

BARTUCZ MÁRIA-KAJTÁR MÁRTON

Az anyag szerveződése

Az elektronok hierarchiája

Az első két cikkben (1978. évi 1. és 4. számunkban jelentek meg) igyekeztünk nagyon egyszerűen megmutatni, hogyan szerveződnek a magok és elektronok a természet nagyon szigorú „játékszabályainak” betartásával atomokká, kisebb és nagyobb molekulákká. Így jutottunk el az egyszerű hidrogénatomtól a molekuláris szerveződés csúcspontját jelentő fehérjemolekuláig.

Láttuk, hogy magok és elektronok kooperatív kölcsönhatása eredményeként jön létre a kőszókristály vagy a szénhidrogének egyszerű és a fehérjék különleges funkciók betöltésére alkalmas szerkezete is. Nátrium- és klorionokból – bármennyit is veszünk belőlük – mindig ugyanaz a szerkezet alakul ki: a kőszókristály, amely kemény és átlátszó. Ezek a sajátosságok az atomok és molekulák szerkezetéről eddig megszerzett ismereteink alapján értelmezhetők: a kristályi alkotó Na^+ és Cl^- ionok közötti nagyon erős elektrosztatikus vonzást nehéz legyőzni, ezért kemény a kőszókristály, és az ionokban „magukat túl jól érző” elektronok állapotát is nehéz megváltoztatni, ezért átlátszó.

Szénből és hidrogénből már nagyon sokféle molekula épülhet fel, mégsem ezek a legfontosabb funkciókat betöltő alkotórészek az élő szervezetben. Ezek a molekulák bizony elég keveset „tudnak”, ami viszont szerkezetük alapján érthető is. Túlságosan szimmetrikus, egyenletes elektroneloszlásuk miatt túl „zárkóztak”: nem nagyon érdeklődnek más molekulák iránt.

A fehérjék molekulái bonyolultak, szinte áttekinthetetlenek. Mégis a kémikusok egyik legfőbb célja, hogy szerkezetüket, tulajdonságaikat, az élő szervezetben betöltött szerepüket minél alaposabban megismerjék. Ezekben a molekulákban szinte az egész szerves kémia benne van, s ha valaki érti, hogyan épülnek fel ezek a molekulák alkotórészeiből, milyen kölcsönhatások eredményeként lesz minden egyes fehérjemolekula más és más funkció betöltésére alkalmas, elmondhatja: „Tudom a szerves kémiát.” A kémiát megtanulni azonban nem a legbonyolultabb megismerésével kell kezdeni, hanem a célt látva, mindig az egyszerűbbtől kell a bonyolultabb felé haladni.

A különböző szénhidrogének molekuláiban minden olyan jellegzetes elektron szerkezeti típus megtalálható, amely a szénvegyületekben általában előfordul. Először ezeknek a szerkezetével és sajátosságaival szeretnénk megismertetni a kedves Olvasókat. E tudás birtokában már bárki vállalkozhat arra, hogy a szerkezetet ismerve bonyolultabb molekulák sajátosságait is „megjósolja”.

Az atomok és molekulák elektronjai páronként különböző állapotokat foglalnak el. Adott állapotú elektron energiáját az szabja meg, hogy az atommagtól, ill. atommagoktól milyen átlagos távolságban van (helyzeti energia) és belső mozgása („nyüzgése”) mekkora térrészre terjed ki (mozgási energia). A különböző elektronállapotok energiájuk szerint általában jól elkülönülő csoportokra, *héjakra* oszthatók. A magok közvetlen közelében tartózkodó elektronok erős magvonzás alatt állnak; energiájuk nagy *negatív* érték, vagyis *mély energiaszinten* vannak. Ezeket az elektronokat a magvonzás erősen köti, állapotuk megváltoztatásához az atomok és a molekulák közti kölcsönhatások energiája közönséges körülmények között általában nem elegendő. Ezek a belső, lezárt héjú elektronok a kémia számára nem hozzáférhetőek. Legkönnyebben a magoktól legtávolabb, a legkülső elektronhéjon tartózkodó elektronok állapota változtatható meg. *A molekulahalmazok fizikai és kémiai sajátosságait a leggyengébben kötött, legmagasabb energiaszintű elektronok állapota – kötöttsége és térbeli eloszlása – határozza meg.* Ezért fontos, hogy ismerjük az atomok és molekulák elektronállapotainak energia szerinti tagozódását, rangsorát, vagyis az *elektronok hierarchiáját.*

Atomi elektronállapotok

A különálló atomokban az elektronok egyetlen mag gömbszimmetrikus erőterében mozognak; atomi állapotban vannak. A szénvegyületekben leggyakrabban előforduló elemek atomjaiban (C, N, O, a hidrogénatom kivételével) két elektron a „belső” gömböt foglalja el, a többi a „külső” gömbben, az ún. vegyértékhéjon tartózkodik. Az atomok kémiai viselkedését (kémiai kötést kialakító képességét, vagyis a „vegyértékét”) a vegyértékhéj elektronszerkezete határozza meg.

Különösen stabilis atomi rendszer akkor jön létre, ha a mag töltését az elektronrendszer a tér minden kiterjedésében egyenletesen árnyékolja. Ez úgy valósulhat meg, ha az elektronhéj minden lehetséges állapotát egy-

egy elektronpár tölti be. Ez valósul meg pl. a neonatomban; benne mind a „belső”, mind a „külső” gömb éppen megtelik elektronokkal. A vegyértékhéj négy, tetraéderesen elrendeződő elektronpárjából álló *elektronoktett* a tér minden irányában egyenletes elektronfelhőként veszi körül az atommagból és a „belső” gömbben elhelyezkedő elektronpárból álló atomtörzset.

Az elektronoktett nyolcnál nagyobb, ill. kisebb pozitív töltésű atomtörzsek körül is kialakulhat és stabilis atomi rendszereket hozhat létre. A nátrium-kation és a fluorid-anion elektronszerkezete a neonatoméval azonos. Ez a három atomi rendszer *izoelektronos.*

Molekuláris elektronállapotok

A molekulák abban különböznek az atomoktól, hogy a pozitív töltés a térben egyástól elkülönített magokban koncentrálódik: *a molekulák több magos rendszerek.* A molekulák elektronjai több mag erőterében mozognak. A lehetséges elektronállapotok a molekulákban is különböző energiájúak, és az energiaszintek rendszerint a molekulákban is csoportokra, *héjakra* különülnek. Egy-egy héjon belül a különböző állapotokat betöltő elektronpárokra nagyjából azonos magvonzás hat. A molekula sajátosságait elsősorban a legmagasabb betöltött energiaszint határozza meg. A molekulák közti kölcsönhatások végső soron azon alapulnak, hogy az egymást megközelítő molekulák egymás elektronállapotát kölcsönösen befolyásolják, módosítják. A kölcsönhatások mértéke attól függ, hogy milyen könnyen torzítható a molekula elektronrendszere, ezt pedig az szabja meg, milyen erősen vannak kötve az elektronok. Legkönnyebben a leggyengébben kötött, a legmagasabb energiaszintet betöltő elektronok állapota változtatható meg, ezért fontos, hogy a molekulákban is ismerjük az elektronállapotok energiaszintjeinek hierarchiáját.

A különböző szénhidrogének molekuláiban a molekuláris elektronállapotok különböző típusaival ismerkedhetünk meg.

Telített szénhidrogének

A molekulában kötött szénatom legbelső elektronhéján levő elektronpár gyakorlatilag csak a szénatommag erőterében tartózkodik, vagyis „atomi” állapotban van. A mag és a belső lezárt héjak elektronjai alkotják az atomtörzset. A szénatomtörzsben csak egy lezárt héj van, egy elektronpárral. A *telített szénhidrogénekben* minden szénatomtörzset négy másik atommag vagy atomtörzs vesz körül tetraéderesen. A négyligandumos szénatomok *tetraéderes kötésállapotban* vannak. A molekula külső héján levő elektronpárok két-két atommag közös erőterére koncentrálnak, vagyis *molekuláris állapotokat* foglalnak el. Ezeket a molekuláris állapotokat, amelyekkel azzal jellemezhetők, hogy az elektronpárok a két magot képzületben összekötő egyenesre hengerszimmetrikusan koncentrálnak, σ -állapotoknak, az elektronokat pedig σ -elektronoknak nevezzük. A σ -állapotú elektronpárok rendszere alkotja a molekula σ -héját.

A metán — a legegyszerűbb telített szénhidrogén — molekulájában¹ a középponti, négy pozitív töltésű szénatomtörzs és a körülötte tetraéderes szimmetria szerint elhelyezkedő négy proton erőterében levő négy σ -elektronpár a neonatom elektronoktettjéhez hasonló, egyenes, tömör elektroneloszlást hoz létre. A metánmolekula izoelektronos a neonatommal; σ -elektronhéja a nemesgázok elektronoktettjéhez hasonlítható. Ennek megfelelően a metán sajátosságai emlékeztetnek a nemesgázokra: a metánmolekulák között meglehetősen gyenge van der Waals kölcsönhatások működnek, s a metán elektronrendszerét más molekulák sem tudják jelentősen módosítani. A metán szobahőmérsékleten gyakorlatilag semmivel sem reagál.

A metánban az elektronok hierarchiájának legmagasabb fokán levő, legmagasabb energiaszintű elektronok is *mély energiaszintben* vannak, ezért nincs a metánmolekulában „sebezhető pont”, vagyis könnyen torzítható elektronállapot.

Négy proton és tíz elektron a szénatomnál kisebb, ill. nagyobb töltésű magok körül is elrendeződhet a metánnak megfelelő szimmetria szerint. Ezek a képződmények a metánnal izoelektronos molekula-ionok: a tetrahidroborát-anion és az ammónium-kation (1. ábra).

A metánéhoz hasonló valamennyi telített szénhidrogén elektronrendszere. Mivel a szénatomtörzs és a proton közelítően azonos vonzást gyakorol az elektronokra, egy-egy szénatomtörzs körül nem sokat változik a σ -héj szerkezete, ha egy vagy több — akár mind a négy — proton helyett szénatomtörzsek szerepelnek ligandumként.

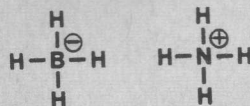
A *telített szénhidrogének legmagasabb energiaszintjén az erősen kötött σ -héj elektronrendszere alkotja*. Ezért a telített szénhidrogének (nyíltláncúak és gyűrűsek egyaránt) stabilis, sem egymással, sem más vegyületek molekuláival erősebb kölcsönhatásba nem lépő molekulák.

Telítetlen szénhidrogének

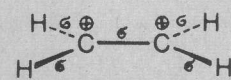
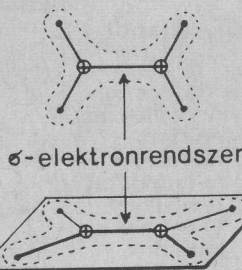
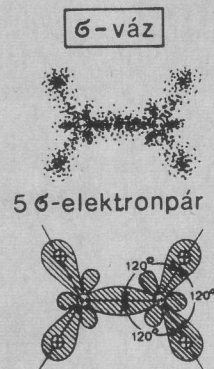
A telítetlen szénhidrogénekben kettős- és hármaskötéssel kapcsolódó szénatompárok is előfordulnak. A legegyszerűbb telítetlen szénhidrogén az *etén*, régiesebb néven etilén (C_2H_4).

Az eténmolekula 2 szénatommagból, 4 hidrogénatommagból (protonból) és 16 elektrontól áll. Két elektronpár a szénmagok közvetlen környezetében, „atomi” állapotban, a maradék 12 vegyértékelektron „molekuláris” állapotban van. Öt σ -állapotú elektronpár a szénatommagok, ill. a szénatommagok és a protonok között egy-egy σ -kötést hoz létre. Az eténmolekula szénatomjai *háromligandumosak*; minden szénatomtörzset 3 másik atommag (σ -állapotú) vesz körül. Az egy-egy

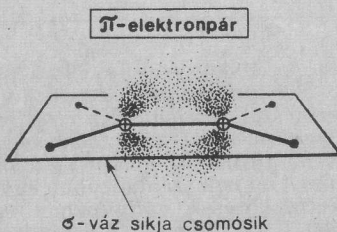
¹ A metánmolekula elektronszerkezetét részletesen ismertették az előző, 1978. 4. számunkban megjelent cikkben.



1. Metánnal izoelektronos molekula-ionok



2. Az eténmolekula σ -váza



3. A π -elektronpár az eténmolekulában a σ -váz síkja fölött és alatt oszlik el

szénatomtörzs körül koncentrálnak három σ -elektronpár akkor távolodhat el egymástól a legnagyobb mértékben, ha a szénatom és a hozzá kapcsolódó 3 másik atom magja egy síkban van, mégpedig úgy, hogy a középponti atommag egy *egyenlő oldalú háromszög középpontjában*, a három másik atommag *meg a csúspontokon* található. A háromligandumos szénatom *háromszöges kötésállapotban* van. Az etén mindkét szénatomja ilyen.

Az eténmolekulában mind a hat atommag egy közös síkban helyezkedik el; a szénatomok körüli kötésszögek 120° -osak.

A magok és az atomi állapotú, valamint a molekuláris σ -állapotú elektronoknak ezt a lapos, síkalkatú rendszerét a molekula σ -vázának nevezzük (2. ábra).

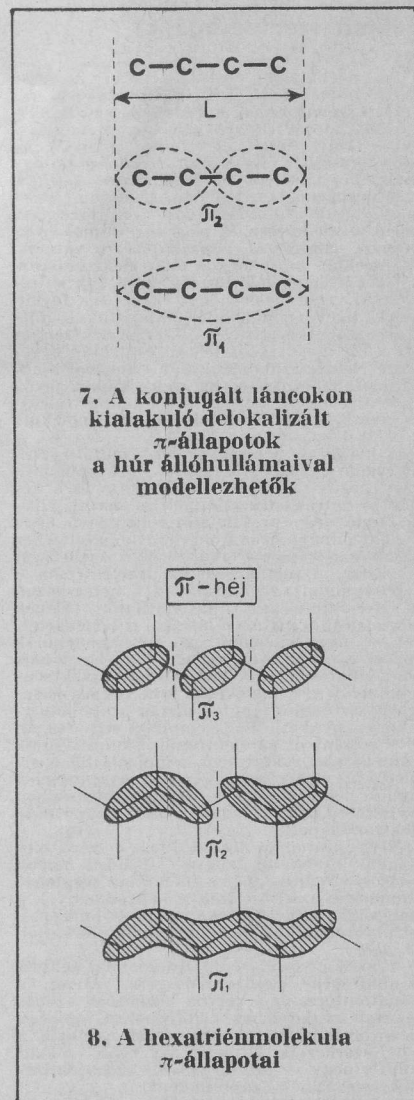
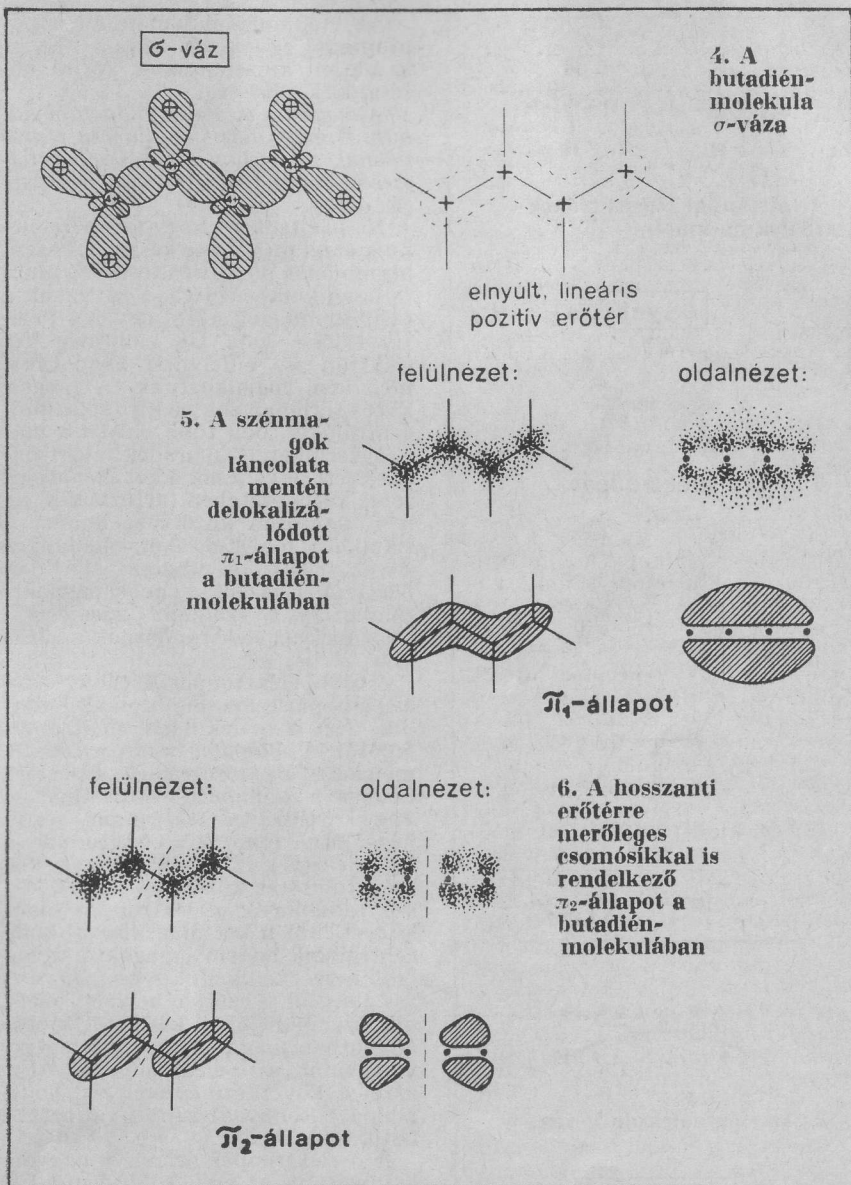
Ne felejtsük el, hogy az eténmolekula ezzel még nincs készen! A szénatommagok pozitív töltése még nincs teljesen kompenzálva, a σ -váznak a szénatommagok körül egy-egy pozitív töltése van. De van még két elektron is, amelynek állapotával még nem foglalkoztunk. A magok közös síkjában sok elektronpár koncentrálnak, oda több elektron már nem kerülhet. A „maradék” elektronpár ezért ugyancsak a két szénatomtörzs környezetében tartózkodik, de nem pontosan közöttük, hanem a síkalkatú molekula két oldalán, a σ -váz elektronrendszerének alatt és felett. A σ -váz síkja ennek az elektronpárnak a számára „*csomósík*”, ott ennek az elektronpárnak a sűrűsége zérus. (3. ábra).

A többi elektronpártól tehát ez az elektronpár is maximálisan eltávolodik. Ezt a molekuláris elektronállapotot π -állapotnak nevezzük. A molekula alkotórészeinek összetartásához a π -állapotú elektronpár — vagy röviden π -elektronpár — is hozzájárul, tehát a π -elektronpár is *kötő* jellegű; ez hozza létre a két szénatomtörzs között a π -kötést. Mivel azonban a π -elektronpár nem közvetlenül a két mag között koncentrálódik, hanem a magoktól távolabb helyezkedik el, kisebb magvonzás alatt áll, s ezért a helyzeti energia szempontjából kedvezőtlenebb állapotban, magasabb energiaszintben van, mint a σ -elektronpárok. Ez azzal a következménnyel jár, hogy állapotja könnyebben megváltoztatható.

A π -elektronpár jelenléte nagyon befolyásolja az etén *sajátságait*. Ez elsősorban a reakciókészségben nyilvánul meg. Mivel van a molekulában egy gyengébben kötött elektronpár, ez egyúttal „*sebezhető pont*” jelent. A magoktól viszonylag távol, meglehetősen lazán eloszló elektronpárt pozitív töltésű részecskék (pl. egy fémion vagy méginkább egy proton) könnyen polarizálhatják, eloszlását könnyen deformálhatják.

Az eténhez hasonlóan minden telítetlen szénhidrogén molekula-állapotú elektronjainak egy része σ -állapotban, viszonylag mély energiaszintben van. Az atomtörzsetek és a σ -héj elektronrendszerét közös egésznek tekintjük: ez a σ -váz. A σ -váz pozitív erőterében — a σ -váz síkja alatt és felett — helyezkednek el a π -elektronok. A π -állapotok energiaszintje magasabb, mint a σ -állapotoké.

A σ -váz a telítetlen molekulákban olyan „*lezárt*” rendszer szerepét tölti be, mint az atomokban vagy a telített molekulákban az atomtörzsek. Az elektronok hierarchiájának legmagasabb szintjét ezekben a molekulákban a π -héj elektronrendszere



képviseli. A telítetlen szénhidrogéneket tehát σ -vázból és π -elektronhéjból felépített rendszereknek tekinthetjük. A π -elektronokat is tartalmazó molekulák bármilyen külső hatásra a leggyengébben kötött π -elektronhéj torzulásával reagálnak. Érthető, hogy a telítetlen szénhidrogének más molekulákkal könnyebben lépnek kölcsönhatásba, sokkal reakcióképesebbek, mint a telítettek.

Az eténmolekula, az egyszerű olefin, valamint az izolált olefin-kötéseket tartalmazó poliének π -elektronpárjai csak két atomtörzs közös erőterében tartózkodnak. Ezeket lokalizált π -állapotoknak nevezük.

Nyíltláncú konjugált szénhidrogének

A természetben sok olyan szénhidrogén fordul elő, amelyek molekulájában több kettős-kötés is talál-

ható. Az ilyen vegyületek a poliének. Sok polién szép színes anyag. A természet színpompája részben a sok kettős-kötést tartalmazó vegyületektől származik, mégpedig azokétől, amelyeknek szénláncában egyes és kettős-kötések váltakoznak egymással. Az ilyen kötésrendszeret konjugált kettős-kötési rendszernek nevezzük. A legegyszerűbb konjugált szénhidrogén az 1,3-butadién ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$).

A butadiénmolekulának mind a négy szénatomja háromligandumos, ezért háromszöges kötésállapotban van. A molekulában valamennyi atommag egy közös síkban helyezkedik el; a szomszédos magokat összekötő egyenesek kerekén 120° -os szögeket zárnak be.

A butadiénmolekula σ -váza nagyon hasonló az eténmolekulához, csak több atommagból és elektronból tevődik össze. Mindkét molekula σ -váza „lapos”, síkszimmetrikus szerkezetű. Ha megszámoljuk a σ -vázban kötött magok és elektronok tölté-

sét, kiderül, hogy a szénatomoknak egy-egy pozitív töltése még kompenzálatlan maradt, s van még éppen 4 elektron, amelyeknek állapotáról eddig nem beszéltünk. A σ -vázban egymás után sorakozó szénatommagok pozitív töltése szinte összefüggő, elnyúlt, lineáris pozitív erőterként hat, amely a szénatomok láncolata mentén, a láncolat egész hosszában egyenletesen érezteti hatását (4. ábra).

Ha a négy pozitív töltésű σ -vázhoz gondolatban hozzáadunk egy elektront, az végig a szénmagok láncolata mentén, a σ -váz elektronokkal zsúfolt síkja felett és alatt oszlik el. Ez az állapot egy π -állapot, mert az elektroneloszlásnak a σ -váz síkjában csomósíkja van, ott az elektronanyag sűrűsége zérus. Ez a molekuláris π -állapot különbözik az eténmolekulában megvalósuló π -állapottól, mert az elektron nem két, hanem négy szomszédos atommag erőterében mozog. Az elektron nem „lokalizálódik” két szomszédos atom közé, hanem „delokalizálódik” az egész konjugált láncolat mentén. Ez az elektron tehát delokalizált

molekuláris π -állapotban van (5. ábra).

Az elektron ebben az állapotban a σ -elektronokhoz képest kis magvonzás alatt áll, ezért a helyzeti energiája viszonylag nagy. Az elektronmozgás („nyüzgés”) viszont nagy térrészre terjedhet ki, ami az elektron mozgási energiáját csökkenti. A delokalizált π -állapotban levő elektron magasabb energiaszinten van ugyan, mint a σ -elektronok, de mélyebb energiaszinten, mintha atomi állapotban volna. A delokalizált π -állapot ezért kötő állapot. A butadiénmolekula delokalizált elektronjának összes energiája ($E_n + E_m$) negatívabb, mint az eténmolekula két mag erőterére lokalizált π -elektronjéé.

A butadiénmolekula „második” π -elektronja ugyanezt az állapotot foglalja el, hisz a Pauli-elv szerint két elektron lehet azonos állapotban.

A harmadik és negyedik elektron már nem kerülhet a π_1 -állapotba. Ez az elektronpár ugyancsak mind a négy szénatommag közös erőterére terjed ki, hiszen a σ -váz töltése még csak félig van semlegesítve. A következő lehetséges delokalizált π -állapotban az elektroneloszlásnak a σ -váz síkján kívül a hosszanti erőterre merőlegesen is van egy csomósíkja. A merőleges csomósík már a lineáris erőter hosszában is korlátozza az elektronmozgást, de az elektron ebben a π_2 -állapotban is az egész konjugált láncolathoz tartozik. A π_2 -állapotú elektronpár is

hozzájárul az atomok összetartásához a molekulában, tehát ez az elektronpár is kötő jellegű (6. ábra).

Az elnyúlt, „egydimenziós” erőterben lehetséges delokalizált π -elektronállapotok szimmetriája azonos a kifejlesztett húr kialakuló állóhullámokéval. A húr legkisebb energiájú alapállapotában olyan rezgés alakul ki, hogy a húr teljes hossza egy fél hullám hosszával egyenlő. Ebben az állapotban a húrnak csak a két rögzített vége van nyugalomban, magán a húr nem alakul ki csomópont. A következő, magasabb energiaszintű rezgésállapotban a húr egy teljes hullám alakul ki, a húr közepe nem rezeg: itt csomópont van. A fokozatosan magasabb energiájú állapotokban a húr hosszán mindig egészszámu félhullám alakul ki, tehát a húrnak egyre több pontja lesz csomópont.

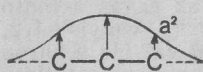
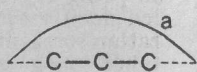
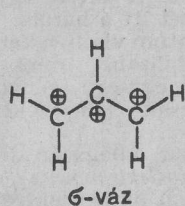
A húr állóhullámaival modellezhető a konjugált láncokon kialakuló delokalizált π -állapotok. Az egyes π -állapotokban az elektronsűrűség úgy változik a konjugált láncolat mentén (a σ -váz síkja fölött és alatt), mint a húrrezgés amplitúdójának a négyzete. Mivel a magok vonzása a láncolat két végén túl is érezhető, a butadiénmolekula olyan húrral modellezhető, amely a szénatommagok gondolatban egy egyenessé húzott láncolatánál mindkét végén egy kötéshossznyiival hosszabb. A butadiénmolekula delokalizált π_1 -állapota a húr csomómentes alaprezgésének, a π_2 -állapot pedig az egy-csomós felhangrezgésnek felel meg (7. ábra).

Ahogy a húrban két-, három-, sőt többesomós felhangrezgések is kialakulhatnak, ugyanúgy a butadiénmolekulában is lehetségesek olyan delokalizált π -állapotok, amelyekben

az elektroneloszlásnak a láncra merőlegesen két, három vagy több csomósíkja van. Ezek az állapotok fokozatosan magasabb energiaszintet jelentenek az elektron, ill. az egész molekula számára. A butadiénmolekulában azonban csak négy π -elektron van, *alapállapotban* a magasabb energiájú π_3, π_4, \dots stb. állapotok nincsenek elektronnal „betöltve”.

A konjugált szénlánc hosszának növekedésével azonban egyre több π -állapot töltődik be. Az 1,3,5-hexatriénben ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) már a σ -vázra merőlegesen két csomósíkkal rendelkező π -állapotba is jut egy elektronpár, mert ebben a molekulában hat elektron van delokalizált π -állapotban (8. ábra). Mivel a lánc hosszabb, az elektronmozgás még nagyobb térrészre terjedhet ki, mint a butadiénben, ezért az egyes elektronállapotok energiaszintje is mélyebb, mint a megfelelő állapotoké a butadiénben.

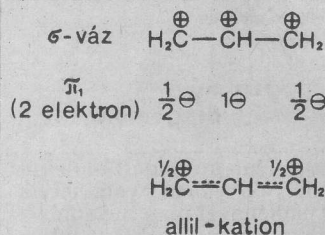
A delokalizált π -állapotok energiaszintje tehát a lánc hosszának növekedésével egyre mélyül, ugyanakkor viszont lesznek olyan elektronpárok, amelyek egyre magasabb energiaszintre kényszerülnek, vagyis egyre lazábban lesznek kötve. A viszonylag lazán kötött, ugyanakkor nagy térrészre kiterjedő delokalizált π -elektronok állapota könnyen megváltoztatható. Az elektronrendszer könnyen áldozatul eshet elektromosan töltött részecské (pl.



a² aránya: 1 : 2 : 1

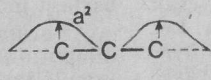
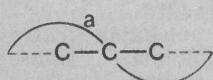
töltés-sűrűség	1 elektronra:	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
	2 elektronra:	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

9. Az elektroneloszlás levezetése a húrmodell alapján. Háromszénatomos konjugált rendszer π_1 -állapota



10. Az allil-kationban a pozitív töltésen a két szélső szénatom „osztózik”

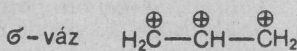
11. Az elektroneloszlás levezetése a húrmodell alapján. Háromszénatomos konjugált rendszer π_2 -állapota



a² aránya: 1 : 0 : 1

töltés-sűrűség	1 elektronra:	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
	2 elektronra:	1	0	1

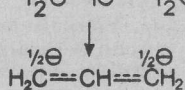
12. Az allil-anionban a negatív töltésen a két szélső szénatom „osztózik”



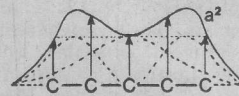
π_1 (2elektron) $\frac{1}{2}\ominus$ $1\ominus$ $\frac{1}{2}\ominus$

π_2 (2elektron) $1\ominus$ 0 $1\ominus$

$\pi_1 + \pi_2$ $\frac{1}{2}\ominus$ $1\ominus$ $\frac{1}{2}\ominus$

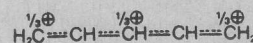


13. Az ötszénatomos konjugált kation π -elektroneloszlásának levezetése a húrmodellből (A rajzon a π_1 - és π_3 -állapotokat modellező állóhullámok amplitúdójának négyzetét és ezek összegét tüntettük fel.)



a² aránya: 2 : 3 : 2 : 3 : 2

töltéssűrűség 4 elektronra: $\frac{2}{3}$ 1 $\frac{2}{3}$ 1 $\frac{2}{3}$



ionok) polározó, torzító hatásának, ezért az ilyen elektronrendszert tartalmazó molekulák „érzékenyek”: könnyen és sokféleképpen átalakulhatnak (pl. oxidálódnak). De a látható fény kis energiájú fotonjai is megváltoztathatják, „gerjeszthetik” az elektronrendszert. A kellően hosszú poliének színesek².

Foglaljuk össze nagyon röviden mindazt, amit a butadién és a hexatrién példáján a konjugált poliénekről megtudtunk. A konjugált poliének σ -vázát kettőnél több, páros számú, háromszöges kötés-állapotú szénatom megszakítatlan láncolata alkotja. A σ -váz valamennyi atomtörzse és σ -elektronpárja egy közös síkban van. A π -állapotok az egész konjugált láncolat mentén delokalizálódnak, vagyis ezekben az állapotokban az elektroneloszlás az egész σ -vázra egyenletesen kiterjed. A növekvő energiaszintű π -állapotokban rendre nő a σ -vázra merőleges csomósíkok száma.

A konjugált poliének delokalizált π -elektronrendszere olyan szerepet tölt be a molekula elektronjainak hierarchiájában, mint az atomokéban a vegyértéké. Ahogy az atomban a mélyebb, a lezárt héjakon tartózkodó elektronok nem vesznek részt az atomok kémiai kapcsolódásában, úgy a konjugált molekulák σ -elektronrendszere is szinte lezárt héjnak számít, a molekulák minden kölcsönhatása a lényegesen mozgékonyabb π -elektronrendszer, vagy π -elektronhéj megváltozásával függ össze. Az igazán változatos reakciókészségű vegyületek mind delokalizált π -elektronrendszert tartalmazó, konjugált rendszerek.

Páratlan tagszámú konjugált szénhidrogénionok

Léteznek olyan konjugált molekulák is, amelyek π -héja valamelyik konjugált poliénnél pl. a butadiénnél izoelektronos, a σ -váz azonban hosszabb vagy rövidebb (eggyel több vagy kevesebb, tehát páratlan számú, háromszöges kötésállapotú szénatomból épül fel), s ennek következtében a σ -váz pozitív töltése több vagy kevesebb, mint a π -elektronok száma. Ezek a konjugált rendszerek nem semleges molekulák, hanem pozitív vagy negatív töltésű ionok. Ha pl. csak három háromszöges kötésállapotú szénatom alkotja a σ -vázat, s ezen a butadiénnél azonos állapotú két delokalizált π -elektronpár oszlik el, anion jön létre. Ha a négy elektron egy öttagú konjugált láncolat két legmélyebb energiaszintű π -állapotát foglalja el, kation képződik. Ezek az ionok elektromos töltésük miatt közel sem olyan stabilisak, mint a butadiénmolekula, de π -héjuk elektroneloszlásának szimmetriája azonos.

A konjugált szénhidrogénionok — anionok vagy kationok — megfelelő ellentétes töltésű ionnal sőt alkotnak, de ezek a sók víz, levegő vagy széndioxid hatására könnyen elbomlanak, ezért csak különleges körülmények között állíthatók elő és tarthatók el. Sokszor képződnek azonban átmenetileg egy-egy reakcióban. Ilyenkor az elektromos töltésű ion gyorsan tovább reagál, és a kémiai átalakulás végterméke már semleges molekula lesz. Itt most azért beszélünk a nyíltláncú konjugált szénhidrogénionokról, mert elektronrendszerük nagyon érdekes, és a későbbiekben sok más egyszerű és stabilis molekula vagy ion szerkezetét ezekből a szénhidrogénionokból fogjuk levezetni.

A konjugált poliének π -elektron-állapotai a húr állóhullámaival modellezhetők. Ez a modell minden olyan szénhidrogénmolekula π -rendszerére alkalmazható, amelyben háromszöges kötésállapotú szénatomok megszakítatlan sora kapcsolódik láncszerűen egymáshoz, függetlenül attól, hogy a konjugált lánc páros vagy páratlan számú szénatomból épül fel, vagyis, hogy semleges molekuláról vagy elektromos töltésű molekulaióról van-e szó.

Vizsgáljuk meg, milyen π -elektroneloszlás vezethető le a modelltől egy három szénatomból álló konjugált lánc esetében (9. ábra).

A húrmodell szerint az amplitúdó négyzete (a^2) az egyes szénatomok felett úgy aránylik, mint 1:2:1. Ez azt jelenti, hogy — ha egyetlen elektron tartózkodik az ún. π_1 -állapotban — az elektronanyag úgy oszlik el a szénatomok síkja alatt és felett, hogy fele a középső mag környezetében van, 1/4—1/4 része pedig a két szélsőben. Ha a π_1 -állapotban egy elektronpár tartózkodik, akkor természetesen az előbb megadott számok kétszerese lesz a π -elektron-sűrűség az egyes szénatomok környezetében, vagyis 1/2, 1, 1/2. Mit jelent ez? Ha a három szénatomos, három pozitív töltésű σ -vázhoz csak egyetlen π -elektronpár tartozik — amely természetesen a legmélyebb energiaszintű π_1 -állapotot foglalja el —, akkor a középső szénatom-törzs pozitív töltése éppen kompenzálódik, a két szélsőn azonban — minthogy ezek környezetébe az elektronpárnak fél elektronnyi része jut — a pozitív töltés fele kompenzálatlan marad (10. ábra).

Így tehát azt az eredményt kapjuk, hogy a háromszénatomos konjugált kation — az ún. allil-kation — pozitív töltését nem egyetlen szénatom hordozza, hanem kettő: a két szélső. Mivel a π -elektronpár delokalizált, a kation pozitív töltése is delokalizálódik, vagyis nem egyetlen szénatom viseli, hanem a két szélsőn közösen.

A képletekben a π -kötéseket csak pontozva jelöljük, mert nem két atomra „lokalizált” elektronpár hozza létre a kötet, hanem az egész konjugált rendszeren delokalizált elektronok.

Vizsgáljuk meg most azt az allilrendszert, amelyben a három pozitív töltést viselő σ -váz fölött és alatt két elektronpár oszlik el, egyik a π_1 -, másik a π_2 -állapotban. Ez az allil-anion; negatív töltése van, mert a

σ -váz három pozitív töltésére négy elektron jut. A π_2 -állapot elektroneloszlását az egy csomópontos állóhullám modellezi. Ebben az állapotban az elektroneloszlásnak a középső szénatomon áthaladó csomósíkja van, a középső szénatommag környezetében tehát a második elektronpár sűrűsége zérus. A π_2 -állapotban levő elektron felefele részben a két szélső szénatomon oszlik el (11. ábra). Ha a π_2 -állapotot egy elektronpár foglalja el, akkor a szélső szénatomokra egy-egy negatív töltés jut, a középsőre semmi.

Az allil-anion π -elektroneloszlását úgy kapjuk meg, ha összegezzük a π_1 - és a π_2 -állapotú elektronpár töltéseloszlását (12. ábra). Az eredmény az, hogy az allil-anion negatív töltése ismét a két szélső szénatomon delokalizálódik. — Tehát háromatomos konjugált rendszerben négy π -elektron úgy oszlik el, hogy a két szélső atomra másfél-másfél, a középsőre egy elektronnyi töltéssűrűség jut.

Hosszabb, páratlan szénatomszámú konjugált rendszerek elektroneloszlását ugyanúgy vezethetjük le a húrmodellből, mint a háromatomosét. Ha pl. öt háromszöges kötés-állapotú szénatom σ -vázán négy elektron oszlik el, akkor a π_1 - és π_2 -állapotot ugyanúgy a zérus-, ill. az egy-csomópontos állóhullámok írják le, mint az allil-ionok vagy a butadién esetében (13. ábra).

Ha a π_1 - és π_2 -állapotot betöltő elektronpárok töltéssűrűségét összegezzük, akkor a páratlan sorszámú szénatomtörzsek környezetére csak 2/3 elektronnyi töltés jut, a párosoké pedig egy egész. A kation egyetlen pozitív töltését itt a három páratlan sorszámú atom viseli, a kation tehát még stabilisabb, mint az allil-kation, mert egy-egy szénatom környezetéből csak 1/3 elektron hiányzik.

Ezek után már világosan felismerhetjük az izoelektronos π -rendszerek hasonlóságát az izoelektronos atomokkal és az izoelektronos telített molekulákkal. Itt a σ -váz különböző, a π -héj szerkezete azonos. Az allil-anion, a butadién és az öt szénatomos (pentadienil) kation σ -váza különböző (3, 4, ill. 5 pozitív töltésű), π -héja viszont egyaránt négy π -elektronból áll, amelyek a π_1 - és π_2 -állapotokat foglalják el.

A nyíltláncú konjugált rendszerekben — páros és páratlan tagszámukban egyaránt — a molekula legalapvetőbb szerkezeti jellemvonalát a legmagasabb energiaszintű π -állapotban levő elektronpár eloszlása határozza meg.

Az atomok és molekulák elektron-állapotainak különböző típusait szemlélteti a borítólapon II. oldalán levő összefoglaló táblázat. Biztosan észrevették Olvasóink, hogy a táblázatban szereplő aromás szénhidrogénekről még nem esett szó. Ezekről a molekulákról a januári számban olvashatnak majd.

(Folytatjuk)

² Ezzel kapcsolatban I. Kajtár Márton Miért piros a paprika? c. cikkét lapunk 1977. 10. számában.