

Neues vom Sauerstoff

Detlef Schröder*

Begünstigt durch neuartige quantenchemische Verfahren und insbesondere die Vervielfachung der Rechnerleistung gelangten theoretische Chemiker in den letzten Jahren zu einer Reihe provokativer Fragen an die Experimentatoren auf dem Gebiet der Chemie des Sauerstoffs:

„Gibt es eine Barriere für den unimolekularen Zerfall von Cyclotetrasauerstoff (O_4)?“^[1]

„Ist Wasseroxid herstellbar?“^[2]

„Wie lang kann eine Sauerstoffkette sein?“^[3]

Einige dieser Fragen zu neutralen H_mO_n -Verbindungen ($m=0-2$, $n=2-4$) konnten mittlerweile mithilfe der Neutralisations-Reionisations(NR)-Massenspektrometrie beantwortet werden.^[4, 5] Die NR-Methode beginnt mit der Erzeugung der entsprechenden Ionen, die nach Beschleunigung auf kinetische Energien im keV-Bereich massengefiltert und anschließend in einem Hochenergiestoß neutralisiert werden, wobei ein vertikaler Elektronentransfer (ET) stattfindet. Nach Entfernung aller Ionen werden die verbliebenen Neutralteilchen in einem zweiten keV-Stoß reionisiert und massenselektiv nachgewiesen (Abbildung 1). Typischerweise kann die NR-Technik transiente Neutralteilchen mit Lebenszeiten im Mikrosekundenbereich erfassen. Dieses Zeitfenster erscheint sehr kurz, ist für kleine Moleküle wie H_mO_n aber fast schon eine Ewigkeit, da der gesamte rovibronische und ggf. auch elektronische Zustandsraum in dieser Zeit abgedeckt werden kann.^[6]

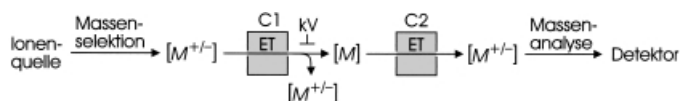
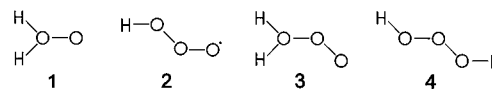


Abbildung 1. Schematische Darstellung eines NR-Experiments.^[4, 5] Ein massengefiltertes anionisches oder kationisches Projektil $M^{+/-}$ wird in einem ersten Hochenergiestoß durch vertikalen ET in der Stoßzelle C1 neutralisiert. Anschließend werden alle geladenen Teilchen durch eine Spannung im kV-Bereich ausgeblendet und der verbleibende Strahl von Neutralteilchen in einer zweiten Stoßzelle C2 reionisiert. Die entstandenen Ionen können dann mit konventionellen massenspektrometrischen Methoden nachgewiesen werden.

[*] Dr. D. Schröder
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: df@www.chem.tu-berlin.de

Nach dem Nachweis von Wasseroxid **1** mit der NR-Technik^[7] hat der Arbeitskreis Cacace an der Universität Rom systematische Studien zur Sauerstoffchemie aufgenommen, in denen es gelang, eine Reihe langlebiger H_mO_n -Spezies in der Gasphase nachzuweisen.^[8-10] Begleitende Arbeiten der Gruppe Speranza von der gleichen Fakultät



lieferten zusätzlich wichtige energetische Informationen über die Moleküle **2–4**.^[11, 12] Beispielsweise ist das HO_3^{\cdot} -Radikal **2** mehrfach als wichtiges Intermediat in atmosphärischen Prozessen vorgeschlagen worden, doch stand ein experimenteller Nachweis seiner Existenz noch aus. Insbesondere blieb unklar, ob die Reaktion von atomarem Wasserstoff mit Ozon zu einem langlebigen HO_3^{\cdot} -Radikal führen kann oder ob spontaner Zerfall in O_2 und HO^{\cdot} erfolgt. Anhand der NR-Spektren des durch Protonierung von Ozon erzeugten HO_3^+ -Kations gelang es Cacace et al., die Existenz des neutralen HO_3^{\cdot} -Radikals im μs -Bereich eindeutig nachzuweisen.^[9] Der Befund betont die Notwendigkeit, dieses Teilchen bei der Modellierung der atmosphärischen Chemie des Ozons zu berücksichtigen.

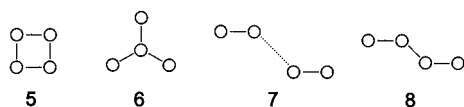
Der aktuelle Anlass für diesen Beitrag ist die kürzlich gemachte Beobachtung eines langlebigen O_4 -Moleküls durch die Gruppe Cacace.^[13] Das Interesse an weiteren Sauerstoffmodifikationen neben O_2 und O_3 speist sich aus zwei unterschiedlichen Quellen. Zum einen wurde vorgeschlagen, dass die Bildung einer intermediären O_4 -Spezies in der Reaktion (1) die Ozonkonzentration in der Stratosphäre beein-



flussen könnte.^[14] Zum anderen sind kleine Oligomere des Sauerstoffs O_n ($n=4, 6, 8, 12$) potentiell attraktive Kandidaten für Materialien mit hoher Energiedichte (high-energy density materials; HEDM), die in Hochleistungstreibstoffen oder Sprengmitteln Verwendung finden könnten. Beispielsweise sagen quantenchemische Rechnungen vorher, dass das dem Cyclooctaschwefel S_8 analoge O_8 -Molekül ein potentielles HEDM ist, dessen Zerfall in vier Disauerstoffmoleküle etwa 95 kcal mol^{-1} freisetzt.^[15] Weniger eindeutig sind die

bisherigen theoretischen Ergebnisse zum Tetrasauerstoff, doch sind Schwierigkeiten bei diesem Molekül nicht unerwartet, da extreme Ansprüche an die Beschreibung der Elektronenkorrelation gestellt werden und zudem noch Symmetriebrüche, Mehrdeterminantenverhalten sowie in Hinblick auf die kinetische Stabilität nicht vernachlässigbare Effekte der Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden müssen. Nach neuestem Stand ist der Singulettzustand von Cyclotetrasauerstoff durch eine Barriere von etwa 6 kcal mol^{-1} gegenüber dem stark exothermen Zerfall in zwei O_2 -Moleküle kinetisch stabilisiert.^[16]

Die jüngsten NR-Experimente belegen nun eindeutig, dass neutrales O_4 als transiente Spezies im Mikrosekundenbereich existiert.^[13] Dafür wurden durch chemische Ionisation (CI) von O_2 zunächst $\text{O}_4^{+ \cdot}$ -Radikalkationen erzeugt^[17] und nach Massenselektion einer NR-Sequenz unterworfen. Für alle der untersuchten Isotopenkombinationen konnte die Existenz langlebiger Neutralteilchen erstmals und eindeutig nachgewiesen werden. Überraschenderweise sind die experimentellen Befunde allerdings mit keiner der bisher theoretisch untersuchten O_4 -Spezies in Übereinstimmung zu bringen. So schließen Markierungsstudien die cyclische Struktur **5** des



neutralen O_4 nahezu aus, da im NR-Spektrum von $^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}_2^{+ \cdot}$ (erzeugt durch CI einer $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ -Mischung) wohl die Fragmente $^{16}\text{O}_2^{+ \cdot}$ und $^{18}\text{O}_2^{+ \cdot}$, aber kaum das gemischte $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{+ \cdot}$ beobachtet wird, während ein Cyclus ein Verhältnis $^{16}\text{O}_2^{+ \cdot}:^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{+ \cdot}:^{18}\text{O}_2^{+ \cdot}$ von etwa 1:2:1 impliziert. Ebenso können die experimentellen Befunde nicht mit der trigonalen Struktur des Ozonoxids **6** erklärt werden. Andererseits ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, dass ein einfacher Van-der-Waals-Komplex **7** die im NR-Experiment ablaufende Sequenz von Hochenergiestößen überleben kann, da der neutrale Komplex $[\text{O}_2 \cdot \text{O}_2]$ eine Bindungsenergie von weniger als 1 kcal mol^{-1} aufweist.^[18] Zwar könnten die experimentellen Befunde durch eine acyclische, kovalent gebundene Struktur von O_4 erklärt werden, doch liefern die vorhergehenden theoretischen Arbeiten keine Hinweise auf die Existenz solcher Isomere. Das führt zur perplexen Situation, dass die NR-Studie die Existenz von neutralem O_4 eindeutig nachweist, während dessen mögliche Struktur um so unklarer wird.^[19] Cacace et al.^[13] schlagen die Bildung eines kovalenten Dimers, formal $[\text{O}_2^* \cdot \text{O}_2]$ **8**, aus angeregten Zuständen von Disauerstoff vor, die wiederum bei einer Reihe atmosphärischer Prozesse eine Rolle spielen.^[20]

Die derzeitigen Spekulationen über neue Modifikationen des Sauerstoffs mehr als 200 Jahre nach der „Entdeckung“ des Elements^[21] sind nicht auf die besonderen Bedingungen der Gasphasenchemie beschränkt. So hat in einem ganz anderen Zusammenhang eine Gruppe italienischer Physiker Hinweise

auf die Existenz von molekularem O_4 in der ϵ -Phase von festem Disauerstoff erhalten.^[22] Eine Gruppe vom Lawrence Livermore National Laboratory (USA) hat zudem kürzlich die Bildung von metallischem Sauerstoff bei extrem hohen Drücken von bis zu 2 Mbar vorgeschlagen.^[23, 24]

Ungeachtet dieser neuen Ergebnisse ist eine präparative Herstellung von O_4 nicht absehbar, sodass es erneut theoretischer Unterstützung bedarf, um hinreichend langlebige O_4 -Moleküle zu finden, die die Abfolge von Hochenergiestößen in NR-Experimenten überleben könnten. Anders gesagt: Der mit den eingangs gestellten Fragen ausgespielte Ball geht im Rückpass vom Experiment wieder an die Theorie. Es bleibt abzuwarten, ob die nächste Runde verbesserte Kenntnisse über neue Modifikationen des Sauerstoffs bringt.^[25]

- [1] Im Original: „Is there a transition state for the unimolecular dissociation of cyclotetraoxygen (O_4)?“, E. T. Seidl, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 1176.
- [2] Im Original: „Can oxywater be made?“, H. H. Huang, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6076.
- [3] Im Original: „How long can you make an oxygen chain?“, D. J. McKay, J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1003.
- [4] F. W. McLafferty, *Science* **1990**, 247, 925.
- [5] C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 91.
- [6] D. Schröder, C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2550.
- [7] D. Schröder, C. A. Schalley, N. Goldberg, J. Hrušák, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1235.
- [8] F. Cacace, G. de Petris, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 194, 1.
- [9] F. Cacace, G. de Petris, F. Pepi, A. Troiani, *Science* **1999**, 285, 81.
- [10] F. Cacace, G. de Petris, F. Pepi, A. Troiani *Angew. Chem.* **2000**, 112, 375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 367.
- [11] M. Speranza, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6140.
- [12] M. Speranza, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7535.
- [13] F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4062.
- [14] A. J. A. Aquino, P. R. Taylor, S. P. Walch, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3010, zit. Lit.
- [15] P. Politzer, P. Lane, *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, 77, 336, zit. Lit.
- [16] R. Hernández-Lamóneda, A. Ramírez-Solís, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 4139.
- [17] F. Cacace, R. Cipollini, G. de Petris, F. Pepi, M. Rosi, A. Smagellotti, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1398.
- [18] Die in Lit. [13] angegebene untere Grenze von 10 kcal mol^{-1} für die Stabilität des Neutralteilchens mag für das vieratomige O_4 allerdings etwas überschätzt sein, siehe: D. Schröder, J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 8446.
- [19] Es gibt auch noch weitere experimentelle Perspektiven, z.B. NR-Experimente mit $\text{O}_4^{+ \cdot}$ oder energieaufgelöste Messungen, siehe Lit. [5–7].
- [20] T. G. Slanger, *Science* **1994**, 265, 1817.
- [21] Eine dramaturgische Verarbeitung findet sich in: C. Djerassi, R. Hoffmann *Oxygen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [22] F. A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, R. Bini, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 104110, zit. Lit.
- [23] M. Bastea, A. C. Mitchell, W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 3108.
- [24] Siehe auch: P. P. Edwards, F. Hensel, *ChemPhysChem*, im Druck.
- [25] Erst kürzlich gelangen Cacace et al. auch der experimentelle Nachweis von Tetrastickstoff (F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Science* **2002**, 295, 480–481).