

Zagyi Péter

Hármas kötés

Egy budapesti gimnáziumban végzett nem reprezentatív (2 fő megkérdezésével történt) közvélemény-kutatás szerint a diákok kedvenc kovalens kötése a hármaskötés.

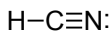
Ebben a cikkben a teljesség igénye nélkül megpróbáljuk áttekinteni a hármaskötés előfordulásának különböző lehetőségeit az ismert molekulákban. Eközben belebotlunk majd néhány érdekességbe, elbizonytalanodunk a tekintetben, hogy tudjuk-e egyáltalán mi az a kovalens kötés, végül pedig megpróbálunk megfejtetni egy régóta lappangó rejtélyt.

A hármaskötésről mindenkinek a nitrogén és az acetilén molekulája jut eszébe. Nem véletlenül: a nitrogén és a szén azok az atomok, amelyek élen járnak a hármaskötés kialakításában. Vizsgáljuk meg, milyen közeli rokonságban is van a fent említett két molekula!

Először is vegyük észre, hogy mindkét molekulában 14 elektron található, sőt ebből mindkettőben 8 vegyértékelektron. Nem véletlen, hogy mindkettőnek 4 vonal van a szerkezeti képletében. Aztán vegyük az acetilén molekuláját. Képzeletben fogjuk meg az egyik hidrogénatom atommagját, és gyúrjuk bele a mellette lévő szénatommagba. A kötő elektronpár nemkötővé változik, és már kész is a nitrogénatom. Ugyanezt elvégezve a másik hidrogénatommal, kész a nitrogénmolekula.

Ennek megfelelően bizonyára azt várjuk, hogy a két anyag tulajdonságai is hasonlítanak egymásra. Mindkettő gáz-halmazállapotú szobahőmérsékleten, a nitrogén forráspontja $-195,8^{\circ}\text{C}$; légköri nyomáson ezen a hőmérsékleten cseppfolyósodik a tiszta nitrogén. Folyékony acetilén azonban légköri nyomáson nem létezik, legalább $1,27\text{ atm}$ nyomás szükséges a cseppfolyósításhoz, ami ez esetben $-80,8^{\circ}\text{C}$ -on következik be. A szilárd nitrogén -210°C -on olvad meg, míg a szilárd acetilén csak -84°C -on szublimál (légköri nyomáson). Ahhoz képest, hogy moláris tömegükben alig van eltérés, és mindkettő apoláris molekulákból áll, ez elég nagy különbség. Ha pedig a kémiai tulajdonságok terén próbálkozunk az összehasonlítással... de erről majd később.

Megpróbálhatnánk a fentebb leírt képzeletbeli atomátalakítást úgy is, hogy azt az acetilénnek csak egyik hidrogénatomjával végezzük el. Ekkor a HCN összegképletű anyagot kapjuk, a hidrogén-cianidot, más néven ciángázt (**1**).

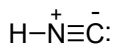


1

Ez egy 25,6 °C-os forráspontú, halványkék színű, nagyon illékony folyadék. Régebben elterjedten használták rá a kéksav elnevezést is, utalva arra, hogy vizes oldatban gyenge savként viselkedik, ill. sókat képez. De érdekes módon nem azért „kék”, mert a folyadék halványkék, hanem azért, mert a berlini kék nevű szép kék színű pigmentből (festékanyagból) állították elő elsőként. (A berlini kék a hidrogén-cianid savmaradékionjának, a cianidionnak egy komplex vegyülete, képlete $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.) A cián, ill. cianid elnevezés is ebből származik: κύανος (ógörög) = sötétkék.

Tulajdonságai közül messze a legismertebb a mérgező hatása, ami nem csak a tiszta hidrogén-cianidot, de a sóit is jellemzi (több komplexét, így pl. a berlini kéket viszont nem). Kb. 0,2 % HCN-tartalom a levegőben már 1 percen belül halálos lehet. Igazi veszélyét azonban az jelenti, hogy a vizsgálatok szerint az emberek jó része – genetikai okokból – ilyen koncentrációban még nem érzi a szagát (keserűmandulára emlékeztet egyébként).

Érdekes továbbá, hogy létezik a molekulának egy izomerje is, a hidrogén-izocianid (**2**). Normál körülmények között gyakorlatilag elhanyagolható mennyiségben van jelen a hidrogén-cianid mellett (és természetesen tisztán nem is állítható elő), nagyon alacsony hőmérsékleten és nyomáson viszont számolnunk kell ezzel is. Ezért lehetséges, hogy a csillagközi térben kimutatható, sőt ott az egyik leggyakoribb háromatomos molekula.

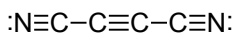


2

Az acetilén $-\text{C}\equiv\text{C}-$ egységének és a cianidok $-\text{C}\equiv\text{N}$ csoportjának különféle kombinációi további érdekes vegyületekhez vezetnek.

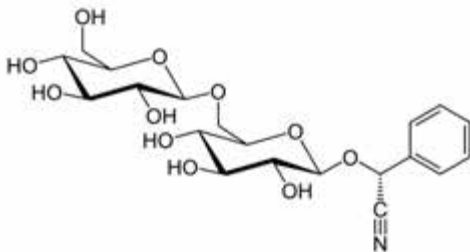
A $\text{--C}\equiv\text{C--}$ atomcsoportok egymáshoz kapcsolása különböző, egyre nagyobb széntartalmú molekulákhoz vezet, sőt végeredményben akár az elemi szén egy új módosulatához is eljuthatunk. Vannak arra utaló kísérleti bizonyítékok, hogy kis mennyiségben már elő is állítottak ilyen szenet, de ez a kérdés egyelőre nem teljesen tisztázott.

A diciano-acetilén (3) nevű anyag a három darab hármas kötésén kívül arról nevezetes, hogy oxigénben égetve közel 5000 °C-os láng-hőmérséklet érhető el, ami az összes ismert anyag közül a legmagasabb érték. Köszönhető ez elsősorban a vegyület meglehetősen nagy képződéshőjének (+500 kJ/mol).



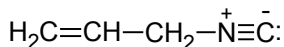
3

A kovalens kötéssel kapcsolódó ciano- ($\text{--C}\equiv\text{N}$) és izociano ($\text{--N}\equiv\text{C}$) csoport számos vegyületben megtalálható, ezek közül jó néhány a természetben is előfordul. A leghíresebb ezek közül a keserű-mandulában vagy a sárgabarack magjában előforduló amigdalín (4). Nagyanyáink is jól tudták, hogy ezekből nem szabad túl sokat megenni (főleg gyerekeknek!), mert mérgezőek. Valóban, az amigdalinból az emésztőrendszerben hidrogén-cianid képződik.



4

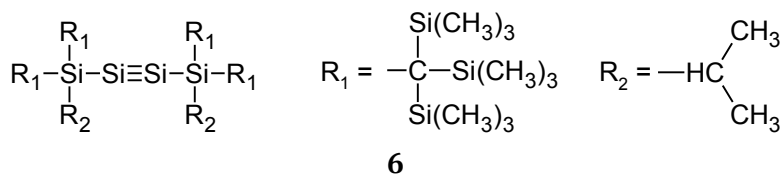
A kis szénatomszámú izocianidok – mint pl. az allil-izocianid (5) – sokat látott (és szagolt) vegyészek szerint a létező legbűdösebb anyagok. Használatuk még vegyi fegyverként is szóba került (mint halált nem, csak harcképtelenséget okozó anyag).



5

Ha szeretnénk továbblépni, és nem kizárólag szén- és nitrogénatomok által létrehozott hármas kötéseket vizsgálni, két úton is elindulhatunk. Az egyik kézenfekvőnek tűnik: nézzük meg a 4., ill. 5. főcsoport nagyobb rendszámú elemeit.

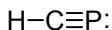
Nos, ennek az útnak elég hamar a végére fogunk érni. A jelöltek (a harmadik periódusból a Si és a P) ugyanis nem mutatnak különösebb hajlandóságot hármas kötés kialakítására. Erről már a középiskolai kémiaórákon is hallhatunk: a nagyobb atomtörzs és a kisebb elektronegativitás nem kedvez a többszörös kovalens kötés kialakulásának. $\text{Si}\equiv\text{Si}$ kötést tartalmazó stabil vegyületet (**6**) csak 2004-ben sikerült izolálni, $\text{Si}\equiv\text{C}$ kötést tartalmazót pedig csak 2010-ben.



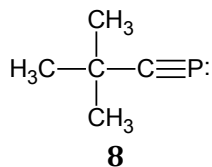
A **6** vegyület térszerkezete érdekes lehet a kémiában jártasaknak: a $-\text{Si}-\text{Si}\equiv\text{Si}-\text{Si}-$ molekularészlet a várakozással ellentétben nem lineáris.

A foszforral sem jobb a helyzet. Például a nitrogénmolekulával analóg P_2 molekula létezik ugyan, de csak magas hőmérsékleten (fehérfoszfor 1000 °C körüli hőmérsékletre történő hevítésével állítható elő). A közelmúltban sikerült lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten is előállítani, de csak mint igen reaktív köztiterméket.

A $\text{C}\equiv\text{P}$ kötést tartalmazó vegyületek is meglehetősen különlegesek. A legegyszerűbbet, a hidrogén-cianid analógját (**7**) 1961-ben állították elő, mint rendkívül reakcióképes anyagot, ami csak nagyon alacsony (–120 °C alatti) hőmérsékleten létezik. Érdekes, hogy ennek a vegyületnek az előállításával már jóval korábban is próbálkoztak, többek között Vera Bogdanovszkaja, az első orosz vegyész nő is dolgozott ezen. Tragikus véget ért a kísérletezés: 1896-ban, 29 éves korában meghalt egy robbanás következtében, épp, amikor a HCP-t szeretne volna előállítani.

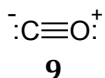


Az elsőként előállított, szobahőmérsékleten is létképes származék *terc*-butil-csoportot tartalmaz (**8**).



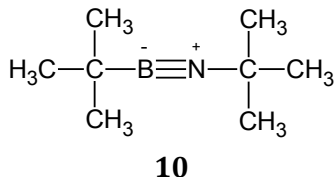
Nagyobb rendszámú atomok esetén (Ge, Sn, Pb, ill. As, Sb, Bi) még kisebb stabilitásra kell számítanunk, de azért néhány hármas kötést tartalmazó molekulát a közelmúltban elő tudtak állítani ezekkel az atomokkal is. (Szobahőmérsékleten, makroszkopikus mennyiségben nyerhető ilyen anyagról egyelőre ne is álmodjunk.)

A másik út furfangosabb. Tekintsük a nitrogénmolekulát! 14 elektron van benne. Cseréljük le az egyik nitrogénatomot szénatomra, a másikat pedig oxigénatomra! Ezzel az elektronszám, sőt a vegyértékelektronok száma sem változik meg. Vajon a hármas kötés is megmarad? Persze, hiszen ez a szén-monoxid-molekula (**9**)!



A képletet leggyakrabban a töltések feltüntetése nélkül rajzolják fel, ami pusztán a vegyértékelektronok számát tekintve hibás. Azonban az oxigénatomnak sokkal nagyobb az elektronegativitása, mint a szénatomnak, így az elektronhiányt majdnem teljesen kompenzálni tudja. De csak majdnem: a szénatom „marad” a dipólus negatív fele. A molekula egyébként csak kissé dipólus, a dipólusosságot jellemző dipólusmomentuma mindössze kb. 6 %-a a vízmolekuláénak.

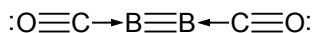
Most vegyük elő az acetilénmolekulát! Itt a $\text{C}\equiv\text{C}$ atompárt kellene helyettesíteni, kézenfekvő módon $\text{B}\equiv\text{N}$ atompárral. Bár magának az acetilénnek az analógja (HBNH) nem ismert, a *terc*-butil-csoportok szokás szerint jó szolgálatot tesznek a stabilizálásban (**10**).



Érdekes, hogy gázfázisban létezik az egyszerű BN molekula is. Ezzel kapcsolatban a következő bekezdésben a nyugalom megzavarására alkalmas állítás szerepel, annak elolvasását csak erős idegzetűeknek ajánljuk.

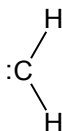
A BN molekulában – bizonyos számítások szerint – négyszeres kötés található.

Néhány évvel ezelőtt a bór újabb érdekességgel szolgált a kémikusok számára. Sikerült előállítani olyan molekulát, amelyik $B \equiv B$ hármas kötést tartalmaz. A bóratom elektronhiányos jellege miatt (ne feledjük: ez nem azt jelenti, hogy pozitív töltésű lenne; az elektronhiány az oktetthez képest jelentkezik, hiszen a bóratomnak csak három vegyértékelektronja van) ilyen csak valamilyen elektronban gazdag partner segítségével lehet stabilizálni. 2002-ben állították elő a viszonylag egyszerű OCBBCO molekulát (**11**), 8 K alatti hőmérsékleten.



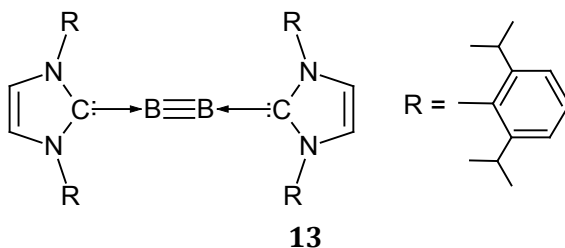
11

Hogy ennél valamivel „masszívabb” szerkezetet kapjunk, ami esetleg 8 K fölött is megmarad, jobban meg kell támogatni a bóratomokat nagy elektronhiányukban. Ezért aztán kerestek még erősebb elektrondonor molekulát. A választás az ún. karbénekre esett. A karbének olyan (általában nagyon instabil) molekulák, amelyekben a szénatomnak van egy nemkötő elektronpárja. Az alapvegyület a nem izolálható CH_2 (**12**).



12

Stabilabb karbének is léteznek. Egy ilyennel sikerült szobahőmérsékleten is stabil, $B \equiv B$ hármas kötést tartalmazó anyagot (**13**) előállítani (2012-ben).



A hármas kötések világának egy teljesen más földrészére is ellátogathatunk pár sor erejéig. Ez azonban egy nagyon különleges vidék. A d-mezőbeli fématomok által létrehozott többszörös kötések földje. Reményeink szerint e lap hasábjain lesz még módja ezzel kapcsolatban hűledezni az Olvasónak; most csak egyetlen példát tekintünk, elbizonytalanításképpen.

Léteznek szén-arany kötést tartalmazó molekulák. Néhány ilyenre mutat példát a következő táblázat, benne az Au–C kötésfeszítési energia értékével (amit kvantumkémiaili módszerekkel számítottak ki).

	Cl–Au–C≡CH–	Cl–Au=CH ₂	Cl–Au≡C
$E_{\text{köt}}$ (kJ/mol)	481	336	317

Egyfelől láthatjuk, hogy az aranyatom 2, 3 vagy 4 kovalens kötést is kialakíthat (ami az elektronszerkezetét figyelembe véve legalábbis furcsa), másfelől pedig az a megdöbbentő tény olvasható ki az adatokból, hogy a kötésenergia annál kisebb, minél nagyobb a kötésrend. (A kötésrend tulajdonképpen azt jelenti, hogy hányszorosa a kötés.) A furcsa jelenségre még a kvantummechanika sem tud magyarázattal szolgálni, itt már a relativitáselméletet is segítségül kellene hívnunk.

A nitrogén- és acetilénmolekula megnyugtató világából, ahol még tudtuk mik azok a vonalak a betűk között, néhány perc alatt eljutottunk a kémia Szküllája és Kharüdisze közé. Reményeink szerint ez nem elrettenti, sokkal inkább arra ösztönzi az Olvasót, hogy még mélyebbre ássa magát a kémiai kötések sötét bugyraiban. Például az egyetemi tanulmányai során. Van még felfedeznivaló bőven!

Zárásképpen mégis evezzünk vissza a nyugodtabb vizekre, és oldjuk meg a bevezetőben ígért lappangó rejtélyt.

Íme két elég jól ismert állítás:

A nitrogén nagyon kevésbé reakcióképes anyag, mivel molekulájában hármas kötés található, amit nehéz felszakítani.

Az acetilén meglehetősen reakcióképes anyag, mivel molekulájában hármas kötés található, ami könnyen felszakad.

A hármas kötés jelenléte tehát egyszer a reakcióképtelenség, másszor a reakcióképesség okaként tűnik fel. Hogyan lehetséges ez?

Mindenekelőtt tisztázzuk, hogy a két anyag reakcióképességére vonatkozó állítások messzemenőig igazak. Mindenki tudja, hogy milyen nehéz reakcióba léptetni a nitrogént oxigénnel, miközben az acetilén égése közönséges körülmények között könnyedén végbemegy. A nitrogén és a hidrogén reakciója extrém körülményeket igényel még hatékony katalizátor jelenlétében is. Az acetilén hidrogénezését (szintén katalizátorral) akár szobahőmérséklet és légköri nyomás közelében is meg lehet valósítani. A nitrogént gyakorlatilag tetszőleges nyomásra lehet komprimálni, semmi izgalmas nem történik vele (leszámítva, hogy 1 millió atmoszféra körüli nyomáson atomrácsos módosulattá alakul – na jó, azért ez több is mint izgalmas); míg az acetilént nem nagyon érdemes összenyomni: 2 atm körüli nyomáson a gáz már nagyon könnyen felrobban (magától, nem kell hozzá levegő!).

Ahhoz, hogy megértsük a két anyag viselkedése közötti eltérést, vizsgáljunk meg néhány kötésienergia-értéket!

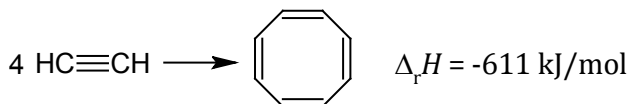
Kötésfelszakítási energiák (kJ/mol)
(a jelzett kötésre vonatkozóan)

CH ₃ –CH ₃ 368	CH ₂ =CH ₂ 682	CH≡CH 962
NH ₂ –NH ₂ 251	NH=NH 511	N≡N 946

Első ránézésre nincs itt semmi meglepő. A hármas kötés erőssége nagyon hasonló, ami még tovább nehezíti a magyarázatot.

Mivel is magyarázzák a szerveskémia-tankönyvek az acetilén reakcióképességét? Azzal, hogy a hármas kötés erős ugyan, de

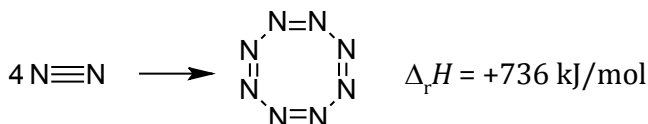
energetikailag mégis kedvezőbb a kétszeres, még inkább az egyszeres kötés kialakítása, hiszen egy hármas kötés kevesebb, mint háromszor olyan erős, mint egy egyszeres. Jól mutatja ezt a következő reakció energiafelszabadulása, amelyben az acetilén hármas kötése kettős és egyes kötéseké alakulnak:



Valóban: $3 \cdot 368 \text{ kJ/mol} > 962 \text{ kJ/mol}$, ill. $1,5 \cdot 682 \text{ kJ/mol} > 962 \text{ kJ/mol}$. Ezek szerint energetikailag „megéri” a hármas kötések kétszeresre vagy egyszeresre cserélni.

Ugyanez a helyzet, ha nem C–C, hanem C–H kötésre cserélünk. A $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ folyamat reakcióhője -311 kJ/mol .

De mi a helyzet a nitrogénnel? Itt is megéri a hármas kötet egyse- vagy kettesre cserélni? A következő példa teljesen hipotetikus, de a lényegét megmutatja. (Az alábbi N_8 képletű molekula nem létezik. A benne lévő N–N és N=N kötések kötésfeszítési energiáit durva közelítésként egyenlőnek vettük a táblázatban szereplő értékekkel. Emiatt a reakcióhő kiszámolt értéke is tájékoztató jellegű, csak nagyságrendileg helyes.)



Nem éri meg!

$3 \cdot 251 \text{ kJ/mol} < 946 \text{ kJ/mol}$, ill. $1,5 \cdot 511 \text{ kJ/mol} < 946 \text{ kJ/mol}$.

És az is várható, hogy nem éri meg az N–H kötésre történő csere sem: az $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$ folyamat reakcióhője $+95 \text{ kJ/mol}$.

A szénatomoknak tehát kedvező a hármas kötés lecserélése egyszeresre, a nitrogénatomoknak nem. Ha a nitrogénmolekulával kezdeni akarunk valamit kémiai reakcióban, *mindegyik* kötését fel kell szakítani. Így energetikai (termodinamikai) szempontból kedvező folyamatok játszódhatnak le, ezeknek azonban hatalmas lesz az aktiválási energiája.

Ez tehát a két molekula eltérő viselkedésének egyszerű magyarázata. Azért az egyszerű, mert a kémiai folyamatok végbemenetelét nem csak az energiaminimumra való törekvés határozza meg, más tényezők is szerepet játszanak. De azért így is közelebb jutottunk az igazsághoz.