

Fém-halogenidek szerkezetvizsgálata

Ph. D. értekezés tézisei

Réffy Balázs

Témavezető: Dr. Hargittai Magdolna
tudományos tanácsadó

BME Vegyészmérnöki Kar, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék
ELTE-MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoport

2003

1. A kutatómunka általános célkitűzései és módszerei

A dolgozatomban összegyűjtött kutatási eredmények alapjául szolgáló munkát részben a BME Általános és Analitikai Kémia Tanszékén, részben az ELTE-MTA Szerkezeti Kémiai Tanszéki Kutatócsoportjában végeztem Dr. Hargittai Magdolna irányításával. A csoport több évtizedes tapasztalattal rendelkezik a gázfázisú elektrondiffrakciós kutatások területén és ezalatt az idő alatt teljesítményével osztatlan nemzetközi elismerést vívott ki magának.

Doktori munkám során fém-halogenidek gázfázisú molekulaszervezetét vizsgáltam. A magas hőmérsékletű, gázfázisú elektrondiffrakciós kísérleti eredményeken túl az irodalomban található rezgési és tömegspektrometriai adatokat használtam. A kísérleti eredmények mellett minden esetben alapos elméleti számításokat is végeztem, részben önállóan, részben különböző nemzetközi együttműködések keretében.

Egyik alapvető célkitűzésem volt még nem vizsgált, vagy vitatott szerkezetű molekularendszerek geometriájának meghatározása, a szerkezeti paraméterek hőmérséklet-függésének leírása.

A másik nagy kutatási terület a Jahn-Teller effektust mutató molekulák gázfázisú szerkezet-meghatározása volt.

2.1 Komplex gőzelegyek elektrondiffrakciós vizsgálata

Munkám során öt alkalommal kellett komplex gőzelegyszórás adatokat feldolgozni. Ezeket a vizsgálatokat az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat. A vizsgált gőzelegyek^a

	AuCl ₃	GaBr ₃	YCl ₃	AuF ₃	CuCl
<i>T</i> (K) ^b	457	357	1312	600	689
%	94% Cl ₂ + 6% D	42% M + 58% D	87% M + 13% D	100 % D	79% Tri + 21 % Tetr
<i>T</i> (K) ^b		638		1094	1333
%		100 % M		94% M + 6% D	40% D + 52% Tri + 8% Tetr

^a M: monomer, D: dimer, Tri: trimer, Tetr: tetramer

^b A kísérlet hőmérsékletén általában 4-6 expozíció közben mért hőmérsékletek átlagát értjük. A megadott hőmérséklet pontossága kb. 30-50 fok.

Az egynél több komponenst tartalmazó gőzök vizsgálata mindennapos a fém-halogenidekkel való kísérleti munka során. Leggyakrabban egy adott vegyület monomerjei, dimerjei, ritkábban trimerek, tetramerek illetve halogén-molekulák megjelenésére kell számítani. Ezekben a gőzelegyekben több, közel álló, a legkisebb négyzetes finomítás közben erősen korreláló atomtávolságot kell meghatározni. Az elektrondiffrakció kiválóan alkalmas a szóban forgó távolságok átlagnak pontos meghatározására, de az egyes távolságok független finomítására nem. Ilyenkor más módszerből, kézenfekvő módon kvantumkémiai számításokkal meghatározott kötéstávolság-*különbségeket* kell rögzíteni az analízisben.

A komplex-gőzösszetétel nemkívánatos jelenség. Kihhasználva az gőzösszetétel hőmérsékletfüggését, független kísérletekkel bizonyos esetekben elérhető, hogy elég alacsony hőmérsékleten egyes komponensek *még* illetve elég magas hőmérsékleten mások *már* nem jelennek meg. Ez a vizsgált hat fém-halogenid esetében két alkalommal sikerült (GaBr_3 , 638 K illetve Au_2F_6 , 600 K) a MnF_3 gőzében pedig oligomerizáció és bomlás nem lépett fel.

2.2. A Jahn-Teller effektus

Kutatómunkám másik, több molekula szerkezet-meghatározásán átívelő témája a Jahn-Teller effektus vizsgálata volt. A jelenség elvileg akkor figyelhető meg, ha egy nemlineáris szerkezetű, degenerált elektronállapotú, nagy szimmetriájú molekula a szimmetria csökkenésével járó torzulás révén stabilizálódik. Eközben az elektronállapot degeneráltsága megszűnik és a molekula nem-degenerált alapállapotba kerül. Másképpen szólva, ha egy nagy szimmetriájú molekula részlegesen betöltött, degenerált pályákkal rendelkezik, akkor az elektronsűrűség-eloszlás alacsonyabb szimmetriájú lesz, mint az atommagok együttesének szimmetriája. Az így előálló erők az atommagok átrendeződéséhez vezetnek, s ezáltal a molekula teljes energiája csökken.

3.1. Egy szokásos eset: a gallium-bromid ED vizsgálata

Két független kísérletet végeztünk. Alacsonyabb hőmérsékleten dimer-monomer elegyet, magasabb hőmérsékleten tiszta monomert találtam. A kísérlettel párhuzamosan kvantumkémiai számításokat is végeztem. Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltam össze.

Megállapítottam, hogy a monomer egyensúlyi geometriája sík, D_{3h} szimmetriájú. A monomer kötés a hőmérséklet hatására, elsősorban az anharmonikus rezgés miatt megnyúlik. A számításokkal kapott kötésszögek jól egyeznek a kísérletiekkel, de a kötéstávolságok ezen a szinten még túl hosszúak.

2. táblázat. A GaBr₃ és Ga₂Br₆ kísérleti és számított geometriai paraméterei

		$r_{\alpha}(\text{Å}), \alpha(^{\circ})$		$r_e(\text{Å}), \alpha(^{\circ})$
		357 K	638 K	MP2/Ga,Br:Hay-Wadt (d,f)
GaBr₃	Ga-Br	2,239(7)	2,249(5)	2,265
	$\alpha_{\text{Br-Ga-Br}}$	120,2(12)	120,0(1)	120,0
Ga₂Br₆	Ga-Br _t	2,250(5)		2,275
	Ga-Br _h	2,441(5)		2,472
	α_{term}	123,1(12)		122,4
	$\alpha_{\text{híd}}$	92,7(6)		93,2

3.2 Amikor nincs mód független kísérletekre: az ittrium-triklorid szerkezetvizsgálata

Az ittrium-klorid esetében különlegesen érdekesnek ígérkezett a monomer szerkezet meghatározása, mivel az irodalomban egyesek sík, mások piramisos YCl₃ szerkezetet publikáltak. Ebben az esetben szintén monomer-dimer eleggyel kellett dolgozni, de mivel itt a minta elpárologtatásához is már 1300 K körüli hőmérsékletre volt szükség, csak egy kísérlet adataira támaszkodhattam. A kapott geometriai paramétereket a 3. táblázatban foglaltam össze.

3. táblázat. Az YCl₃ és Y₂Cl₆ kísérleti és számított geometriai paraméterei

		$r_e^M(\text{Å}), \alpha(^{\circ})$	$r_e(\text{Å}), \alpha(^{\circ})$	
		1312 K	MP2/Stuttgart Cl: d	MP2/Stuttgart Y:4f2gh, Cl:4d2fg
YCl₃	Y-Cl	2,422(12)	2,456	2,420
	$\alpha_{\text{Cl-Y-Cl}}$	120,9(13)	120,0	120,0
Y₂Cl₆	Y-Cl _t	2,239(8)	MP2/Stuttgart d(Cl) 2,444	B3LYP/Stuttgart 2d2f(Cl) 2,440
	Y-Cl _h	2,659(2)	2,647	2,657
	α_{term}	84,0	83,5	84,0
	$\alpha_{\text{híd}}$	116,6	118,0	116,6

A kísérleti adatokból és a számításból egyértelműen kiderült, hogy a monomer sík, D_{3h} szimmetriájú.

3.3. Egy igazi próbatétel: réz-klorid oligomerek gázállapotú vizsgálata

A réz(I)-klorid gőzében korábbi tömegspektrometriás és spektroszkópai vizsgálatok sokféle oligomer (dimertől a pentamerig) jelenlétét kimutatták. Ami a tetramer szerkezetét illeti, D_{4h} szimmetriájú, síkgyűrűs, illetve T_d szimmetriájú, köbös szerkezetet is közöltek. Maga a kísérlet a nyolcvanas évek közepén készült, de akkoriban, megfelelő kvantumkémiai számítások nélkül, a bonyolult rendszerben található molekulák szerkezetét nem lehetett megadni. A kísérleti adatokat most magas szintű számítások segítségével újra feldolgoztam. A kísérleti és számított geometriákat a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat. A Cu_nCl_n oligomerek kísérleti és számított geometriai paraméterei

		$r_g(\text{Å}), \alpha(^{\circ})$		$r_e(\text{Å}), \alpha(^{\circ})$
		689 K	1333 K	B3LYP/Cu: Stuttgart, Cl: aug-cc-pvtz
CuCl	Cu-Cl			2,070
Cu₂Cl₂	Cu-Cl		2,254(11)	2,260
	$\alpha_{\text{Cu-Cl-Cu}}$		67,3(11)	63,2
Cu₃Cl₃	Cu-Cl	2,166(8)	2,180(11)	2,183
	$\alpha_{\text{Cu-Cl-Cu}}$	73,9(6)	74,4(11)	73,5
Cu₄Cl₄	Cu-Cl	2,141(8)	2,155(11)	2,157
	$\alpha_{\text{Cu-Cl-Cu}}$	88,0(6)	83,6(11)	83,6

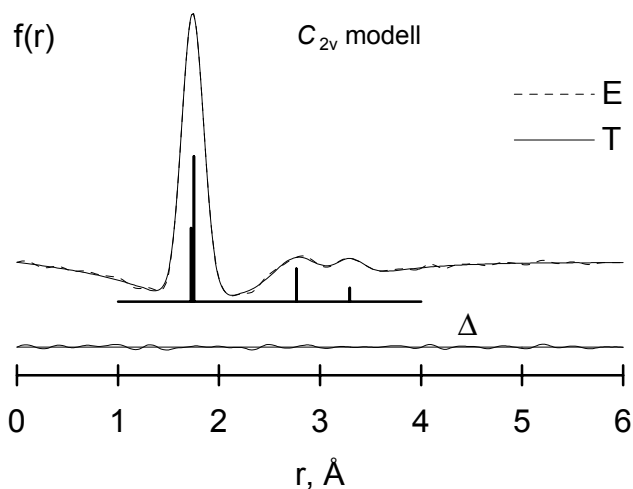
Az alacsonyabb hőmérsékletű kísérletben (689 K) trimer (79%) és tetramer (21%) molekulákat találtam, magasabb hőmérsékleten pedig jórészt a tetramer bomlása következtében megjelent 40% dimer is. Mindkét lehetséges tetramer modellt kipróbáltam a finomításokban és megállapítottam, hogy a molekula síknégyszetes geometriájú. Ezt az is alátámasztja, hogy a számítások szerint a T_d szimmetriájú forma MP2/LANL2DZ szinten 77 kJ/mol-lal magasabb energiájú, mint a négyszetes. A két hőmérsékleten mért szerkezetek esetében itt is megfigyelhető a kötéshosszak növekedése. A Cu–Cl kötéstávolság a tetramer-trimer-dimer sorrendben megnő, az egyre kisebb gyűrűk növekvő feszítettségének és az egyre erősebb Cl...Cl taszításnak következtében. A monomer kötéshossza a legrövidebb, mivel itt ezek a hatások ne jelentkeznek.

3.4. Egy különleges Jahn-Teller rendszer – a mangán-trifluorid molekula elektrondiffrakciós és kvantumkémiai vizsgálata

A MnF_3 molekula volt az első, amelyen a Jahn-Teller effektus gázfázisú megjelenését tanulmányoztuk. A mintát 1000 K-en párologtattuk el. Oligomerizációra vagy bomlásra utaló

jelet nem tapasztaltam. A radiális eloszlás görbén jól látszik a kétféle F...F távolság okozta felhasadás (1. ábra).

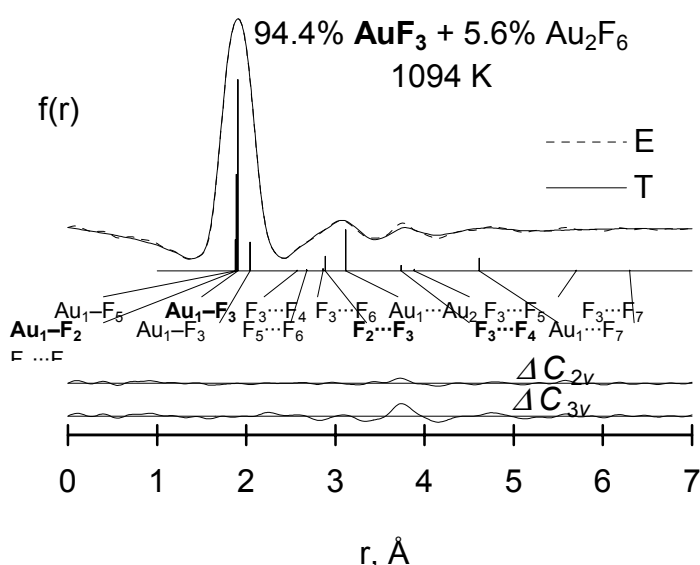
A kísérletben tapasztaltakat a számítások is megerősítették. Egy C_{2v} szimmetriájú, 5A_1 állapot a legalacsonyabb energiájú, mely után egy szintén C_{2v} szimmetriájú 5B_2 átmeneti állapot következik. Erre a két molekulára frekvenciaszámítást is végeztünk. A D_{3h} szimmetriájú állapotok energiája ezeknél sokkal magasabb.



1. ábra. A MnF_3 kísérleti (E) és elméleti (T) radiális eloszlás görbéi valamint ezek különbsége (Δ) a Jahn-Teller torzult C_{2v} modell feltételezésével.

3.5. Jahn-Teller effektus a komplex gőzben: az arany-trifluorid szerkezetvizsgálata

Az arany-trifluorid monomer esetében szintén egy Jahn-Teller torzult állapot a legkisebb energiájú. A kísérleti szerkezet-meghatározást nehezítette egyrészt az, hogy a minta túlfűtése után is maradt dimer a gőzben, másrészt az, hogy az Au...Au és Au...F szórás mellett a Jahn-Teller effektusról leginkább árulkodó monomer F...F távolságok hozzájárulása a teljes molekuláris szórási intenzitáshoz csekély mértékű volt. Ez a radiális eloszlás görbén is jól látszik (2. ábra).



2. ábra. Az AuF₃ magas hőmérsékletű felvételének kísérleti (E) és elméleti (T) radiális eloszlás görbéi. A C_{2v} és a C_{3v} modellhez tartozó különbség görbéket is feltüntettem.

A bonyolultabb rendszer ellenére itt is sikerült a jelenséget kimutatni és a monomer molekulaszervezetét meghatározni. A vizsgált Jahn-Teller torzult alapállappal rendelkező molekulák szerkezeti paramétereit az 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat. A Jahn-Teller torzult MnF₃, AuF₃ és AuCl₃ elméleti geometriai paramétereit B3LYP és MP2 számítások alapján

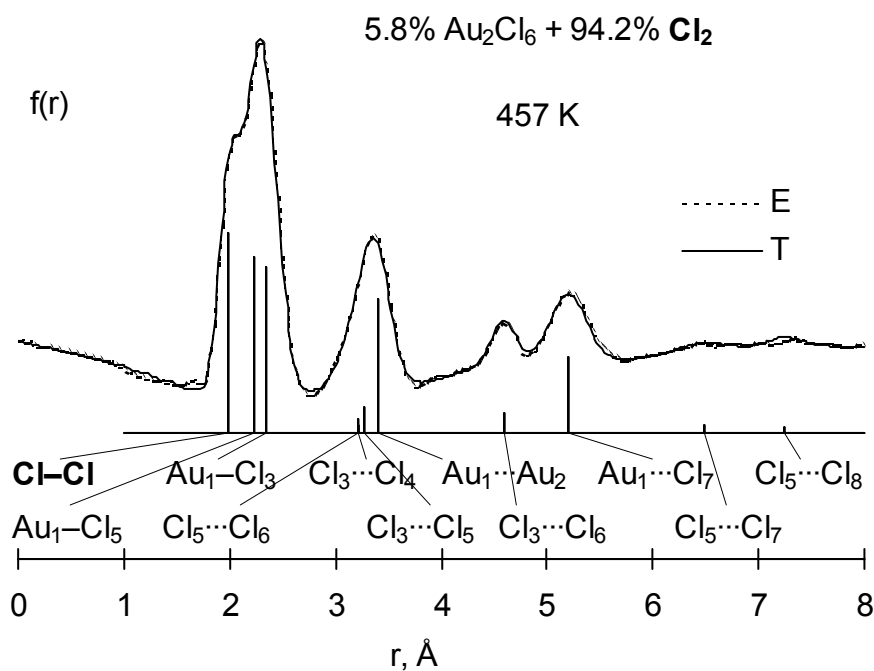
	$r_e(\text{Å}), \alpha(^{\circ})$					
	MnF ₃		AuF ₃		AuCl ₃	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
Alapállapot						
M ₁ -X ₂	1,734	1,726	1,890	1,846	2,265	2,213
M ₁ -X ₃	1,755	1,752	1,910	1,881	2,281	2,242
<X ₂ -M ₁ -X ₃	106,6	105,7	94,3	92,8	96,9	95,9
Átmeneti állapot						
M ₁ -X ₂	1,770	1,773	1,915	1,880	2,265	2,219
M ₁ -X ₃	1,741	1,731	1,895	1,861	2,284	2,238
<X ₂ -M ₁ -X ₃	128,4	129,1	139,3	140,2	138,1	138,6

Mivel az AuCl₃ monomerjére csak számított adat van, a többi molekulára is az elméleti értékeket tüntettem fel.

3.6. Mi marad a bomlás után? Az arany-triklorid elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálata

Az arany-triklorid monomerre korábbi számítások Jahn-Teller torzult alapállapotot jósoltak, az eredeti cél ezen molekula szerkezetének kísérleti meghatározása volt. Minden elővigyázatosságunk ellenére, a minta elemeire való bomlása már fűtéskor megkezdődött. Ez később egyértelműen igazolódott, amikor kiderült, hogy a gőz igen kevés, mindössze 6 mol% arany-triklorid dimert tartalmazott 94 % klórgáz jelenléte mellett.

Ha a kísérleti gőz csak 6 mol% vizsgálandó anyagot tartalmaz, az általában nem elegendő a megbízható elektrondiffrakciós szerkezet-meghatározáshoz. Mégis, a dolgozatomban bemutatott komplex gőzösszetételű rendszerek között egyértelműen ezt a vizsgálatot tekinthetjük a legegyszerűbbnek. A látszólagos ellentmondást könnyen feloldhatjuk, ha figyelembe vesszük, hogy az atomok elektronszórási intenzitása egyenesen arányos a rendszámukkal. Az arany-klorid dimerben lévő Au...Au és az Au...Cl távolságok miatt tehát a dimer relatív szórási intenzitása jóval nagyobb, mint a klórmolekuláé, s ez lehetővé teszi, hogy aránylag pontosan megadjuk a fém-halogenid szerkezetét. Mindezt könnyen szemléltethetjük a radiális eloszlás görbével, melyek a 3. ábrán láthatók. A görbe az első csúcson látható vállat leszámítva szinte teljesen azonos azzal, amit 100 % dimer tartalom mellett mérnénk, így az Au₂Cl₆ szerkezetét meg tudtam határozni.



3. ábra. Az arany-triklorid és klór keverékének kísérleti és elméleti radiális eloszlás görbéje

4. Legfontosabb tudományos eredményeim

Kutatómunkám legfontosabb eredményei az alábbiakban foglalhatók össze:

- Meghatároztam 6 fém-halogenid gőzében levő 11 molekula szerkezetét
 - Megállapítottam a GaBr_3 , Au_2F_6 , Cu_3Cl_3 és a Cu_4Cl_4 molekulák szerkezetének hőmérsékletfüggését
 - Megállapítottam, hogy az YCl_3 molekula sík, D_{3h} szimmetriájú
 - Megállapítottam, hogy a Cu_4Cl_4 molekula sík, D_{4h} szimmetriájú
 - Meghatároztam a MnF_3 , AuF_3 és AuCl_3 molekula szimmetriáját és geometriai paramétereit
- Elsőként szolgáltatam kísérleti geometriai bizonyítékot a Jahn-Teller effektus jelentkezésére gőzfázisú molekulákban
- Meghatároztam a réz(I)-klorid gőzének összetételét két hőmérsékleten és a gőzben levő molekulák szerkezetét

A dolgozatban szereplő eredmények az alábbi közleményekben jelentek meg:

Folyóiratcikkek:

M. Hargittai, B. Réffy, M. Kolonits, C.J.Marsden, J.-L. Heully:

The Structure of the Free MnF_3 Molecule – A Beautiful Example of the Jahn-Teller Effect
J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 9042

B. Réffy, M. Kolonits, M. Hargittai:

Gallium Tribromide: Molecular Geometry of Monomer and Dimer from Gas-Phase Electron Diffraction
J. Mol. Struct., 445 (1998) 139

B. Réffy, M. Kolonits, A. Schulz, T. M. Klapötke, M. Hargittai:

Intriguing Gold Trifluoride – Molecular Structure of Monomers and Dimers: An Electron Diffraction and Quantum Chemical Study
J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 3127

M. Hargittai, A. Schulz, B. Réffy, M. Kolonits:

Molecular Structure, Bonding and Jahn-Teller Effect in Gold Chlorides: Quantum Chemical Study of AuCl_3 , Au_2Cl_6 , AuCl_4^- , AuCl , and Au_2Cl_2 and Electron Diffraction Study of Au_2Cl_6
J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 1449

M. Hargittai, P. Schwerdtfeger, B. Réffy, R. Brown

The Molecular Structure of Different Species of Cuprous Chloride from Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculation
Chem. Eur. J. 9 (2003) 327

B. Réffy, C. J. Marsden, M. Hargittai

Molecular Geometry of Monomeric and Dimeric Yttrium Trichloride from Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemical Calculations
J. Phys. Chem. A 107 (2003) 1840

Konferenciakiadványok:

M. Hargittai, B. Réffy, M. Kolonits, C. J. Marsden, J.-L. Heully

The Free MnF_3 Molecule - A Beautiful Example of the Jahn-Teller Effect
Fifth Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Vicksburg, 1996. Abstracts, p.46-47.

M. Hargittai, B. Réffy, M. Kolonits, C. J. Marsden, J.-L. Heully

The Free MnF_3 Molecule – A Beautiful Example of the Jahn-Teller Effect
First UNCW Mini-Symposium on Chemical and Biochemical Structure and Function, Wilmington, 1997. Abstract, 13.

B. Réffy, M. Kolonits, T. M. Klapötke, A. Schulz, M. Hargittai

Molecular geometry of vapor-phase gold trifluoride
17th Austin Symposium on Molecular Structure, 1998.