

Die Renaissance der Edelgaschemie

Karl O. Christe*

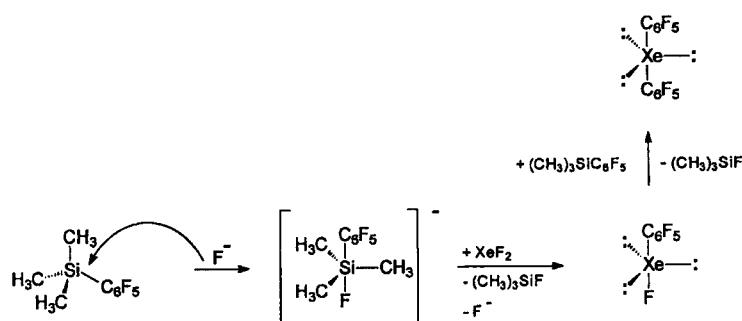
Obwohl stabile Edelgasverbindungen mindestens seit 1902 vorausgesagt worden waren, ließen erfolglose Syntheseversuche die weit verbreitete Ansicht entstehen, dass sich Edelgase chemisch nicht nur edel, sondern völlig inert verhalten.^[1] Diese Einschätzung wurde dogmaartig in fast allen Lehrbüchern vertreten und entmutigte über eine lange Zeit Forscher auf diesem Gebiet zu arbeiten. Dies änderte sich erst 1962, als Bartlett in Kanada^[2] die erste stabile Edelgasverbindung, XePtF₆, entdeckte. Diese Entdeckung löste weltweit eine Lawine der Begeisterung los – sehr bald wurden viele neue Xe-, Rn- sowie Kr-Verbindungen hergestellt und charakterisiert. Rund dreißig Jahre später, nachdem viele Arbeiten zu Edelgasen erschienen waren, gab es kaum noch neue Resultate, und für die meisten Chemiker galt die Edelgaschemie als abgeschlossenes Kapitel. Dass sie aber nach wie vor voller Überraschungen steckt, zeigte jüngst eine Welle Aufsehen erregender Ergebnisse, die möglicherweise eine Renaissance dieses Forschungsgebiets einläutet.

Die gegenwärtigen Entwicklungen lassen sich in vier Kategorien einteilen, die in den folgenden Abschnitten dargestellt werden, wobei exemplarisch kürzlich publizierte oder derzeit laufende Forschungsaktivitäten vorgestellt werden:

- 1) Aufbau von entweder neuartigen Xe^{II}-Heteroatom- oder bekannten Xe-Heteroatom-Verknüpfungen unter Beteiligung höherer Oxidationsstufen des Xenons
- 2) Eignung des XeF₂ als Ligand für zahlreiche nackte Metallionen
- 3) Eignung des Xenons als Komplexligand
- 4) Beobachtung der ersten Ar-Verbindung im Grundzustand mit kovalenten Ar-Heteroatom-Bindungen

Aufbau neuartiger Xe^{II}-Heteroatom-Verknüpfungen

Zwei von einander unabhängige Arbeitskreise beschrieben die ersten Beispiele für eine C-Xe-C-Einheit: An der Universität Duisburg synthetisierten Frohn et al. zunächst C₆F₅XeF durch Metathese von C₆F₅Xe⁺-Salzen und [N(CH₃)₄]F und setzten es mit Cd(C₆F₅)₂ und (CH₃)₃SiCN zu C₆F₅XeC₆F₅ bzw. C₆F₅XeCN um.^[3] Naumann et al. von der Kölner Universität stellten C₆F₅XeC₆F₅ und C₆F₅XeF auf einem anderen Weg aus XeF₂ und (CH₃)₃SiC₆F₅ her.^[4] Frohn und Schroer beschrieben unlängst C₆F₅XeCl und



Schema 1. Synthese von C₆F₅XeC₆F₅ und C₆F₅XeF nach Lit. [4].

[C₆F₅XeClXeC₆F₅]⁺ (siehe Abbildung 1), zwei andere interessante neue Stoffe, die beide Xe-C- und Xe-Cl-Bindungen enthalten.^[5] Analog zu XeF₂ weisen diese Strukturen auch bemerkenswerte semiionische Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen auf,^[6–8] welche nur halb so stark sind wie die schon länger bekannten vorherrschenden kovalenten Xe-C- und Xe-Cl-Bindungen in den Kationen [XeC₆F₅]^{+[9, 10]} bzw. [XeCl]^{+[5]}. Obwohl bereits 1979 eine Synthese für CF₃XeCF₃ vorgeschlagen wurde,^[11] sind alle bisherigen Versuche gescheitert.^[4]

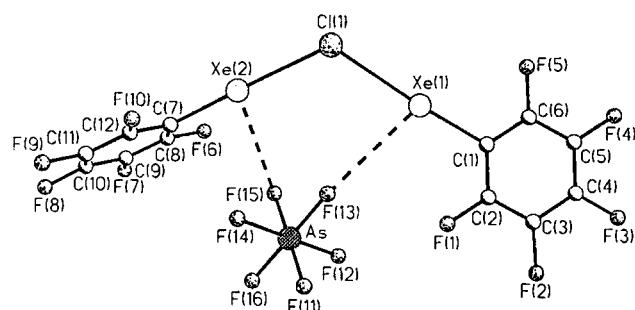


Abbildung 1. Struktur von [C₆F₅XeClXeC₆F₅][AsF₆] · CH₂Cl₂ im Kristall nach Lit. [5].

Ein zweites Beispiel für eine neuartige Einbindung von Xe^{II} ist die Xe-O-Xe-Brücke im Kation [FXeOXeFXeF]⁺, welches von Gerken und Schrobilgen an der McMaster University^[12] im Rahmen einer gemeinschaftlich mit unserem Institut durchgeführten Studie über das Reaktionssystem XeF₄/H₂O entdeckt wurde.^[13]

Ebenfalls neu sind Verbindungen mit Xe^{IV}-C-Verknüpfungen. Den Arbeitsgruppen von Frohn und Zemva gelang durch Reaktion von XeF₄ mit C₅F₅BF₂ die Herstellung und Charakterisierung des Kations [C₆F₅XeF₂]^{+[14]} welches auch von Schrobilgens Arbeitsgruppe im Reaktionssystem XeF₆/C₅F₅BF₂ identifiziert wurde.^[15] Maggiarosa und Naumann entdeckten einen alternativen Syntheseweg zu Xe^{IV}-C-Bindungen: Durch Umsetzung von XeF₄ mit CN⁻ stellten das interessante XeF₄CN⁻ her.^[16] Dieses Anion ist erwähnenswert, da es nach XeF₅⁻^[17] und IF₅²⁻^[18] erst die dritte pentagonal-planare Spezies vom AX₅-Typ darstellt. Belege für Xe^{VI}-C-Bindungen fehlen bisher. Dies ist nicht verwun-

[*] Prof. K. O. Christe
Air Force Research Laboratory
Edwards AFB, CA 93524 (USA)
Fax: (+1) 661-275-5471
E-mail: karl.christe@edwards.af.mil
und
Loker Research Institute
University of Southern California
Los Angeles, CA 90089-1661 (USA)
Fax: (+1) 213-740-6679
E-mail: kchrists@usc.edu

derlich, da die Vereinbarkeit des stark oxidierenden xenonhaltigen Fragments mit einem als „Brennstoff“ fungierenden Molekülbestandteil bei zunehmender Oxidationsstufe und höherem Fluorgehalt immer schwieriger wird. Zwei Erfolg versprechende Ansätze, um diese Schwierigkeiten zu umgehen, basieren entweder auf der Synthese von Anionen anstelle von Kationen, denn Anionen sind bei gegebener Oxidationsstufe schwächere Oxidationsmittel als die entsprechenden Kationen, oder auf paarweisem Ersatz von Fluorliganden durch jeweils ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom. Letzteres konnte in eleganter Weise von Schrobilgen und seiner Arbeitsgruppe gezeigt werden, die die ersten Beispiele, $O_3XeNCCH_3$, $F_4OXeNCCH_3$ und $O_4XeNCCH_3$, von Verbindungen mit der spektakulären Xe^{VI-N} - bzw. Xe^{VIII-N} -Bindung synthetisierten.^[19]

Nicht nur die Herstellung und Beschreibung von Verbindungen, die bis dahin unbekannte Bindungsmöglichkeiten des Xenons enthalten, sondern auch die Kristallstrukturanalyse brachte beeindruckende Fortschritte bei der Charakterisierung mancher schon länger bekannter, aber nur unzulänglich beschriebener Edelgasverbindungen. Dazu gehören KrF^+ , $Kr_2F_3^+$, $XeNHTeF_5^+$, O_2XeF^+ , $F(XeO_2F)_2^+$ und die $RCNxeF^+$ -Salze, die von Schrobilgen et al. beschrieben wurden,^[20] sowie eine Verbindung mit Xe_2^+ (Abbildung 2, Seppelt/FU-Berlin),^[21] welche eine Möglichkeit eröffnete, experimentell die Länge der einzigen bekannten Edelgas-Edelgas-Bindung zu bestimmen. Diese Studien liefern essenzielle Strukturinformationen, die sehr zu unserem Verständnis der Natur dieser Stoffe beitragen.

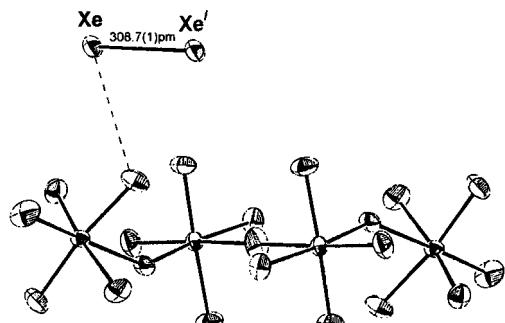
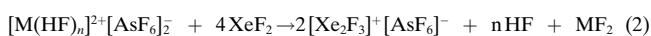


Abbildung 2. Struktur von Xe_2^+ im Kristall nach Lit. [21].

XeF₂ als Ligand für nackte Metallionen

Das zweite Interessengebiet beruht auf einer Entdeckung in Bartletts Arbeitskreis, dass XeF_2 als fluorverbrückter Ligand für Ag^I dienen kann.^[22] Diese Entdeckung wurde in Zemvas Arbeitskreis am Jozef-Stefan-Institut in Ljubljana (Slowenien) auch für zahlreiche andere nackte Metallionen gemacht.^[23] Angelpunkt ist die Reaktion von Metall-Hexafluoroarsenaten mit XeF_2 in wasserfreiem HF: Liegt die Basizität des XeF_2 zwischen derjenigen des HF und des zugrundegelegten Metallfluorids, kann XeF_2 das HF in der Solvatationssphäre des Metallkations ersetzen [Gl. (1)], ohne das Metall selbst unter Bildung von $Xe_2F_3^+$ -Salzen zu verdrängen [Gl. (2)]. Auf diese Weise



wurden Salze des Typs $[M(XeF_2)_m][AsF_6]_n$ isoliert ($M = Ag^I$, Pb^{II} , Mg , Ca , Sr , Ba oder Lanthanoid(III); $m = 2-6$); aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Solvatation der anderen Spezies durch HF in Gleichung (1) und (2) weggelassen. Ein sehr interessantes Merkmal dieser Salze ist die Koordination der Metallionen: In den bisher bestimmten Kristallstrukturen sind sie sowohl mit Fluoroliganden des XeF_2 als auch des Hexafluoroarsenates koordiniert und zeichnen sich durch hohe Koordinationszahlen aus – typischerweise 8 oder 9 in der Anordnung eines raumzentrierten quadratischen Antiprismas bzw. eines trigonalen Prismas. Eine systematische Untersuchung dieser Addukt-Typen könnte eine Fülle von Information über die Auswirkung hoher Koordinationszahlen liefern.

Xenon als Komplexligand

Zum dritten ist die Entdeckung der Arbeitsgruppe Seppelt von Bedeutung, wonach sich mehr als ein Xe-Atom an ein metallisches Zentrum knüpfen und überraschend stabile Au-Xe-Bindungen bilden kann. Obgleich man schwache kovalente Bindungen einzelner Edelgasatome an ein zentrales Metall, z.B. Cu und Ag in Monohalogeniden oder Mn, Fe, Cr, Mo und W in Pentacarbonylen, kannte, enthält $AuXe_4^{2+}$ vier (!) relativ stark an ein einzelnes Au^{2+} -Zentrum gebundene Xe-Liganden in quadratisch-planarer Anordnung mit einer Xe-Au-Bindungslänge von ungefähr 274 pm.^[24] Dieses Ergebnis ist nicht nur das erste Beispiel für mehrere Xe-Liganden an einem Metallzentrum, sondern lässt auch erstmals die Stärke der Metall-Xe-Bindung erkennen. Im Hinblick auf die allgemein schwachen Donoreigenschaften der Edelgase bleibt abzuwarten, ob dieser Koordinationstyp auf andere Übergangsmetalle übertragen werden kann.

Die erste Ar-Verbindung im Grundzustand mit kovalenten Ar-Heteroatom-Bindungen

Zuletzt sei auf die Aktivitäten von Räsänen und seinen Mitarbeitern an der Universität Helsinki eingegangen. Mit Tieftemperatur-Matrixisolations-spektroskopischen Untersuchungen zeigten sie nicht nur die Existenz zahlreicher neuartiger Xe- oder Kr-Heteroatom-Bindungen wie XeH , XeI , $XeBr$, XeS , KrH , KrC oder $KrCl$,^[25] sondern erbrachten den sehr wichtigen experimentellen Beweis für die ersten überwiegend kovalenten Ar-Heteroatom-Bindungen im Grundzustand, nämlich ArH und ArF im neutralen Molekül HArF.^[26] Bindungen zwischen Argon und Heteroatomen vom schwachen van-der-Waals-Typ oder im angeregten Zustand hatte man zwar schon länger bekannt, aber noch nicht in schwingungsstabilen Form bei neutralen Ar-Verbindungen im Grundzustand. HArF ist nur bei sehr niedrigen Temperaturen in einer Matrix stabil, und die Energiebarriere der mit 135 kcal mol⁻¹ exotherm einhergehenden intramolekularen HF-Abspaltung liegt nur bei 8 kcal mol⁻¹. Wie Frenking kürzlich in einem Kommentar betonte,^[27] sind Edelgashydrogenfluoride nur kinetisch stabil; ihre Beständigkeit hängt von der in reiner Form in kondensierter Phase oft recht niedrigen Energieschwelle gegenüber der Zersetzung ab. Daher unterscheidet sich HArF völlig von den meisten bekannten Xe-, Kr- und Rn-Verbindungen. Darüber hinaus sollte man

bedenken, dass es keine scharfe Trennlinie zwischen chemischer Bindung, Charge-Transfer-Komplexen^[28] und van-der-Waals-Addukten gibt. Im HArF beispielsweise hat die Bindung zwischen H und Ar stark kovalente Anteile, wohingegen diejenige zwischen Ar und F hochgradig ionisch aufgebaut ist. Der Mensch neigt eben dazu, in einem hauptsächlich aus verschiedenen Grautönen bestehenden Universum lediglich zwischen schwarz und weiß zu unterscheiden.

Ob wir wohl nach Räsänens Pionierarbeit demnächst die Synthese begrenzt stabiler ArH^+ -, XeH^+ - oder ArF^+ -Salze als Feststoffe in reiner Form erwarten dürfen? Gemäß Abschätzungen mit Born-Haber-Kreisprozessen ist festes ArH^+F^- um ca. 130 kcal mol⁻¹ endothermer als Ar/HF. Stabilisiert man das Anion mit der sehr starken Lewis-Säure SbF_5 als SbF_6^- , ließe sich dieser Betrag auf etwa 70 kcal mol⁻¹ verringern. Demnach bräuchte man eine Lewis-Säure, deren F^- -Affinität um mindestens 70 kcal mol⁻¹ größer ist als diejenige des SbF_5^- , damit die Zerfallsreaktion thermisch neutral bliebe. Damit kann jedoch selbst die modernste Lewis-Säuren-Chemie nicht dienen.^[29] Das entsprechende Salz mit XeH^+ wäre da schon attraktiver, doch frühere Versuche in unserem Laboratorium zur Protonierung von Xenon in HF/ SbF_5 -Lösung bei -78°C waren fehlgeschlagen,^[30] was darauf hinweist, dass auch hier eine stärkere Lewis-Säure als SbF_5^- erforderlich ist. Dennoch scheint die Synthese größerer Mengen der einigermaßen stabilen Salze vom Typ ArF^+XF^- Erfolg versprechend zu sein, wie man theoretischen Voraussagen entnehmen kann.^[31] Unsere näherungsweise Berechnung über einen Born-Haber-Kreisprozess ergab, dass $\text{ArF}^+\text{SbF}_6^-$ relativ zu Ar, F_2 und SbF_5^- nur um 25 kcal mol⁻¹ instabiler ist, und man kann sich Lewis-Säuren mit genügend hoher F^- -Affinität vorstellen, um ein – innerhalb gewisser Grenzen beständiges – ArF^+ -Salz zu erhalten. Trotzdem wird auch mit einer Lewis-Säure stärker als SbF_5^- die Synthese eine große Herausforderung bedeuten, denn das Stammolekül ArF_2 ist schwingungslabil. Deswegen wird jede Synthese von ArF^+ -Salzen Methoden erfordern, die – analog zu den Synthesemethoden von Kationen aus nicht-existenten Stammolekülen wie NF_4^+ ^[32, 33] – auf dem Einsatz von elementarem Fluor in Kombination mit geeigneten Aktivierungsenergie-Quellen beruhen.

Dieser Beitrag zeigt, dass trotz der relativ kleinen Zahl der an dieser Forschung beteiligten Laboratorien in neuerer Zeit bahnbrechende Ergebnisse in der Edelgaschemie erzielt wurden, was auf eine Renaissance dieses Forschungsbereichs deutet. Über die hier besprochene Thematik hinaus ist die Synthese von Verbindungen wie XeF_7^+ , XeF_8 , XeOF_5^+ , XeOF_6 oder KrF_4 vorstellbar. Weitere Experimente zur Untersuchung dieser Zielmoleküle sind sicher lohnenswert, auch die heutigen Computermethoden sollten für solche Untersuchungen verwendet werden.

- [1] Übersicht zur Entdeckung von Edelgasverbindungen: P. Laszlo, G. J. Schrobilgen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 479.
- [2] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- [3] H. J. Frohn, M. Theissen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4591; H. J. Frohn, M. Theissen, *16th Int. Symp. Fluorine Chem.* (Durham), **2000**, 2P-20; H. J. Frohn, *Int. Chem. Congr. Pacific Basin Soc.* (Honolulu), **2000**, paper 1176.
- [4] N. Maggiarosa, D. Naumann, W. Tyrra, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4588.
- [5] H. J. Frohn, T. Schroer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2554.
- [6] G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *10*, 446.
- [7] R. J. Hach, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4321.
- [8] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 112.
- [9] D. Naumann, W. Tyrra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 47.
- [10] H. J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 625.
- [11] L. J. Turbini, R. E. Aikman, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5833.
- [12] M. Gerken, Dissertation, McMaster University, Hamilton **2000**.
- [13] K. Christe, B. Hoge, J. Sheehy, J. Boatz, X. Zhang, W. Wilson, G. Schrobilgen, M. Gerken, *12th Eur. Symp. Fluorine Chem.* (Berlin), **1998**, B36; M. Gerken, G. J. Schrobilgen, K. O. Christe, B. Hoge, *82nd Can. Soc. Chem. Conf.* (Toronto), **1999** paper 316.
- [14] H. J. Frohn, N. LeBlond, K. Lutar, B. Zemva, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 391.
- [15] G. J. Schrobilgen, persönliche Mitteilung.
- [16] N. Maggiarosa, Dissertation, Universität Köln, **1999**.
- [17] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351.
- [18] K. O. Christe, W. W. Wilson, G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Boatz, R. Z. Gnann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4711.
- [19] M. Gerken, G. J. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 335.
- [20] G. J. Schrobilgen, B. A. Fir, M. Gerken, K. Koppe, J. F. Lehmann, B. E. Pointner, P. A. Mercier, *Int. Chem. Congr. Pacific Basin Soc.* (Honolulu), **2000**, paper 1640.
- [21] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 273.
- [22] R. Hagiwara, F. Hollander, C. Maines, N. Bartlett, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 855.
- [23] M. Tramsek, P. Benkic, B. Zemva, *Int. Chem. Congr. Pacific Basin Soc.* (Honolulu), **2000**, paper 1170; B. Zemva, M. Tramsek, Z. Mazej, P. Benkic, K. Lutar, E. Lork, R. Mews, *16th Int. Symp. Fluorine Chem.* (Durham), **2000**, C26.
- [24] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117.
- [25] M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 729.
- [26] L. Khriachtchey, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Nature* **2000**, *406*, 874.
- [27] G. Frenking, *Nature* **2000**, *406*, 836.
- [28] M. W. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6289.
- [29] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151.
- [30] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2230.
- [31] G. Frenking, W. Koch, C. A. Deakyne, J. F. Liebman, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 31.
- [32] K. O. Christe, W. W. Wilson, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 39.
- [33] I. V. Nikitin, V. Ya. Rosolovskii, *Usp. Khim.* **1985**, *54*, 722.