

Dunkelrote O₈-Moleküle in festem Sauerstoff: rhombusförmige Cluster statt S₈-ähnlicher Ringe

Ralf Steudel* und Ming Wah Wong*

Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen · Hochdruckchemie ·
 π -Wechselwirkungen · Sauerstoff · Schwefel

Die aktuelle Hochdruckforschung hat gezeigt, dass bekannte Nichtmetalle wie Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel, d.h. typische Isolatoren unter Standardbedingungen, unter hohen Drücken zu Halbleitern und schließlich sogar metallisch werden.^[1] Einige dieser „Metalle“ verwandeln sich in Supraleiter, wenn die Temperatur auf Werte in der Nähe des absoluten Nullpunktes abgesenkt wird.^[2,3] Diese großen Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit deuten auf starke strukturelle Veränderungen hin, wenn man die Dichte des Materials immer weiter erhöht. Im Fall von Sauerstoff bedarf es einer Dichte von ca. 10²³ Atomen pro Kubikzentimeter, um den metallischen Zustand zu erreichen!^[3] Es ist alles andere als trivial, die Eigenschaften derartiger Proben im Labor zu untersuchen, da das Probenvolumen gewöhnlich sehr klein ist, die Probe sich in einem dickwandigen Behälter befindet und die Probentemperatur unter Umständen weit von der Raumtemperatur entfernt ist. Zu den ersten Methoden, mit denen die Strukturen von Hochdruckphasen studiert wurden, zählten die Messung der elektrischen Leitfähig-

keit, die Schwingungsspektroskopie und die UV/Vis-Spektroskopie.

Der molekulare Sauerstoff lieferte jetzt eine neue große Überraschung. Dieses farblose Gas kondensiert unter Normaldruck bei 90 K zu einer hellblauen, paramagnetischen Flüssigkeit, die bei 55 K zu blauen Kristallen von γ -O₂ erstarrt. Diese wandeln sich bei 44 K in rhomboedrisches β -O₂ und bei 24 K schließlich in monoklines α -O₂ um, das die Tief temperaturphase darstellt. Erhöht man den Druck, entsteht zunächst orangefarbenes δ -O₂ (bei Raumtemperatur stabil im Bereich von 9.6 bis 10 GPa), dann dunkelrotes ϵ -O₂ (im Bereich von 10 bis 96 GPa) und schließlich die metallische Phase ζ -O₂ (oberhalb von 96 GPa). Natürlich hängen diese Druckbereiche von der Temperatur ab. Das Phasendiagramm von Sauerstoff ist bis zu Temperaturen von ca. 650 K und Drücken von ca. 130 GPa bekannt.^[4]

Die Strukturen der beim Gleichgewichtsdampfdruck stabilen Sauerstoffallotropen sind schon seit einiger Zeit aufgeklärt. Während die Hochtemperatur- γ -Phase eine fehlgeordnete Anordnung von O₂-Molekülen darstellt, bestehen sowohl die α - und die β -Phase als auch die orthorhomatische Hochdruck- δ -Phase aus planaren Schichten parallel angeordneter O₂-Moleküle in unterschiedlichen Packungsmustern, wobei die Molekülachsen jeweils senkrecht zu den Schichtebenen stehen (siehe Abbildung 1).^[4]

Die Wechselwirkung der Moleküle innerhalb dieser Schichten beruht auf Van-der-Waals-Bindungen (Dispersionskräften), allerdings beobachtet man auch eine relativ starke magnetische Kopplung der Spins der beiden unge-

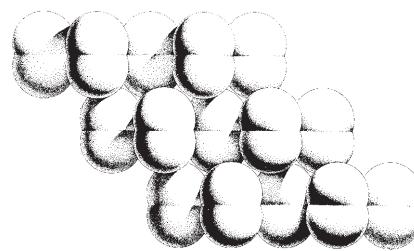


Abbildung 1. Packung der O₂-Moleküle in der Tief temperaturphase α -O₂. Jedes Molekül ist innerhalb der Schichten von sechs Nachbarn umgeben. Der kleinste intermolekulare Abstand beträgt (320±12) pm. Nach Lit. [20].

paarten Elektronen in den entarteten π^* -Niveaus benachbarter O₂-Moleküle. Diese Kopplung ist erwartungsgemäß temperaturabhängig. Daher ist die Tief temperaturphase α -O₂ antiferromagnetisch (langreichweite Ordnung; auch bei δ -O₂), β -O₂ diamagnetisch (kurzreichweite Ordnung) und die Hochtemperaturphase γ -O₂ paramagnetisch, genau wie flüssiges O₂. Die magnetischen Eigenschaften von ϵ -O₂ sind noch nicht mit Sicherheit bekannt, aber höchstwahrscheinlich ist diese Phase ebenfalls diamagnetisch.^[4]

Es war immer eine spannende Frage, ob sich kleine Ausschnitte aus den Schichten des festen Sauerstoffs, d.h. Oligomere wie O₄, O₆, O₈ usw., herstellen oder sich wenigstens als definitive molekulare Einheiten in gasförmigem Sauerstoff nachweisen lassen. Beim Schwerelement Schwefel sind entsprechende Moleküle bekannt.^[5] Das Dimer O₄ ist tatsächlich beobachtet worden, ist aber ein schwach gebundenes van-der-Waals-Molekül (O₂)₂ von D_{2h} -Symmetrie, dessen Bindungsenthalpie nur 1.2(1) kJ mol⁻¹ beträgt.^[6] Mit den ersten überzeugenden Strukturbe-

[*] Prof. Dr. R. Steudel
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin, Sekr. C2
10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-3142-6519
E-Mail: steudel@sulfur-research.de
Prof. Dr. M. W. Wong
Department of Chemistry
National University of Singapore
3 Science Drive 3
Singapore 117543 (Singapur)
Fax: (+65) 67-791-691
E-Mail: chmwaw@nus.edu.sg

stimmungen der Hochdruckphase ϵ -O₂ wurde nun allerdings erstmals ein wirkliches Oligomer von O₂ entdeckt. Zwei unabhängigen Röntgenstrukturanalysen zufolge besteht die ϵ -Phase aus Schichten definierter O₈-Moleküle (genauer: (O₂)₄-Moleküle).^[7] Diese Phase wurde erstmals bereits 1979 in Deutschland hergestellt,^[8] aber ihre molekulare Zusammensetzung blieb lange Zeit strittig. Unter anderem wurde O₄ als dominierende molekulare Einheit vorgeschlagen.^[9]

Lundgaard et al. gelang jetzt die Züchtung von ϵ -O₂-Einkristallen aus einer Mischung von Helium und O₂ (2.6 Mol-%) in einer Diamantstempelzelle bei 450 K und einem Druck von 22.5 GPa. Sie erhielten dunkelrote, monokline Kristalle, die eine eindeutige röntgenkristallographische Strukturbestimmung ermöglichten, obwohl die Kristalle verzwilligt waren.^[7a] Gleichzeitig postulierte eine japanische Gruppe im Wesentlichen die gleiche Struktur, und zwar auf der Basis von winkeldispersiven Röntgenpulveraufnahmen und einer Rietveld-Verfeinerung.^[7b]

Die Phase ϵ -O₂ besteht danach aus Schichten parallel angeordneter O₂-Moleküle, deren Achsen senkrecht zu diesen Schichten stehen; aber anders als bei den Phasen α - δ sind die kleinsten Abstände zwischen den O₂-Einheiten innerhalb der Schichten nicht gleich; vielmehr lassen sich definierte O₈-

Gruppen erkennen. Die Symmetrie dieser rhombusförmigen O₈-Moleküle ist D_{2h} mit drei charakteristischen kleinsten Kernabständen: 120–121 pm innerhalb der O₂-Einheiten, 218–219 pm zwischen benachbarten O₂-Einheiten innerhalb der O₈-Gruppen und 257–261 pm zwischen benachbarten O₈-Bausteinen (Abbildung 2).^[7a] Der kleinste Kernabstand zwischen den Schichten beträgt 250 pm. Zum Vergleich: der Van-der-Waals-Abstand zwischen zwei O-Atomen wird mit 300 pm angegeben. Die charakteristischen Valenzwinkel innerhalb der O₈-Moleküle betragen 84° (O3-O1-O3 und O3-O2-O3) und 96° (O1-O3-O2) neben dem trivialen Wert 90° (z.B. O3-O1-O2).^[7a]

Bei der Umwandlung von δ -O₂ in ϵ -O₂ tritt eine starke Volumenkontraktion ein.^[4] Diese Beobachtung lässt sich jetzt dadurch erklären, dass sich die intermolekularen O-O-Abstände von 257 pm innerhalb der Schichten von δ -O₂^[10] auf 219 pm innerhalb der O₈-Einheiten von ϵ -O₂ verringern. Offenkundig tritt eine Art druckinduzierter Peierls-Verzerrung ein. Der enorme Dichteanstieg (ca. 10%) begünstigt nicht nur die Bildung von ϵ -O₂ bei hohem Druck, sondern ist auch für dessen Stabilität in einem bemerkenswert großen Druckbereich verantwortlich. Ungeachtet der unpolaren Natur von O₂ und O₈ zeigt O₈ eine starke Infrarotabsorption.^[4,7,9]

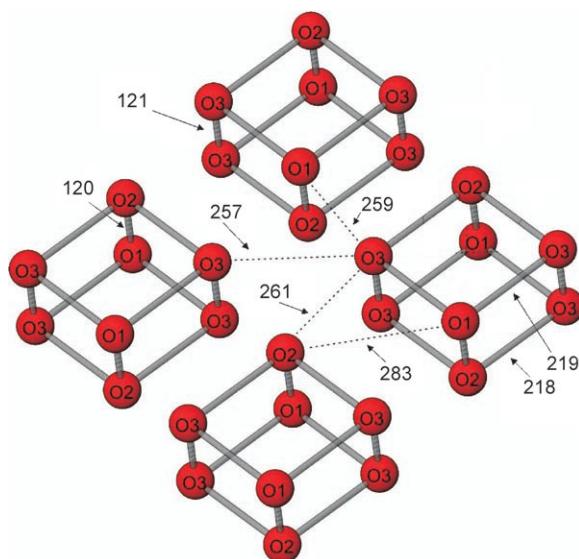


Abbildung 2. Struktur und Packung der O₈-Moleküle in der Hochdruck- ϵ -Phase von festem Sauerstoff (Kernabstände in pm bei 17.6 GPa; modifiziert nach Lit. [7a]). Die Kernabstände innerhalb der O₂-Einheiten (Standardabweichung 1 pm) sind identisch mit dem Gasphasenwert.

Wie kann man nun die Bindung in diesem spektakulären O₈-Molekül erklären? Frühere theoretische Arbeiten haben sich hauptsächlich mit dem kronenförmigen O₈-Ring beschäftigt,^[11] dem valenzisoelektronischen Analogon der Molekülstruktur von S₈. Dieses kronenförmige O₈-Molekül ist extrem instabil: Seine Energie liegt mehr als 500 kJ mol⁻¹ über derjenigen von vier O₂-Molekülen.^[11a] Dichtefunktionalrechnungen ergaben, dass diese D_{4d} -symmetrische O₈-Struktur wahrscheinlich in einem sehr flachen Potentialminimum liegt.^[11c]

Im Fall von S₈ wurde jedoch auch ein quaderförmiges Isomer von D_{4h} -Symmetrie vorgeschlagen, dessen Struktur der von O₈ ähnelt (Abbildung 3).^[12] Auf

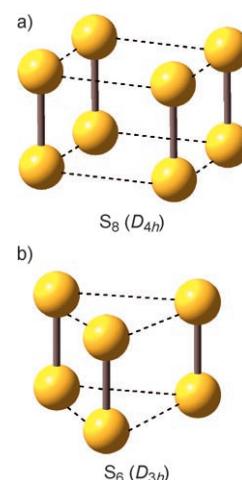


Abbildung 3. Strukturen von a) quaderförmigem S₈ (D_{4h})^[12] und b) prismaförmigem S₆ (D_{3h}).^[13] Die $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkung zwischen den S₂-Molekülen ist durch gestrichelte Linien angezeigt.

dem MP2/6-31G*-Niveau entspricht diese Struktur einem lokalen Energiedeminimum. Das Molekül besteht aus vier parallel angeordneten S₂-Einheiten, die offensichtlich von einer Anziehungskraft zusammengehalten werden, wie man an den berechneten Kernabständen von 281 pm zwischen den S₂-Hanteln erkennen kann (Abbildung 3).^[13] Die Bindungslänge der S₂-Einheiten (194 pm) ist fast mit dem Gasphasenwert identisch (192 pm, auf dem gleichen Niveau berechnet). Diese ungewöhnliche Quaderstruktur wurde mit einer $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkung erklärt.

Allerdings entspricht dieses interessante Molekül auf einem höheren Theorieneiveau keinem Minimum mehr.

Im Fall von S_6 ergaben Rechnungen allerdings, dass ein ähnliches Isomer, nämlich das D_{3h} -symmetrische $(S_2)_3$, einem lokalen Energieminimum auf der Potentialhyperfläche entspricht (Abbildung 3).^[13] Dieses prismaförmige Molekül besteht aus drei S_2 -Molekülen, die durch relativ schwache $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Die Kernabstände wurden zu 190 und 276 pm berechnet. Durch eine topologische Analyse der Ladungsdichte (ρ) und der Laplace-Funktion ($\nabla^2\rho$) wurden die $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Bindungen nachgewiesen, wobei sich eine Bindungsordnung von 0.28 zwischen den S_2 -Hanteln ergab.^[13] Die relative Energie dieser Struktur ist um 51 kJ mol⁻¹ größer als die von *cyclo-S₆* mit D_{3d} -Symmetrie.

Ausgehend von diesen theoretischen Ergebnissen für S_6 und S_8 kann man erwarten, dass eine quaderförmige O_8 -Struktur ein mögliches Hochenergiemolekül darstellt. Tatsächlich haben erste Rechnungen nach der G3X(MP2)-Methode ergeben, dass ein rhombusförmiges O_8 -Moleköl von D_{2h} -Symmetrie einem lokalen Energieminimum entspricht.^[14] Erstaunlicherweise ist dieses Isomer um 281 kJ mol⁻¹ stabiler als der oben erwähnte, kronenförmige O_8 -Ring von D_{4d} -Symmetrie. Die Kernabstände wurden zu 120 und 212 pm berechnet, die Valenzwinkel betragen 82.3 und 96.7°, d.h. die Struktur ist fast quaderförmig (D_{4h} -Symmetrie).^[14] Diese Strukturparameter sind gut in Einklang mit der experimentellen O_8 -Struktur in der $\epsilon\text{-O}_2$ -Phase.

Wie ist nun der Spinzustand des rhombusförmigen O_8 -Moleköl? Die

$\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkung entspricht einer Zwei-Elektronen-Stabilisierung, ausgehend von den zwei halbbesetzten π^* -Orbitalen des O_2 -Moleköl. Im Fall von $(O_2)_4$ führen vier Sätze von $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkungen zu acht Molekölorbitalen, und zwar vier bindenden und vier antibindenden. Die acht Elektronen in den π^* -Niveaus der vier O_2 -Moleköl besetzen nun die vier bindenden MOs und führen somit zu einem abgeschlossenen Elektronenzustand (Abbildung 4). Unsere quantenchemischen Rechnungen bestätigen den Singulett-Grundzustand dieses Moleköl.^[14] Das Ergebnis dieser Analyse stimmt mit dem aufgrund spektroskopischer Belege vermuteten Diamagnetismus der $\epsilon\text{-O}_2$ -Phase überein. Die entscheidende Rolle der $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkungen im $(O_2)_4$ -Moleköl ist auch an der Gestalt der vier obersten besetzten Molekölorbitalen zu erkennen, die in Abbildung 5 gezeigt sind.

Die bemerkenswerte Bildung einer O_8 -Einheit in festem Sauerstoff ist das erste Beispiel dafür, dass bei der Kompression eines chemischen Elementes ein neues kleines Moleköl entsteht, über dessen Existenz zuvor nicht einmal spekuliert wurde. Quantenchemische Rechnungen können helfen, dieses Moleköl besser zu verstehen. Das Konzept der $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Bindungen zwischen den offenschaligen O_2 -Moleköl kann die Bildung von geschlossenschaligem O_8 erklären. Derartige Bindungen sind bei den Chalkogenen weit verbreitet^[15] und wurden z.B. in den Dimeren heterocyclischer Disulfan-Radikale und -Radikalkationen identifiziert, die rechteckige Anordnungen von vier Schwefelatomen enthalten.^[16] Auch die Strukturen und Konformationen aller binären

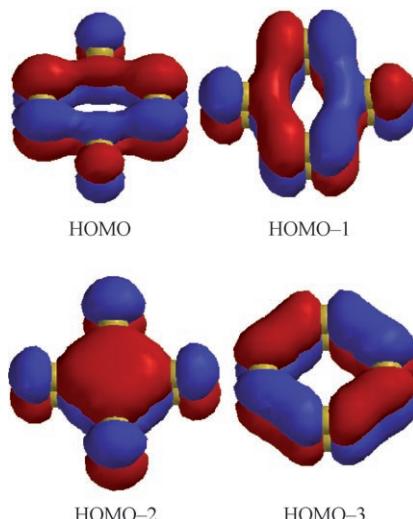


Abbildung 5. Gestalt der vier obersten besetzten Molekölorbitalen des rhombusförmigen $(O_2)_4$ -Moleköl.^[14]

schwefelreichen Oxide können nur mit dem Konzept der $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Bindungen verstanden werden.^[17] Bei Halogenverbindungen sind derartige Bindungen ebenfalls bekannt.

Man kann erwarten, dass in naher Zukunft noch andere, zum O_8 -Moleköl analoge Moleköl entdeckt oder rechnerisch vorhergesagt werden; gleiches gilt auch für Selen und Tellur, die höheren Homologen des Sauerstoffs. Die Raman-Spektren der metallischen Sauerstoffphase $\zeta\text{-O}_2$ zeigen z.B. klar, dass dieses Material ebenfalls aus molekularen O_2 -Einheiten besteht.^[4] Da die Volumenkontraktion beim $\epsilon \rightarrow \zeta$ -Übergang weniger als 1.4 % beträgt, kann man unterstellen, dass auch metallischer Sauerstoff aus oligomeren $(O_2)_n$ -Moleköl ($n > 2$) aufgebaut ist.

Weitere Kandidaten für $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Bindungen in der 16. Gruppe des Periodensystems sind gemischte Cluster von Disauerstoff mit Distickstoff oder Kohlenmonoxid, z.B. $(N_2)(O_2)_3$ und $(N_2)_2(O_2)_2$. Bei festen Gemischen von O_2 und N_2 gibt es bereits Hinweise sowohl aus dem Phasendiagramm als auch aus Röntgenbeugungsmessungen, denen zufolge bei hohen Drücken zwei inkongruent schmelzende Phasen der Zusammensetzung $(N_2)_3(O_2)$ sowie $(N_2)(O_2)_2$ vorliegen. Wahrscheinlich bestehen diese Phasen jedoch nicht aus molekularen Einheiten der entsprechenden Zusammensetzung.^[18]

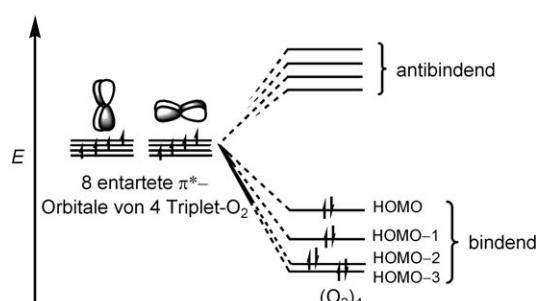


Abbildung 4. Energieniveaudiagramm für die Wechselwirkung der acht entarteten π^* -Orbitale von vier O_2 -Molekülen, das zu vier bindenden und vier antibindenden Molekölorbitalen im rhombusförmigen $(O_2)_4$ führt.^[14]

Auch Schwefelmonoxid, der valenzisoelektronische Verwandte von O₂, ist eine Verbindung, bei der man intermolekulare π*-π*-Wechselwirkungen erwarten kann. Der hypothetische Komplex (SO)₄ mit benachbarten Molekülen in einer antiparallelen Anordnung könnte nicht nur durch vier π*-π*-Bindungen zusammengehalten werden, sondern zusätzlich auch durch Coulomb-Kräfte, die aus den unterschiedlichen Ladungen auf den O- und S-Atomen resultieren. Ein solcher Cluster könnte helfen, die extreme Reaktionsfähigkeit von SO zu verstehen, das in der Gasphase eine äußerst kurzlebige Spezies ist.^[19]

Online veröffentlicht am 23. Januar 2007

-
- [1] Ein aktueller Übersichtsartikel zur Hochdruckchemie: W. Grochala, R. Hoffmann, J. Feng, N. W. Ashcroft, *Angew. Chem.*, DOI: 10.1002/ange.200602485; *Angew. Chem. Int. Ed.*, DOI: 10.1002/anie.200602485.
 - [2] a) R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1998**; b) M. Bastea, A. C. Mitchell, W. J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 3108.
 - [3] P. P. Edwards, F. Hensel, *ChemPhys-Chem* **2002**, 3, 53. Eine Diskussion des Isolator-Metall-Überganges in fluidem Sauerstoff.
 - [4] Y. A. Freyman, H. J. Jodl, *Phys. Rep.* **2004**, 401, 1. Eine Übersicht zum Thema „fester Sauerstoff“ mit mehr als 400 Zitaten.
 - [5] a) R. Steudel, B. Eckert, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 230, 1; b) R. Steudel, Y. Steudel, M. W. Wong, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 230, 117.
 - [6] a) F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4186; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4062; b) V. Aquilanti, D. Ascenzi, M. Bartolomei, D. Cappelletti, S. Cavalli, M. de Castro Vitores, F. Pirani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10794; c) K. Pfeilsticker, H. Boesch, R. Fitznerberger, C. Camy-Peyret, *NATO Sci. Ser. IV* **2003**, 27, 273.
 - [7] a) L. F. Lundsgaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. Desgreniers, P. Loubeyre, *Nature* **2006**, 443, 201; b) H. Fujihisa, Y. Akahama, H. Kawamura, Y. Ohishi, O. Shimomura, H. Yamawaki, M. Sakashita, Y. Gotoh, S. Takeya, K. Honda, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 085503.
 - [8] M. Nicol, K. R. Hirsch, W. B. Holzapfel, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 68, 49.
 - [9] F. A. Gorelli, L. Uliivi, M. Santoro, R. Bini, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 104110.
 - [10] D. Schiferl, D. T. Cramer, L. A. Schwalbe, R. L. Mills, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, 39, 153.
 - [11] a) K. S. Kim, J. H. Jang, S. Kim, B.-J. Mhin, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 1887; b) M. Zhao, B. M. Gi-marc, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4023; c) P. Politzer, P. Lane, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 77, 336.
 - [12] M. W. Wong, Y. Steudel, R. Steudel, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 364, 387.
 - [13] M. W. Wong, Y. Steudel, R. Steudel, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 5899.
 - [14] M. W. Wong, R. Steudel, unveröffentlichte Ergebnisse, **2006**. Eine quaderförmige Struktur mit D_{4h}-Symmetrie liegt zwar auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie auf einem lokalen Energieminimum, ist aber auf höheren Niveaus einer Ab-initio-Rechnung nicht stabil.
 - [15] a) I. Krossing, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 230, 135; b) W. A. S. Nandana, J. Passmore, P. S. White, C.-M. Wong, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3529.
 - [16] a) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 444; b) R. T. Oakley, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 299; c) R. T. Oakley, *Can. J. Chem.*, **1993**, 71, 1775.
 - [17] a) M. W. Wong, R. Steudel, *Chem. Commun.* **2005**, 3712; b) M. W. Wong, R. Steudel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1292; c) M. W. Wong, Y. Steudel, R. Steudel, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 502.
 - [18] D. Sihachakr, P. Loubeyre, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 134105.
 - [19] R. Steudel, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Schwefeloxide, Springer, Berlin, **1980**, S. 1–69.
 - [20] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**, S. 319.