews* 2001-ben³⁴ és 2005-ben³⁵ megjelent tematikus különszámai is mutatják, nagy érdeklődés kíséri. Tekintettel a szűkös helyre, a mélyebben érdeklődő olvasónak ezen összefoglalókat ajánljuk, és e helyt csak a legalapvetőbb szempontokat foglaljuk össze. Az aromás elektronszerkezet kialakulása következtében több számítható (és mérhető) fizikai mennyiség megváltozik a hasonló, ám nem aromás szerkezetekhez képest. Így a jól számítható kötőhosszak (pontosabban a kötésrendek) kiegyenlítődsére törekszenek amelynek mértéke statisztikailag elemezhető,³⁶ s ezen túl – összhangban a stabilitás megnövekedésével – a kötésrendek átlaga megnövekszik a kanonikus szerkezetekéhez képest.³⁷ További lehetőség a jól számítható mágneses sajátságok vizsgálata, melyek közül – egyszerűségében rejlő minden buktatójával együtt – kiemelkedik a gyűrű középpontjában számítható mágneses árnyékolás, a NICS.³⁸

A stabilitás – mely az aromáság talán legfontosabb jellemzője a vegyész szempontjából – nyomonkövethető az aromás rendszer (szintén jól számítható) energiájának stabilizációján egy megfelelő referenciaszerkezethez képest. Ez utóbbi megfelelő kiválasztása nem egyszerű feladat. Egy szellemes módszer az izomer stabilizációs energia (ISE), mely két olyan izomer energiáját hasonlítja össze, melyek közül csak az egyikben van lehetőség ciklikus konjugációra.^{39,40} Az ISE nem pusztán elméleti érdekességgel bír, hiszen valós



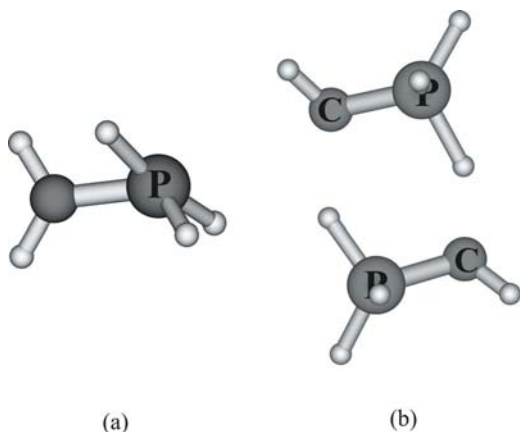
7. Ábra. Foszforszármazék és izomerje relatív stabilitásának, és aromáságának változása kénnel való reakcióban.

molekulák energiakülönbségét vizsgáljuk. Így előfordulhat, hogy az aromásághoz kapcsolható energiajárulékok megváltozása (például egy kémiai reakció során) további kémiai változásokat indukál a rendszerben, és esetenként kis energiaváltozások akár minőségileg más szerkezet kialakulásához is vezethetnek. Így egy foszforszármazék elemi kénnel való reakciójában keletkező foszfor-szulfid kialakulása a π -rendszer teljes átrendeződésével, és az exociklusos kettőskötéssel rendelkező izomer képződésével jár (a ciklikusan delokalizált rendszer *destabilizálódik!*). A folyamat hajtóereje az, hogy a (geometriai, energetikai és mágneses szempontból) enyhén aromás foszfol elkerülje a (geometriai, energetikai és mágneses szempontból) enyhén antiaromás foszfol-szulfidba való átalakulást, mint azt a 7. ábrán szemléltetjük.⁴⁰

2.3. Kémiai reakciók jellemzőinek számítása (főcsoportbeli elemek)

Mint már a fenti példák némelyike is mutatta, a számítások talán legizgalmasabb hozadéka a kémiai reakciók megértése, mechanizmusuk vizsgálata. Kémiai reakciók kvantumkémiai modellezése több szinten lehetséges. A legegyszerűbb megközelítés, ha a szubsztrátot számítjuk, és a molekula különböző tulajdonságai alapján (töltéseloszlás, elektrosztatikus potenciál, a molekulapályák alakja) igyekszünk következtetni például a reagens támadásának valószínű helyére. Pontosabb módszer az, ha kiszámítjuk a reagens, termékek, köztermékek és átmeneti állapotok teljes energiáit (illetve szabadentalpiáit). A termodinamikai adatok (termékstabilitás) alapján és a sebességet meghatározó aktiválási gát(ak) ismeretében vizsgálható, hogy egy reakció végbemegy-e avagy sem, továbbá különböző reakcióutak is összehasonlíthatók. Végül az ún. molekuladinamika segítségével modellezhető a különböző reakcióutak statisztikája is. Az alábbiakban egy példát adunk egy alapvető fontosságú foszforvegyület kémiai reakcióinak vizsgálatára.

A foszfor ilidek $R_3P=CR'_2$ jelentősége a Wittig reakcióban való szerepük miatt nyilvánvaló. (E reakcióért Georg Wittig 1979-ben Nobel díjat kapott). Kötésszerkezetükön⁴¹ (melyet az ilid, illetve a kettőskötéses ilén szerkezettel próbálnak jellemezni) túl érdekességük, hogy a foszforon hidrogént tartalmazó H-ilidek ($R_2HP=CR'_2$) nem stabilak, mivel átalakulnak az izomer foszfinná ($R_2P-CHR'_2$). Mindezt az alapmolekula $H_3P=CH_2$ esetén kvantumkémiai számításokkal már 1984-ben megállapította Radom csoportja,⁴² hozzátéve, hogy a monomolekuláris reakció gátja magas, így az ilidnek gázfázisban kimutathatónak kell lennie. A fenti elméleti jóslatból kiindulva 1992-ben valóban igazolták a $H_3P=CH_2$ ilid létezését nagyvákuumban, neutralizációs-reionizációs tömegspektroszkópiával.⁴³ Noha stabil H-ilid létezését néhány esetben feltételezték, a rendelkezésre álló bizonyítékok nem voltak egyértelműek.⁴⁴ Legújabbban két esetben is sikerült H-ilidet izolálni, és röntgenszerkezetüket meghatározni.^{45,46} (A bonyolult szerkezetű molekulákat az érdeklődő olvasó az eredeti közleményekben megtalálhatja.) Mindkét molekulát a megfelelő lítiumsó protonálásával állították elő, s tekintettel a proton kis méretére, feltételezték, hogy kinetikai gátlás nem érvényesül, és a két lehetőség (C- vagy P-protonálás) közül a stabilisabb termék keletkezett.



8. Ábra. Az átmeneti állapot szerkezete foszfor-ílid hidrogénvándorlásának monomolekulás (a) és bimolekulás (b) reakcióútján.

Kvantumkémiai számításaink mindkét esetben^{45,46} megmutatták, hogy az ílid kevésbé stabil, mint a foszfin, vagyis a fenti feltételezések alapján nem keletkezhetne. Ugyanakkor a reagáló lítiumvegyületek elektrosztatikus potenciáltérképe meggyőzően mutatja, hogy az adott molekulák esetén csak a foszforatomon van a támadó proton számára elérhető negatív töltés. Kimutatható volt továbbá, hogy a molekulán belüli protonvándorlás reakciógátja nagy, a rendszer (hasonlóan a $H_3P=CH_2$ alpmolekulához) nem tud átalakulni a stabilisabb foszfinná.⁴⁵ A fentiek alapján merül fel a kérdés, hogy miért nem sikerült korábban H-ílideket előállítani, ha a foszfinná való átalakulás izomerizációs gátja magas? Ismét csak a kvantumkémiai számítások adnak választ a kérdésre, ugyanis amennyiben a reakció nem monomolekulás folyamatként játszódik le (az ehhez tartozó átmeneti állapot a 8a. ábrán látható), hanem bimolekulás folyamatként (két proton egyszerre történő átadásával a 8b. ábrán látható módon) zajlik, a számítások a H_3PCH_2 alpmolekula esetén a reakciógát csaknem 0-ra csökkenését mutatják. Mindez összhangban van az előállított H-ílidek szerkezetével is, amelyeken nagy térkitöltésű csoportok helyezkednek el, megakadályozva a bimolekulás reakciót.

3. Összefoglalás, következtetések

A munkáinkból összeválogatott csokor bemutatja, hogy a korszerű kvantumkémiai módszerek, sűrűségfunkcionál számítások segítségével a kémia legkülönbözőbb problémáira, s a vegyületek legváltozatosabb fajtáira lehetséges érdekes, és sok esetben másképp meg nem kapható válaszokat találni.

4. Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak az Országos Tudományos Kutatási Alapnak a támogatásért (OTKA K60365, T049258, T048796). Köszönet illeti továbbá Hollóczki Oldamurt a 7. ábra elkészítéséért.

Hivatkozások

1. Gay-Lussac, J. L. (1778-1850), "Memoir on the Combination of Gaseous Substances with Each Other." *Mémoires de la Société d'Arcueil* **1809**, 2, 207-34)

2. Hargittai, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2233.
 3. Gillespie, R. J.; Hargittai, I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, 1991.
 4. Koput, J.; Roszczak, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9267.
 5. Varga, Z.; Lanza, G.; Minichino, C.; Hargittai, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8345.
 6. Levy, J. B.; Hargittai, M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1950; Hargittai, M. *Struct. Chem.* **2005**, 16, 33; Donald, K. J.; Hargittai, M.; Hoffmann, R. *Chem. Eur. J.* in press.
 7. Hargittai, M.; Réffy, B.; Kolonits, M.; Marsden, C. J.; Heully, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9042.
 8. Réffy, B.; Kolonits, M.; Schulz, A.; Klapötke, T. M.; Hargittai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3127; Hargittai, M.; Schulz, A.; Réffy, B.; Kolonits, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1449; Schulz, A.; Hargittai, M. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3657; Müller-Rösing, H. C.; Schulz, A.; Hargittai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8133.
 9. Vest, B.; Varga, Z.; Hargittai, M.; Herrmann, A.; Schwerdtfeger, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5130.
 10. Kovács, A.; Booij, A. S.; Konings, R. J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 268, 207-212.
 11. Lanza, G.; Varga, Z.; Kolonits, M.; Hargittai, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 074301.
 12. Groen, P.; Oskam, A.; Kovács, A. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 6001; Groen, P.; Oskam, A.; Kovács, A. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 851; Varga, Z.; Hargittai, M. *Struct. Chem.* **2006**, 17, 225.
 13. Kovács, A.; Konings, R. J. M. *ChemPhysChem*, **2006**, 7, 455-462.
 14. Büchner, E.; Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, 8, 2377.
 15. Hargittai, M.; Schultz, G.; Hargittai, I. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2001**, 50, 1903; Hargittai, M.; Schultz, G.; Schwerdtfeger, P.; Seth, M. *Struct. Chem.* **2001**, 12, 377; Szabados, Á.; Hargittai, M.; *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 4314-4321.
 16. Nyulászi, L.; Belghazi, A.; Kis-Szétsi, S.; Veszprémi, T.; Heinicke, J. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **1994**, 313, 73-81.
 17. Nyulászi, L.; Veszprémi, T. *Silylenes*: in *The Encyclopedia of Computational Chemistry* (Schleyer, P. v. R.; Schreiner, P. Eds.) J. Wiley, Chichester, 1998. Veszprémi, T.; Nyulászi, L. *Karbén és szililén stabilitása és stabilizálhatósága. A kémia újabb eredményei* Akadémiai Kiadó, Budapest, 2000.
 18. Az 1984-ben Seppelt csoportjában előállított szulfinilkarbén felfogható, mint λ_6 -szulfaacetilén (Pötter, B.; Seppelt, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 150), míg az 1988-ban Bertrand és csoportja előállított szilil-foszfino-karbén (Igau, A.; Grützmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463-6466), λ_5 -foszfaacetilénnek is tekinthető (Regitz, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 674-676).
 19. Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363.
 20. Néhány új, a témában megjelent közlemény, illetve összefoglaló: (a) Anderson, D. R.; Lavallo, V.; O'Leary, D. J.; Bertrand, G.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7262-7265; (b) Leuthäusser, S.; Schwarz, D.; Plenio, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7195-7203; (c) Arnold, P. L.; Pearson, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 596-609; (e) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122-3172; (f) Clement, N. D.; Routaboul, L.; Grotevendt, A.; Jackstell, R.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7408-7420.
 21. Az izodezmiikus reakció mint neve is mutatja az egyforma kötések közül azonos számú tartalmaz az egyenlet mindkét oldalán. Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Radom, L.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4796.
 22. A Schrödinger egyenlet megoldásánál elhanyagolásokat alkalmazhatunk, minden egyes közelítés az elmélet egy-egy szintje.
 23. Nyulászi, L.; Veszprémi, T. Forró, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3127-3129.
 24. Nyulászi, L. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1229-1246.

25. Martin, D.; Bacciredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700-1703.
26. Hollóczki, O.; Nyulászi, L. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4794-4799.
27. Benkő Z.; Streubel, R.; Nyulászi, L. *Dalton Trans.* **2006**, 4321-4327.
28. Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, B. *Science* **2006**, *312*, 722-724.
29. Reisenauer, H. P.; Maier, G.; Riemann, A.; Hoffmann, R. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 641.
30. Matthews, H. E.; Irvine, W. M. *Astrophys. J.* **1985**, *298*, L61.
31. B. Pintér, T. Veszprémi, *Organometallics* in press.
32. Heinemann, C.; Müller, T.; Apeloig, Y.; Schwartz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038; Boehme, C.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039-2046.
33. Veszprémi, T.; Nyulászi, L.; Hajgató, B.; Heinicke, J. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1998**, *431*, 1-6.
34. Schleyer P. v. R. (Guest Editor) *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115-1566.
35. Schleyer P. v. R. (Guest Editor) *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3433-3947.
36. Bird, C. W. *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 1409-1414.
37. Nyulászi, L.; Várnai, P.; Veszprémi, T. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1995**, *358*, 55-61.
38. Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikemma Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318; Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 3842-3888.
39. Schleyer, P. v. R.; Pühlhofer, F. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2873-2876.
40. Nyulászi, L.; Hollóczki, O.; Lescop, C.; Hissler, M.; Réau, R. *Organic and Biomolecular Chemistry* **2006**, *4*, 996-998.
41. Nyulászi, L.; Veszprémi, T.; Réffy, J. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10142-10146.
42. Yates, B. F.; Bouma, W. J.; Radom, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5805-5808.
43. Keck, H.; Kuchen, W.; Tommes, P.; Terluow, J. K.; Wong, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 86-87.
44. Kolodiazhny, O. I. Phosphorus Ylides. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
45. Ekici, S.; Gudat, D.; Nieger, M.; Nyulászi, L.; Niecke, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3367-3371.
46. Ito, S.; Miyake, H.; Yoshifuji, M.; Hölzl, T.; Veszprémi, T. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5960-5965.

Touring the Periodic System with a Computer

Computational Chemistry has become an indispensable tool in contemporary chemistry. In this paper we present some of our recent computational results on different inorganic and organometallic compounds. The examples were selected to cover molecules containing all important atom types in the periodic system and to show the diversity of the physical and chemical problems, where computational chemistry can be applied.

We have shown that the structure of isolated metal halide molecules (including their oligomers) can successfully be determined using computational methods, providing unexpected structures and otherwise inaccessible thermodynamic data, which can be utilized in various applications. The structural results on alkali earth metal-, d-element- and f-element halides are discussed.

The comparison of relative energies of carefully selected reference compounds as well as calculation of reaction barriers in dimerization (oligomerization) reactions allows us to draw conclusions about the stability of unknown exotic compounds. Such predictions have been made for some carbenes (**2**, **3**) and phosphinidene **4**, among

them **2** has since been successfully synthesized. Also, the stabilizing factors in the recently synthesized 3-membered ring carbene **5** were analysed, discussing the importance of cyclic delocalization and the substituent effect. The results were extended for the corresponding compounds with heavier analogues of divalent carbon (silylenes and germylenes).

The importance of the quantitative evaluation of aromaticity in the stabilization of different molecular systems has been discussed. In addition to the above mentioned carbene **5**, the aromaticity of a phosphole derivative has been compared to that of the corresponding phosphole sulfide, which is slightly antiaromatic. The chemical consequence of this small change is a proton shift and isomerisation, to escape from antiaromaticity – in full agreement with the observed reactivity.

The different computational approaches used in reactivity studies are also discussed, including simple estimations based on calculated charge density distributions and detailed studies of energies of transition structures of different reaction pathways, on the example of phosphorus H-ylides.