



Konrad Seppelt

Kleine Moleküle, große Probleme

(Vortrag in der Sitzung der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
am 12. Februar 1998)

In: Berichte und Abhandlungen / Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften
(vormals Preußische Akademie der Wissenschaften) ; 6.1999, S. 41-46

Persistent Identifier: [urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-31754](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:b4-opus4-31754)

Die vorliegende Datei wird Ihnen von der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften unter einer Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (cc by-nc-sa 4.0) Licence zur Verfügung gestellt.



Konrad Seppelt

Kleine Moleküle, große Probleme

(Vortrag in der Sitzung der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse
am 12. Februar 1998)

In ihrer dominierenden Ausprägung ist Chemie immer noch präparative Chemie, d. h., diese Wissenschaft beschäftigt sich mit der Herstellung neuer Verbindungen oder bekannter Verbindungen auf neuem Wege. Zur Verfügung stehen etwas über 100 chemische Elemente. Da fast jedes Element mit jedem anderen kombinieren kann, ist die Menge der binären Verbindungen, d. h. Verbindungen bestehend aus zwei Atomen, gerade noch übersehbar. Die Zahl der Kombinationen steigt mit zunehmender Atomzahl schnell ins Unüberschaubare an. Diese Mannigfaltigkeit wird aber begrenzt durch die Tatsache, daß alle Materie unter nicht zu extremen Bedingungen immer aus Atomen aufgebaut ist. Die Mannigfaltigkeit der Chemie ist – mathematisch gesehen – abzählbar unendlich, aber begrenzt.

Die präparative Chemie hat heute einen solchen Entwicklungsstand erreicht, daß schon gelegentlich gesagt wird, daß jede Atomkombination, d. h. jede denkbare chemische Verbindung, herstellbar ist, wenn nur genügend „Mannjahre“ Forschung und sonstige finanzielle Ressourcen zur Verfügung stünden. Machbar ist somit fast alles, wünschenswert wäre sehr vieles. Wissenschaftlich oder technisch bedeutsam ist zwar immer noch viel, aber die Auswahl eines Projektes in der präparativen Chemie läßt bereits Qualität erkennen, oder eben nicht.

Es ist die Erfahrung aller synthetisch arbeitenden Chemiker, daß die oben erwähnte Mannigfaltigkeit immer noch Raum für Überraschungen läßt, obwohl heutzutage viele Vorhersagen mit den raffinierten Methoden der theoretischen Chemie, also völlig ohne Experimente, möglich sind. Diese Überraschungen, z. B. also Moleküle, deren Existenz oder Struktur man so gar nicht erwartet hat, reihen sich regelmäßig nach wenigen Jahren in die Normalität der schon bekannten Verbindungen ein, und die dahinterstehende Leistung der ersten Darstellung wird oft schnell vergessen.

Eine besondere Herausforderung bleiben Verbindungen mit einer kleinen Anzahl von Atomen: *Kleine Moleküle*. Wenn eine bestimmte Atomkombination aus 2, 3 oder 4 Atomen bis heute noch nicht nachgewiesen wurde, so hat das triftige Gründe:

Das Molekül ist wahrscheinlich instabil unter den Bedingungen, die standardmäßig für den präparativen Chemiker zugänglich sind. Der Weg zum Erfolg ist dann das Arbeiten unter extremen Bedingungen, sei es bei tiefen Temperaturen bis hin zur Matrix-Isolationstechnik, sei es in hochverdünntem Gaszustand, und vielfach unter rigorosem Ausschluß von Sauerstoff und Wasser.

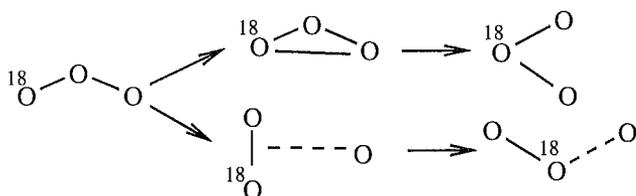
In folgendem soll an Beispielen gezeigt werden, wie die Grenzen unseres Wissensstandes über kleine Moleküle erweitert wurden.

Ozon

Ozon ist seit 1840 bekannt [1], und es dauerte einige Jahre, bis es als ein Allotrop des Sauerstoffs erkannt wurde. Seine Bedeutung hat es unter anderem durch sein natürliches Vorkommen in der oberen Atmosphäre, wobei in der modernen Zeit hinzukommt, daß die natürliche Ozonkonzentration eventuell als Folge des Eintragens von Spurengasen in die Atmosphäre durch menschliche Aktivitäten abnimmt [2]. Chemisch ist es bedeutsam wegen seiner Struktur und besonderen Reaktivität. Es ist seit 100 Jahren leicht im sogenannten Siemens-Ozonisator herstellbar. Was also kann es noch Neues geben?

Zahlreiche theoretische Berechnungen stimmen darin überein, daß Ozon in zwei Strukturen existieren sollte [3]: 1. im Grundzustand mit der bekannten gewinkelten Struktur (116.8°) und O-O Bindungslängen von 127.8 pm, 2. mit einer Struktur eines gleichseitigen Dreiecks mit O-O-Bindungslängen von 148 pm. Letzterer Zustand hat einen etwa 30 kcal/Mol höheren Energieinhalt, ist aber vom Grundzustand durch eine ca. 50 kcal/Mol hohe Barriere getrennt. Es gibt bislang keinerlei experimentelle Befunde, die auf die Existenz dieses Dreieck-Ozons hindeuten.

Kann man vielleicht einen indirekten Existenznachweis führen? Zu diesem Zweck entwickelten wir eine chemische Ozonsynthese gemäß der Gleichung $2\text{O}_2^+\text{SbF}_6^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{O}^+\text{SbF}_6^-$. Diese Reaktion ist praktisch quantitativ. Sie erlaubt die Herstellung von isotopenmarkiertem Ozon, wenn man von isotopenmarkierten Ausgangsstoffen $\text{O}_2^+\text{SbF}_6^-$ oder H_2O ausgeht. So gelang die Herstellung von $^{17}\text{O}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ und $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$, und die Isotomere $^{16}\text{O}-^{17}\text{O}-^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}-^{18}\text{O}-^{18}\text{O}$ und $^{18}\text{O}-^{17}\text{O}-^{17}\text{O}$ sind auch herstellbar. Mittels der ^{17}O -Kernresonanz und der IR-Matrixspektroskopie können wir zeigen, daß unter bestimmten Bedingungen z. B. $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ in $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$ umlagert. Am klarsten war dieser Befund bei der Bestrahlung von $^{18}\text{O}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$ in Argonmatrix bei 15K mit Licht $\lambda \geq 450\text{ nm}$ [4]. Für diese Umlagerung kommen zwei Mechanismen in Frage:



Wiewohl der zweite Weg, die Dissoziation in einem 'matrix cage' complex mit anschließender Rekombination, Berechnungen zufolge der weitaus wahrscheinlichere ist, kann die intermediäre Existenz des Dreiring-Ozons nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Diese Frage bleibt also offen und stellt eine ganz besondere Herausforderung an den präparativen Chemiker dar.



Das bei der Ozonsynthese verwendete Oxidationsmittel ist von besonderer Art: es ist oxidierter Sauerstoff. Seine Oxidationskraft ist sehr hoch einzustufen, aber noch wenig untersucht. Der Grund liegt in der mangelnden Löslichkeit. Wir haben nun mit wasserfreiem Fluorwasserstoff ein geeignetes, wenn auch schwer handhabbares Lösungsmittel gefunden. Im folgenden wird eine zweite Synthese beginnend mit O_2^+ präsentiert, nämlich die Oxidation von Chlor. Dieses führt zu einem violetten Produkt, dessen Natur erst durch die Einkristallstrukturanalyse geklärt werden konnte. Dazu muß gesagt werden, daß bestimmte Lösungen in wasserfreiem HF (magische Säuren) hochviskos sind, so daß es Kristallisationsprobleme gibt, die vielleicht am ehesten mit den Problemen der Proteinkristallisation vergleichbar sind. Die tiefe Farbe des Produktes ist aber der Leitfaden bei der Züchtung und Suche nach geeigneten Kristallen. In der Abb. 1 ist das Kation Cl_2O_2^+ dargestellt. Das Kation hat eine trapezförmige Atomanordnung.

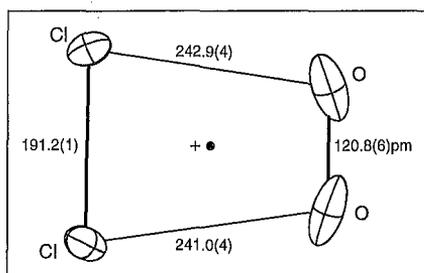
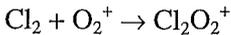


Abb. 1

Das Kation Cl_2O_2^+ , Kristallstrukturanalyse von $\text{Cl}_2\text{O}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$

Seine Entstehung ist denkbar einfach:



Es kann am ehesten als ein Cl_2^+ Radikalkation beschrieben werden, welches durch ein O_2 (Singulett) Molekül seitlich komplexiert ist. Dafür spricht der etwas verkürzte Cl-Cl Abstand von 191 pm gegenüber molekularem Chlor, sowie der nahezu unveränderte O-O Abstand im Vergleich mit freiem O_2 . Das Ion ist paramagnetisch mit einem ungepaarten Elektron pro Einheit, und es zeigt ein hochaufgelöstes Elektronenpaar-Resonanzspektrum mit einer Hyperfeinstruktur, die vom Kernspinmoment $3/2$ zweier äquivalenter Chloratome herrührt. Unklar bleibt bislang die Art der mit 242 pm sehr langen Cl...O-Bindung. Eine *ab initio* Rechnung ergab eine Bindungsenergie von 12.8 kcal/Mol zwischen den beiden Molekülteilen. Es wäre also eine schwache Bindung, aber auch nicht so schwach, daß eine reversible Abgabe von Sauerstoff möglich wäre. Für diese Annahme gibt es bislang keine Hinweise. Sie wird zur Zeit mit Hilfe der Isotopenmarkierung nachgeprüft.



Als letztes Beispiel soll die Darstellung einer niederwertigen Xenonverbindung dienen. Es mag paradox klingen, von einer niederwertigen Xenonverbindung zu sprechen, weil jegliche Oxidationsstufe eines Edelgases als eine hohe angesehen wird, da die Oxidation entsprechend schwierig ist und, historisch gesehen, erstmals 1962 überhaupt gelang [5]. Xenon kommt normalerweise in den Oxidationsstufen +2 (z. B. XeF_2), +4 (XeF_4), +6 (XeF_6) und +8 (XeO_4) vor. Als niedrig seien somit Oxidationsstufen unter +2 definiert. Es kann auf zwei historische Parallelen hingewiesen werden: Bei der ersten Darstellung einer Xenonverbindung gemäß der Reaktionsgleichung $\text{Xe} + \text{PtF}_6 \rightarrow \text{XePtF}_6$ wurde möglicherweise, und sei es auch nur intermediär, niederwertiges Xenon erhalten [5]. Allerdings konnte der ganze Sachverhalt bis heute nicht aufgeklärt werden. Überhaupt wurde obengenannte Reaktion vorgenommen, weil eine parallele Reaktion von O_2 und PtF_6 zu dem ersten Dioxygenylsalz $\text{O}_2^+ \text{PtF}_6^-$ geführt hat.

Es war schon beobachtet worden, daß XeF_2 in Form seines Kations XeF^+ durch zahlreiche Reduktionsmittel, aber überraschenderweise auch durch elementares Xenon selbst, zu einer grünen Lösung reduziert werden konnte, die nach dem Elektronenspin-Resonanzspektrum bei 5K möglicherweise das Kation Xe_2^+ enthält. Faszinierend war, daß diese Reaktion mit Xenon reversibel, d. h. abhängig vom Xenondruck, ist [6]. Wir haben nun zunächst zeigen können, daß diese grüne Verbindung nur in Gegenwart von HF auftritt, d. h., das Medium muß HF/SbF_5 sein. Dieses Lösungsmittelgemisch wird allgemein als die stärkste denkbare Säure

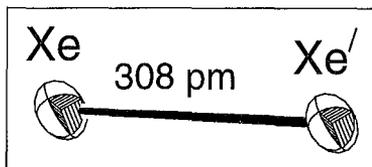


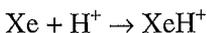
Abb. 2

Das Kation Xe_2^+ , Kristallstrukturanalyse von $\text{Xe}_2^+\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$

betrachtet und wird auch oft als eine der „magischen Säuren“ bezeichnet. Bei der reversiblen Redoxreaktion müssen also Protonen eine Rolle spielen. Nachdem dies klar war, d. h., nachdem die Reaktion verlässlich reproduzierbar wurde, bedurfte es nur noch der geschickten Kristallisation. Leitfaden war wieder, daß grüne Kristalle neben farblosen oder gelben Kristallen in den hochviskosen Lösungen oder Kristallkonglomeraten gut beobachtet werden können [7].

Die Kristallstrukturanalyse zeigte in der Tat die Existenz des Xe_2^+ Kation, wobei das Anion tetrameres $\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$ ist. Damit konnte erstmals eine Xenon-Xenon Bindung nachgewiesen werden, die sich allerdings mit 308 pm als recht lang (und schwach) herausstellt. Nun ist es aber ein leichtes, solche Edelgaskationen in Massenspektrometern zu erzeugen und nachzuweisen. Dabei beobachtet man, daß Xe_2^+ , verglichen mit Kr_2^+ , Ar_2^+ und Ne_2^+ erwartungsgemäß die schwächste Bindung hat [8]. Wenn dennoch Xe_2^+ nicht nur das erste Di-Edelgaskation ist, welches als Salz in Substanz isoliert wurde, es möglicherweise sogar für lange oder immer das einzige bleiben wird, so liegt dies an den berechenbaren hohen Elektronen- und Fluoridionenaffinitäten der anderen Di-Edelgaskationen.

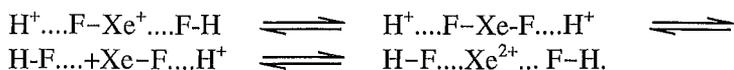
Es verbleibt noch die Frage nach der Protonenkatalyse dieser reversiblen Redoxreaktion mit elementarem Xenon. Nur auf den ersten Blick naheliegend wäre eine Protonierungsreaktion des Xenon als erstem Schritt der Reaktion.



Die bekannte Protonenaffinität des Xenon ist außerordentlich gering [9]. Schließlich kann man sogar vermuten, daß ein protoniertes Xenon ein schlechteres Reduktionsmittel sein sollte als freies Xenon.

Wir nehmen daher an, daß nicht die Reduktionskraft des Reduktionsmittels durch Protonierung gesteigert wird, sondern vielmehr die Oxidationskraft des Oxidationsmittels. XeF_2 liegt bei Anwesenheit von SbF_5 als $\text{XeF}^+ \text{SbF}_6^-$ bzw. $\text{XeF}^+ \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ vor. Dies ist kristallographisch belegt [10]. In HF-Lösung beobachtet man den vollständigen Austausch der xenon gebundenen Fluoratome mit dem Lösungsmittel, während die Fluoratome der Anionen nicht austauschen, wie mit der

¹⁹Fuorkernresonanz gezeigt werden kann. Daraus folgt ein Solvatisierungs- oder Protonierungsgleichgewicht der Art



Plausibel wird dieses Gleichgewicht, weil die Isolierung und Kristallstrukturanalyse einer einfach solvatisierten Verbindung aus der Reaktionsmischung in Form von $\text{F}-\text{Xe}^+ \dots \text{F}-\text{H} \dots \text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ gelang. Ein protoniertes XeF_2 , oder je nach Betrachtungsweise, ein solvatisiertes Xe^{2+} ist also das extreme Oxidationsmittel, welches elementares Xenon reversibel zu oxidieren vermag.

Literatur

- [1] C. F. Schönbein, *Pogg. Am.* 1840, 50, 616; M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* 1974, 249, 810.
- [2] M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* 1974, 249, 810; P. J. Crutzen, M. J. Molina, F. S. Rowland, Nobelpreis 1995.
- [3] S. S. Xantheas, G. J. Atakity, S. T. Ellert, K. J. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 8054.
- [4] A. Dimitrov, K. Seppelt, D. Scheffler, H. Willner, *J. Amer. Chem. Soc.* 1998 120, 8711.
- [5] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 218.
- [6] C. Stein, I. R. Norris, A. J. Downs, A. R. Minihan, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1978, 502; L. Stein, W. W. Henderson, *J. Amer. Chem. Soc.* 1980, 102, 2856.
- [7] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 1997, 109, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 273.
- [8] R. I. Hall, Y. Lu, Y. Morioka, T. Matsui, T. Tanaka, H. Yoshii, T. Hayaishi, K. Ito, *J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys.* 1995, 28, 2435; Y. Lu, Y. Noriaky, T. Matsui, T. Tanaka, H. Yoshii, R. I. Hall, T. Hayaishi, K. Ito, *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 1553
- [9] R. Walder, J. L. Franklin, *Int. J. Mass. Ion Phys.* 1980, 36, 85.
- [10] V. M. McRae, R. D. Peacock, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 62.