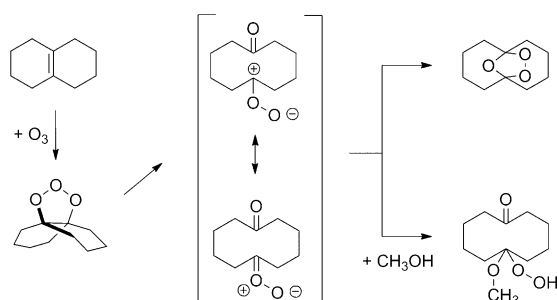


Carbonyloxide – Shootingstars in der Troposphärenchemie

Wolfram Sander*

Carbonyloxid · Gasphasenreaktionen ·
IR-Spektroskopie · Reaktionskinetik · Troposphäre

Carbonyl-*O*-Oxide wurden erstmals 1949 von Criegee und Wenner als reaktives Intermediat postuliert, um den Mechanismus der Ozonolyse von $\Delta^{9,10}$ -Octalin zu erklären.^[1] Criegee beobachtete, dass diese Zwischenstufen mit Alkoholen oder Essigsäure unter Bildung von Hydroperoxiden reagieren und durch polare (zwitterionische) Strukturen sowie endliche Lebensdauern in Lösung gekennzeichnet sind. Die entscheidende Entdeckung von Criegee war, dass nicht die „Ozonide“ (1,2,4-Trioxolane), sondern die Carbonyloxide die gemeinsamen Zwischenstufen der Ozonolysereaktion sind (Schema 1). Dieses reaktive Intermediat – das heute auch den Namen „Criegee-Intermediat“ trägt – ist nicht nur in der organischen Chemie bekannt,^[2] sondern kann auch eine erstaunliche Karriere auf dem Gebiet der Troposphärenchemie vorweisen.

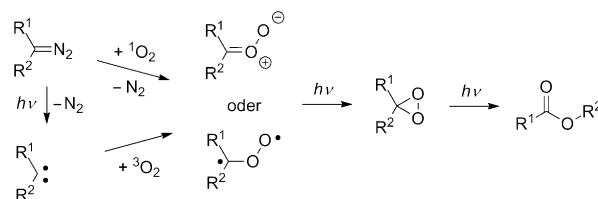


Schema 1. Der von Criegee 1949 beschriebene Mechanismus der Ozonolyse von $\Delta^{9,10}$ -Octalin.

Criegees Arbeiten zur Ozonolyse initiierten eine große Zahl mechanistischer Studien, und die Ozonolysereaktion mit den beiden aufeinanderfolgenden 1,3-dipolaren Cycloadditionen (Huisgen-Cycloadditionen) ist als Beispiel für diesen Reaktionstyp in vielen Lehrbüchern zu finden. Obwohl die Carbonyloxide als Zwischenstufen der Ozonolyse allgemein anerkannt sind, konnten sie jahrzehntelang nie direkt spektroskopisch bei dieser Reaktion nachgewiesen werden. Erst

2009 gelang es Ault und Hoops, ein Carbonyloxid als Intermediat bei der Reaktion von Olefinen mit Ozon direkt zu beobachten.^[3] Das Aufdampfen von Ozon und verschiedenen Olefinen mit einem großen Überschuss an Argon auf ein kaltes spektroskopisches Fenster ermöglichte den direkten spektroskopischen Nachweis von Carbonyloxiden bei der Ozonolyse.

Alternative Synthesen von Carbonyloxiden als kurzlebige Spezies in Lösung^[4] oder unter Bedingungen der Matrixisolation^[5] sind die Reaktionen von Carbenen mit Triplett-Sauerstoff oder die Reaktionen von Diazoverbindungen mit Singulett-Sauerstoff (Schema 2). Nach einigen Rückschlägen



Schema 2. Synthese und Photochemie der Carbonyloxide, die durch Oxidation von Diazoverbindungen produziert werden. Entsprechend diesem Schema reagieren im Prinzip alle Carbene mit einem Triplett-Grundzustand (z. B. $R^{1,2} = \text{Ph}$) und einige Singulett-Carbone (z. B. $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Cl}$) mit molekularem Sauerstoff.

konnten zwischen 1980 und 1990 mit experimentellen und theoretischen Methoden umfangreiche spektroskopische und kinetische Daten von Carbonyloxiden erhalten werden. Mit diesen Daten ließ sich ein detailliertes Bild der elektronischen Struktur dieser Spezies entwickeln. Danach wird die elektronische Struktur der Carbonyloxide am besten durch ein stark polares Singulett-Diradikal beschrieben. Wesentliche spektroskopische Merkmale sind die intensive O-O-Streckschwingung zwischen 900 und 1000 cm^{-1} im Infrarotbereich und die sehr intensive Absorption um etwa 420 nm im sichtbaren Bereich des Spektrums. Die Absorption von sichtbarem Licht ist für die intensive gelbe bis rote Färbung von Carbonyloxiden und die hohe Lichtempfindlichkeit verantwortlich.^[5f] Generell sind Carbonyloxide bei Raumtemperatur in Lösung transiente Spezies mit Lebensdauern im Bereich von μs . Nur das sterisch stark gehinderte Dimesitylketon-*O*-Oxid ist bei Trockeneistemperatur stabil genug, um durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden zu können.^[4e]

[*] Prof. Dr. W. Sander
Lehrstuhl für Organische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: wolfram.sander@rub.de
Homepage: <http://www.rub.de/oc2/>

Das in den letzten Jahren wiedererwachte Interesse an der Chemie der Carbonyloxide hängt mit einem der großen Rätsel der Troposphärenchemie zusammen: Für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, SO_2 und weiteren Spurengasen in der Troposphäre spielt das Hydroxylradikal (OH), das durch die Photolyse von Ozon und eine nachfolgende Reaktion der entstandenen $\text{O}(^1\text{D})$ -Atome mit Wasser gebildet wird, eine entscheidende Rolle. Nach diesem Mechanismus hängt die OH -Konzentration sowohl von der Konzentration des Ozons als auch von der Intensität des Sonnenlichtes ab. Während kein Zweifel daran besteht, dass die Ozon-Photolyse die Hauptquelle für das Hydroxylradikal ist, deuteten Feldmessungen in einem finnischen Wald auf ein weiteres Oxidationsmittel – den „X-Faktor“ hin –, das erheblich zur Oxidation von SO_2 beiträgt. Dies ist besonders am Abend und in der Nacht zu beobachten – in der Zeit, in der die Ozon-Photolyse ineffizient und damit die OH -Konzentration gering ist.^[6] Diese Feldexperimente zeigen deutlich, dass die Reaktion der von Bäumen emittierten Monoterpene mit Ozon in großem Umfang zur Bildung des X-Faktors beiträgt, was nahelegt, das neue Oxidationsmittel X einem Carbonyloxid zuzuordnen. Dass Carbonyloxide starke Oxidationsmittel sind, die unter milden Bedingungen O-Atome und OH produzieren können, war bereits aus früheren Matrixisolationsexperimenten und aus Experimenten in Lösung bekannt.^[5]

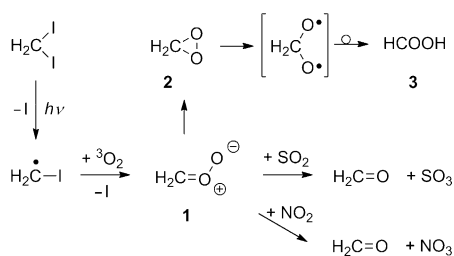
Zur Überprüfung der Hypothese eines X-Faktors war es notwendig, Carbonyloxide unter simulierten Bedingungen der Troposphäre mit direkten spektroskopischen Methoden nachzuweisen und unter diesen Bedingungen bimolekulare Reaktionen mit anderen Bestandteilen der Troposphäre zu untersuchen. Für diesen Zweck ist die Ozonolyse-Reaktion ungeeignet, da andere starke Oxidationsmittel wie Ozon und Ozonide ebenfalls an der Reaktion beteiligt sind. Dies führt zu Nebenreaktionen, die eine genaue Bestimmung kinetischer Daten verhindern.

Eine saubere Quelle für das einfachste Criegee-Intermediat, das Formaldehyd-Oxid (**1**), in der Gasphase ist die erst kürzlich entdeckte Reaktion des Iodmethylradikals CH_2I mit O_2 (Schema 3).^[7] Dabei wird CH_2I durch Photolyse von CH_2I_2 mit $\lambda = 248 \text{ nm}$ generiert, das schnell mit O_2 zu CH_2O_2 und Iod-Atomen weiterreagiert. Folgende drei möglichen Isomere von CH_2O_2 könnten grundsätzlich bei diesen Experimenten entstehen: das Formaldehyd-Oxid (**1**), sein cyclisches isomeres Dioxiran (**2**) und Ameisensäure (**3**), die dem thermodynamischen Minimum nach der Umlagerung entspricht (Schema 3). Massenselektierte Photoionisationsspektren ermöglichen jedoch eine eindeutige Unterscheidung dieser

Isomere auf Grundlage ihrer unterschiedlichen Ionisationspotentiale. Frühere Experimente und Rechnungen ergaben für **1** ein Ionisationspotential, das um etwa 1 eV kleiner ist als das der anderen Isomere. Dieser Wert stimmt gut mit den von Taatjes et al.^[7] durchgeführten Experimenten überein, es wurde also tatsächlich **1** in der Gasphase gebildet. Die Lebensdauer von **1** wurde zu ungefähr 2 ms bestimmt. Dies ist lang genug, um Kinetiken für schnelle Reaktionen von **1** mit für die Troposphärenchemie relevanten kleinen Molekülen zu messen. Sehr schnelle Reaktionen mit **1** wurden für SO_2 und NO_2 beobachtet, während NO und H_2O extrem langsam reagieren. Mit den Befunden aus diesen Messungen mussten die den Modellen der Troposphäre zugrunde liegenden Geschwindigkeitskonstanten um Faktoren zwischen 50 und 10000 korrigiert werden!^[7a] Die Synthese von Carbonyloxiden in der Gasphase durch Oxidation von Iodalkylradikalen ist nicht auf die Synthese des Formaldehyd-Oxids (**1**) begrenzt, sondern wurde kürzlich auch eingesetzt, um das Acetaldehyd-Oxid in zwei Konformeren herzustellen und die Reaktivität eines Carbonyloxids in Abhängigkeit von der Konformation zu bestimmen.^[8]

Der Kreis zwischen den neuen, aufregenden Gasphasenexperimenten und den älteren Experimenten in der kondensierten Phase schließt sich mit der kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Lee et al. über das erste IR-Spektrum von Formaldehyd-Oxid in der Gasphase.^[9] Auch hier wurde die Reaktion von CH_2I mit O_2 verwendet, und **1** konnte in einem Durchflussreaktor als eine transiente Spezies mit einer Lebensdauer von etwa 50 μs nachgewiesen werden. Unter diesen Bedingungen ist die Lebensdauer von **1** durch Wandreaktionen sowie durch bimolekulare Reaktionen mit unterschiedlichen Kontaminationen (einschließlich der Reaktion mit sich selbst) begrenzt und folglich entscheidend von den Konzentrationen und Reaktionsbedingungen abhängig. Daher ist es nicht überraschend, dass bei Lee et al. die hohen Konzentrationen in den Experimenten, die notwendig sind, um **1** mit der weniger empfindlichen IR-Spektroskopie nachzuweisen, zu viel kürzeren Lebensdauern^[9] führen als in den Experimenten von Taatjes et al. mit massenspektrometrischer Detektion. Das IR-Spektrum von **1** wird von zwei intensiven Banden bei 1286 und 908 cm^{-1} dominiert, die der C-O- bzw. der O-O-Streckschwingung zugeordnet wurden. Interessant ist, dass die charakteristische O-O-Streckschwingung nicht sonderlich durch Substitution beeinflusst wird: In Benzaldehyd, Benzophenon-Oxid und Benzoylchlorid-Oxid wird diese Schwingung zwischen 890 und 915 cm^{-1} gefunden und liegt demnach sehr nahe am Wert für **1**.^[5g]

Die spektroskopische Charakterisierung von Formaldehyd-Oxid (**1**; das „Criegee-Intermediat“) in der Gasphase öffnet die Tür zur Messung kinetischer Daten für exaktere Modelle der komplexen Oxidationschemie der Troposphäre. Ziel ist es nun, die Carbonyloxide auch direkt in der Atmosphäre nachzuweisen und ihre Rolle als effiziente Oxidationsmittel zu bestimmen. Dem X-Faktor könnte eine Bedeutung zukommen, die nur vergleichbar mit der von OH-Radikalen ist. Nach mehr als 60 Jahren ist das „Criegee-Intermediat“ damit wieder in den Fokus moderner Forschung gerückt.



Schema 3. Synthese und bimolekulare Reaktionen von Formaldehyd-Oxid in der Gasphase.

Eingegangen am 3. Juli 2013

Online veröffentlicht am 8. November 2013

-
- [1] a) R. Criegee, G. Wenner, *Justus Liebigs Ann.* **1949**, 564, 9–15; b) R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 765–771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 745–752.
- [2] Bitte beachten Sie, dass das grundverschiedene Intermediat in Bayer-Villiger-Oxidationsreaktionen ebenfalls „Criegee-Intermediat“ genannt wird. Um die Verwechslung quer durch die verschiedenen chemischen Fachrichtungen zu vermeiden, schlage ich vor, weiterhin den chemischen Namen Carbonyloxid zu verwenden.
- [3] M. D. Hoops, B. S. Ault, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2853–2863.
- [4] a) P. D. Bartlett, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3408–3409; b) T. Sugawara, H. Iwamura, H. Hayashi, A. Sekiguchi, W. Ando, M. T. H. Liu, *Chem. Lett.* **1983**, 1261–1262; c) N. H. Werstiuk, H. L. Casal, J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2391–2392; d) J. C. Scaiano, W. G. McGimpsey, H. L. Casal, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1612–1616; e) W. Sander, A. Kirschfeld, W. Kappert, S. Muthusamy, M. Kiselewsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6508–6509.
- [5] a) G. A. Bell, I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1213–1215; b) G. A. Bell, I. R. Dunkin, C. J. Shields, *Spectrochim. Acta Part A* **1985**, 41, 1221–1227; c) G. A. Ganzer, R. S. Sheridan, M. T. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1517–1520; d) W. Sander, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 333–339; e) W. Sander, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 255–256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 255–257; f) G. Bucher, W. Sander, *Chem. Ber. Recl.* **1992**, 125, 1851–1859; g) W. Sander, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 362–372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 344–354.
- [6] a) R. L. Mauldin III, T. Berndt, M. Sipilae, P. Paasonen, T. Petaejae, S. Kim, T. Kurten, F. Stratmann, V. M. Kerminen, M. Kulmala, *Nature* **2012**, 488, 193–196; b) D. Heard, *Nature* **2012**, 488, 164–165.
- [7] a) O. Welz, J. D. Savee, D. L. Osborn, S. S. Vasu, C. J. Percival, D. E. Shallcross, C. A. Taatjes, *Science* **2012**, 335, 204–207; b) C. A. Taatjes, O. Welz, A. J. Eskola, J. D. Savee, D. L. Osborn, E. P. F. Lee, J. M. Dyke, D. W. K. Mok, D. E. Shallcross, C. J. Percival, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 10391–10400.
- [8] C. A. Taatjes, O. Welz, A. J. Eskola, J. D. Savee, A. M. Scheer, D. E. Shallcross, B. Rotavera, E. P. F. Lee, J. M. Dyke, D. K. W. Mok, D. L. Osborn, C. J. Percival, *Science* **2013**, 340, 177–180.
- [9] Y.-T. Su, Y.-H. Huang, H. A. Witek, Y.-P. Lee, *Science* **2013**, 340, 174–176.
-