

Kandidaatintutkielma

Jalokaasuyhdisteet

Isometsä, Pekka M. O. 013954075

11/24/2014

Sisällys:

1. <u>Johdanto</u>	s.2
2. <u>Kohti jalokaasuyhdisteitä</u>	s.3
3. <u>Kolme tapausta jalokaasuyhdisteistä</u>	s.5
3.1. <u>XePtF₆ - Ksenonheksafluoroplatinaatti</u>	s.5
3.2. <u>HArF – Hybridoargonfluoridi</u>	s.8
3.3. <u>HXeCCXeH</u>	s.13
4. <u>Yhteenveto ja jalokaasuyhdisteiden tutkimuksen tukevaisuuden näkymät</u>	s.17
5. <u>Lähteet</u>	s.19

1. Johdanto

Linus Paulingin 30-luvulla tekemä ennuste jalokaasuryhmän alkuaineen mahdollisesta kyvystä muodostaa yhdisteitä¹ jalokaasujen näennäisestä inerttiydestä huolimatta ja tästä ennusteesta seurannut Bartlettin onnistunut ensimmäisen jalokaasuyhdisteen valmistaminen 60-luvulla^{2, 3} aloittivat jalokaasuyhdisteiden valmistamisen kehityksen. Tämän kehityksen huippukohtana voidaan nykypäivänä nähdä matriisi-isolaatiolla valmistettavat monilukuiset jalokaasuhydridit.

Tämä kandidaatintutkielma jalokaasuyhdisteistä on rajattu käsittelemään pääasiassa kolmea, kirjoittajan historiallisesti merkittäväksi katsomaa tapausta, joiden yksityiskohtaista tarkastelua tutkielmassa edeltää lyhyt kuvaus jalokaasuyhdisteiden valmistamisen historiasta. Tutkielmaan valitut yhdisteet ovat ensimmäinen koskaan valmistettu jalokaasuyhdiste ksenonheksafluoroplatinaatti XePtF_6 , ensimmäinen argonyhdiste hybridoargonfluoridi HArF sekä ensimmäinen kaksi jalokaasuatomia sisältävä HXeCCXeH .

Edellä mainitusta kolmesta jalokaasuyhdisteestä pyritään tässä tutkielmassa selvittämään ja läpikäymään kolme asiaa:

- syy ja teoreettinen pohja yhdisteen valmistamiselle sekä mahdollisia teoreettisia ennusteita yhdisteen ominaisuuksista
- yhdisteen valmistamisen kvalitatiivinen kuvaus (koejärjestelyt sekä valmistuksen vaiheet)
- kuvaus valmistetun yhdisteen kokeellisesti havaituista ominaisuuksista.

Tutkielman lopussa tuodaan yhteenvedon lisäksi esille potentiaalisia tulevaisuuden jalokaasuyhdistetutkimuksia.

2. Kohti jalokaasuyhdisteitä

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1,008																	2 He 4,003
2	3 Li 6,941	4 Be 9,012											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
3	11 Na 22,99	12 Mg 24,31											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,93	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,70	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 105,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3		72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,9	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra 226,0		104 Unq (261)	105 Unp (262)	106 Unh (263)	107 Uns (264)	108 Uno (265)	109 Une (266)	110 Uuu (269)								
				57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm (145)	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
				89 Ac (227)	90 Th 232,0	91 Pa 231	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (255)	103 Lr (260)

Kuva 1 Jaksollinen järjestelmä, jossa jalokaasut 18. ryhmässä⁴

Jalokaasut kuuluvat jaksollisen järjestelmän 18. ryhmään. Tähän ryhmään kuuluvat alkuaineet helium, neon, argon, krypton, ksenon sekä radioaktiivinen radon. Termi ”jalokaasu” on peräisin 1800-luvun saksan sanasta Edelgas, jonka lanseerasi Hugo Erdmann kuvastamaan jalokaasujen inerttiä luonnetta⁵.

Syynä jalokaasujen näennäiseen inerttilyyteen on niiden täysi valenssielektronikuori. Heliumia, jolla on vain kaksi elektronia eli vain täysi s-orbitaali, lukuun ottamatta jokaisen jalokaasun p-orbitaali on täynnä, mikä tekee kovalenttisten sidosten muodostumisesta sekä ionisoitumisesta energeettisesti epäedullista. Tämän pohjalta voisikin olettaa, ettei jalokaasupohjaisia yhdisteitä voisi olla olemassa.

Kuitenkin 30-luvulla kemisti Linus Pauling esitti hypoteesi mahdollisten jalokaasuyhdisteiden olemassaolosta ¹. Hän ajatteli, että raskaimmat jalokaasuatomit (krypton ja ksenon) olisi mahdollista polarisoida elektronegatiivisella aineella, jolloin ne voisivat muodostaa sidoksia tämän aineen kanssa. Tämä oivallus johti ensimmäisen jalokaasuyhdisteen XePtF₆:n valmistamiseen Neal Bartlettin toimesta 60-luvulla ^{2,3}. XePtF₆:n muodostumisen ansiosta jalokaasuyhdisteiden olemassaolo voitiin osoittaa kokeellisesti.

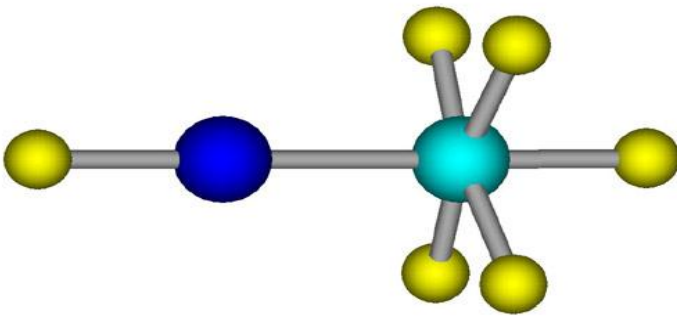
Seuraavana innovaationa jalokaasuyhdisteiden valmistamiseksi saatiin matalissa lämpötiloissa käytettävä, 50-luvulla lanseerattu matriisi-isolaatiotekniikka ⁶, jonka avulla kyettiin valmistamaan kryptonin ja ksenonin halidiyhdisteet KrF₂, XeCl₂ ja XeClF ^{7,8}. Matriisi-isolaatiolla valmistettavien jalokaasuyhdisteiden toimivaksi molekyylikaavaksi vakiintui Lastin ja Georgen ⁹ HXeCl stabiiliuden perusteella vuonna 1995 päätelty HXY (H=vety; X=Ar, Kr tai Xe ja Y=halogeeni) ^{10,11}.

Tämä molekyylikaava yhdistettynä matriisi-isolaatiotekniikkaan mahdollisti muun muassa ensimmäisen argonyhdisteen HArF:n ¹² sekä useiden muiden jalokaasuyhdisteiden synnyn. Lisäksi orgaanisten hiiliradikaaliyhdisteiden käyttö elektronegatiivisen halidin korvaajana HXY-yhdisteissä ¹³ on avannut kokonaan uuden organo-jalokaasuyhdisteiden maailman, joka sisältää muun muassa ksenonin hydrokarbonaattiyhdisteet HXeCCH:n sekä HXeCCXeH:n ¹⁴.

3. Kolme jalokaasuyhdistettä

Seuraavaksi käsitellään tutkielmaan valitut kolme jalokaasuyhdistettä:

3.1. XePtF₆ – Ksenonheksafluoroplatinaatti



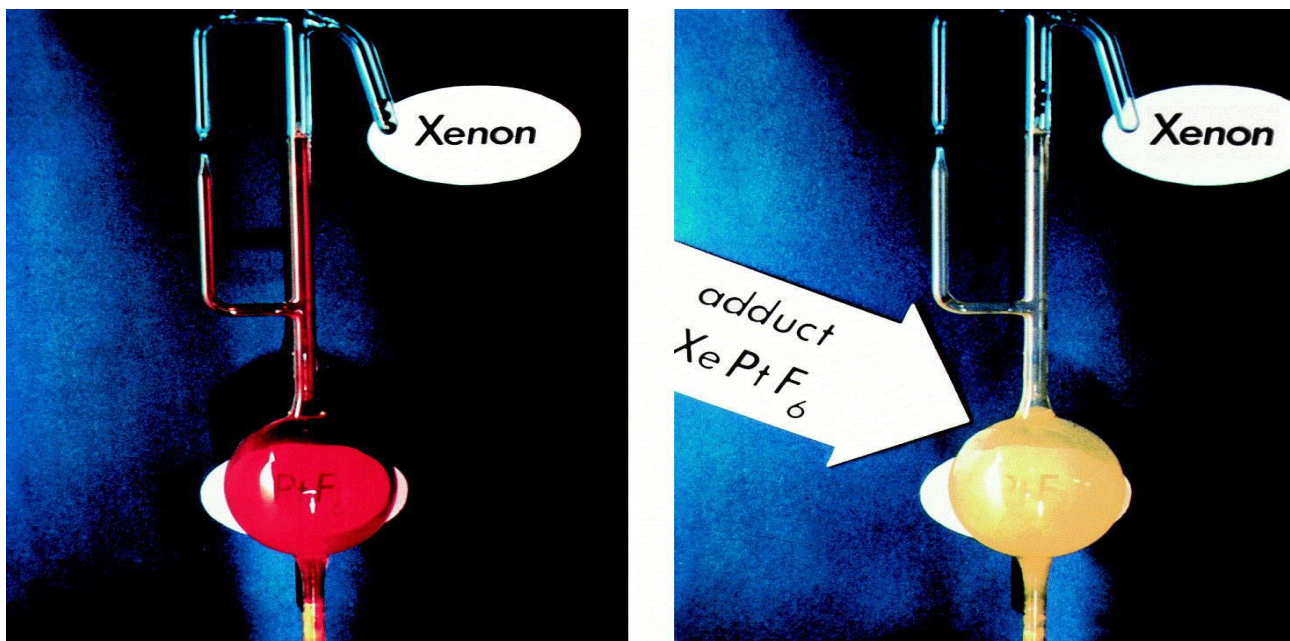
Kuva 2 Ksenonheksafluoroplatinaatti-molekyylä (sininen pallo on ksenon, turkoosi platina ja keltainen fluori)¹⁵

Ensimmäisen vihjeen potentiaalisesta ksenon-yhdisteestä antoi 30-luvulla jo edellä mainittu Pauling, joka artikkelissaan ”The Formulas of Antimonic Acid and the Antimonates” pohti ksenonista mahdollisesti muodostuvan hapon H₄XeO₆ olemassaoloa. Hypoteesiaan hän perusteli siten, että ksenonin ollessa raskas jalokaasu aiheuttaisivat sen ydintä lähempänä olevat elektronikuoret repulsiota alkuaineen valenssielektroneihin, jolloin ne eivät olisi tiukasti sidoksissa ytimeen. Valenssielektronit olisivat näin ollen elektronegatiivisen alkuaineen, kuten hapen, polarisoitavissa mahdollisia sidoksia varten.

Lisäksi ksenonin ja hapen (O²⁻) säteiden suhteeksi saataisiin 0,42, mikä Paulingin mukaan tekisi hypoteettisesta ksenonhaposta stabiilin. Koska hänen mukaansa O²⁻ säteen suhde F⁻ on lähes yksi

yhteen (1,29), voitiin myös mahdolliset ksenonfluoridit muodostaa edellä mainitun ksenonhapon stokiometrian perusteella. Näin Pauling kykeni ennustamaan mahdollisten XeF_6 :n ja XeF_8 :n olemassaolon (pitäen kuitenkin XeF_8 :ia kaksikosta epästabiilimpana, koska Xe^{+6} :lla on enemmän valenssielektroneja käytettävänä kuin Xe^{+8} :lla) ¹.

Kesti kuitenkin lähes 30 vuotta ennen kuin kukaan sai kokeellisesti valmistettua ksenonyhdisteen. Huomatessaan kuinka kaasufaasissa oleva heksafluoroplatinaatti kykeni hapettamaan happimolekyylin, joka on ionisoitumisenergialtaan 12,2 eV, kemisti Neil Bartlett päätteli, että samainen heksafluoroplatinaatti pystyisi hapettamaan myös ionisoitumisenergialtaan 12,13 eV olevan ksenonin ². Hän suunnitteli ja toteutti kokeen, jossa kaasufaasissa oleva PtF_6^+ ja ksenonkaasu olivat aluksi huoneen lämpötilassa suljettuina omiin lasisäiliöihinsä ja erotettuina toisistaan avattavalla sinetillä. Kun kaasuja erottanut sinetti kokeen aikana avattiin, tapahtui haluttu kemiallinen reaktio, jonka lopputuotteena saatiin ensimmäinen jalokaasuyhdiste XePtF_6 eli ksenonheksafluoroplatinaatti. Yhdisteen aitous todistettiin ennen löydöksen julkaisua massaspektometrillä ^{3, 16}.

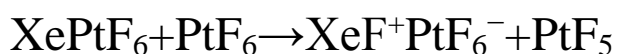


Kuva 3 Ksenon ja kaasumainen heksafluoroplatinaatti reagoivat muodostaen ksenonheksafluoroplatinaattia ¹⁶

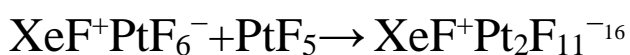
Muodostunut XePtF_6 oli väriltään sinapinkeltaista kiinteää ainetta, jolla oli vähäinen höyrönpaine huoneenlämpötilassa ja joka sublimoitui lämmitettäessä tyhjiössä. Sen stokiometria oli 1:1 ².

Myöhemmässä, 2000-luvulla tehdyssä XePtF₆ luonnetta kuvaavassa tutkimuksissa kyseisen jalokaasuyhdisteen muodostaminen toteutettiin hieman toisenlaisella tavalla: PtF₆ liuotettiin ensin rikkiheksafluoridiin 1:6 suhteessa, minkä jälkeen kyseinen kaasuseos valutettiin kupariputkea pitkin niin sanottuun Kel-F-astiaan. Samaan astiaan valutettiin edellistä kaasuseosta nopeammalla virtausnopeudella ksenonkaasua. Molempien kaasujen virtausnopeutta säädeltiin valuttamalla ne erillisten Monel Nupro SS-4MA -venttiilien läpi. Kun lämpötila pidettiin Kel-F-astiassa 70 kelvinissä ja reaktion lähtöainemäärät pidettiin pieninä, kyettiin tuotteeseen saamaan tarkka 1:1 massasuhte. Tämän jälkeen sinapinkeltainen tuote erotettiin -80 C° ylimääräisestä ksenonista ja rikkiheksafluoridista ja lämmitettiin huoneenlämpöön. Valmis tuote ei liukene vedettömään fluorivetyhappoon ja on diamagneettinen ¹⁶. Valmistusmenetelmä on tarkemman hallittavuutensa takia kvantitatiivisesti Neil Bartlettin käyttämää menetelmää parempi.

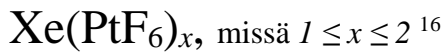
Edellä mainitussa tutkimuksessa¹⁶ huomattiin myös, että lisäämällä heksafluoroplatinaattikaasua ylimäärä ksenonkaasuun nähden saatiin XePtF₆:sta muodostumaan syvän punaista ja öljymäistä Xe(PtF₆)₂:a. Tuotteesta otettu XRDP – analyysi (X-ray powder diffraction photographs) osoitti, että tuotteen stokiometrian poikettua 1:1-suhteesta siinä esiintyi mikrokiderakennetta, jota alkuperäisessä, tasan 1:1-stokiometrisessä XePtF₆:ssa ei ollut havaittu. Kiderakenne oli identtinen sellaisen kiteen kanssa, joka muodostuu XeF₂:sta ja PtF₅:sta suhteessa 1:1. Tämän stokiometriasta hieman poikkeutetun tuotteen värähtelyspektrin analyysi viittasi siihen, että kiderakenne oli muotoa XeF⁺PtF₆⁻, joten sen reaktioyhtälöksi määriteltiin:



Kun tuotteen stokiometriaa muutettiin lähemmäs Xe(PtF₆)₂:n 1:2-suhdetta, saatiin sinapinkeltainen väri muuttumaan öljyisen punaiseksi. XRDP-analyysin mukaan tämä tuote sisälsi kuitenkin samanlaisen XeF⁺PtF₆⁻ -rakenteen kuin aikaisempi keltainen, hieman 1:1-stokiometriasta eronnut tuote. Lämmittämällä tuote yli 60 C° saatiin XRDP-analyysissa hieman vaalentuneelle, punaoranssille, haurastuneelle ja vähemmän lasimaiseksi muuttuneelle tuotteelle XeF⁺Pt₂F₁₁⁻ kiderakenne. Muuttuneen tuotteen reaktioyhtälöksi määritettiin:

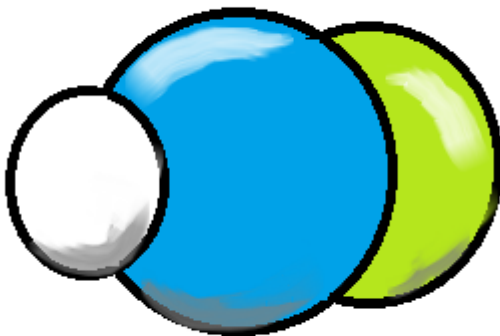


Voidaankin siis todeta, että ksenonheksafluoroplatinaatin ominaisuudet ja sen sisältämien mikrokiteiden rakenne varioivat ksenonin ja heksafluoroplatinaatin stokiometrian



ja lämpötilan perusteella.

3.2. HArF – Hybridoargonfluoridi

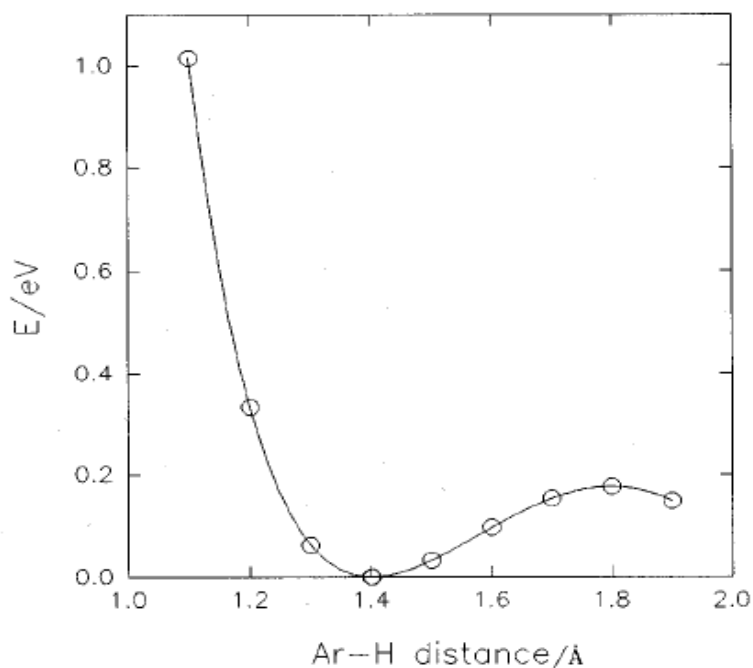


Kuva 4 HArF:n molekyyli malli (valkoinen pallo=vety, sininen pallo=argon ja vihreä pallo fluori) (tehnyt Pekka Isometsä)

Toisin kuin huoneen lämmössä muodostuva XePtF_6 tapauksessa, tarvittiin tulevan argonyhdisteen valmistamiseen 50-luvulla keksittyä matriisi-isolaatiotekniikkaa⁶. Tavallisesti matriisi-isolaatiossa helposti reagoiva vierasaine tuodaan stabiiliin, yleensä jalokaasusta tehtyyn kiinteään matriisiin, jolloin tätä reaktiivista ainetta on helpompi tutkia. Argonyhdisteen valmistamisessa matriisin kiinteä suoja-aine tulisi kuitenkin osaksi reaktiota.

Stabiilin jalokaasuyhdisteen aikaansaamiseksi hyväksi vierasaineeksi oli Lastin ja Georgen tutkimuksessa ⁹ todettu vetyhalidi. Käytettäessä matriisi-isolaatiotekniikkaa jalokaasuyhdisteiden valmistamiseen, tuodaan matriisiin aluksi vierasaineeksi edellä mainittua vetyhalidia, jonka jälkeen systeemiä fotodissosioidaan ultraviolettivalolla. Tällöin vetyhalidin varaus jakaantuu sen vety- ja halidi-osan kesken, minkä jälkeen matriisiin muodostuu lineaarisia HX^+Y^- -yhdisteitä ^{10, 11}. Näitä yhdisteitä kutsutaan yleisesti jalokaasuhyrideiksi, missä Y voi halidin lisäksi olla jokin muu elektronegatiivinen atomi tai yhdiste ¹³.

Edellä viitatussa vuoden 1995 tutkimuksessa ¹⁰ myös ennustetaan mahdollisen argonyhdisteen, hydridoargonfluoridin (HArF), sidosenergioita käyttämällä UCCSD(coupled cluster) – laskentaa.



Kuva 5 Ar-H sidoksen energia suhteessa sen sidospituuteen ¹⁰

Kuten kuvasta 5 voidaan havaita, on yhdisteen stabiiliudelle merkittävän Ar-H sidoksen potentiaalivalli suuruusluokkaa 0,18 eV. Koko yhdisteen sidosenergiaa koskevissa laskuissa yhdistettä ylläpitävän potentiaalivallin suuruudeksi saatiin 0,48 eV, joka stabiloivassa matriisi-isolaatiossa tekisi argon yhdisteen syntetisoinnista kannattavaa ¹⁰. HArF:n teoreettinen stabiilius

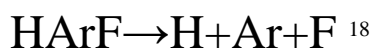
todettiin myös myöhemmässä, HXY-yhdisteiden stabiilisuutta käsittelevässä tutkimuksessa ¹⁷, jossa HArF:in lisäksi stabiiliseksi jalokaasuhydrideiksi koettiin myös HXeF ja HKrF.

Todettuaan HArF:n syntetisoinnin kannattavaksi, aloitti Helsingin Yliopiston tutkijaryhmä valmistelut kyseisen argonyhdisteen syntetisointia varten. Aluksi HArF:n ominaisuuksista tehtiin ennusteita käyttämällä tietokoneella erilaisia kvanttimekaanisia *ab initio* -laskelmia. Laskelmat tehtiin käyttämällä mm. MOLPRO-, ACESII- ja GAUSSIAN -ohjelmapaketteja ¹⁸. Teoreettisiksi sidospituuksiksi ja -energioiksi HArF:lle määritettiin:

Basis set	R(H–Ar)	R(Ar–F)	AE	AE(CP)
AVDZ	136.72	202.84	–0.09(–0.09)	–0.22
AVTZ	133.80	199.26	0.24(0.23)	0.14
AVQZ	133.38	197.96	0.33(0.32)	0.29
AV5Z	132.88	196.90	0.40(0.39)	0.37
AV ∞ Z ^c	132.90	196.33	0.41	0.41
AV ∞ Z ^d	132.86	196.74	0.41	0.40

Kuva 6 HArF:n teoreettiset sidospituudet ja sidosten hajoamisenergiat eri kantafunktiolla laskettuna ¹⁸

Kuvassa 6. R:llä tarkoitetaan sidospituutta, AE:lla (atomization energy) yhdisteen sidoksien hajottamiseen vaadittavaa energiaa:



ja AE(CP):llä hajoamisenergiaa, jossa mahdolliset virheen suuruutta on rajoitettu ns. *Counterpoise correction*-metodilla. Sidospituudet ovat pikometreinä ja energiat elektronivolteina¹⁸. Varsinkin kuvan 6. taulukon alimmista sidosenenergioista huomataan, että ne ovat lähellä edellä mainitun tutkimuksen¹⁰ antamaa 0,48 eV.

Lisäksi määritettiin myös yhdisteen sisältämät värähtelytaajuudet:

Isotopes	Method	Basis set	$\nu(\text{Ar-F})$	$\delta(\text{H-Ar-F})$	$\nu(\text{Ar-H})$
$^1\text{H}^{40}\text{ArF}$	MP2	AVDZ	458(272)	706(33)	2222(1181)
	LMP2	AVDZ	457(270)	707(33)	2223(1169)
	LMP2	AVQZ	483(262)	755(30)	2305(816)
	CCSD(T)	AVDZ	461	674	1865
		AVTZ	474	725	2053
		AVTZ ^a	478(212)	729(25)	2088(1515)
		AVQZ	480	729	2097
$^2\text{H}^{40}\text{ArF}$	LMP2	AVDZ	456(266)	521(10)	1588(631)
	CCSD(T)	AVQZ	479	538	1500
$^1\text{H}^{36}\text{ArF}$	LMP2	AVDZ	465(279)	710(32)	2225(1182)
	CCSD(T)	AVQZ	488	731	2100
$^2\text{H}^{36}\text{ArF}$	LMP2	AVDZ	464(274)	724(9)	1592(645)
	CCSD(T)	AVQZ	487	542	1503

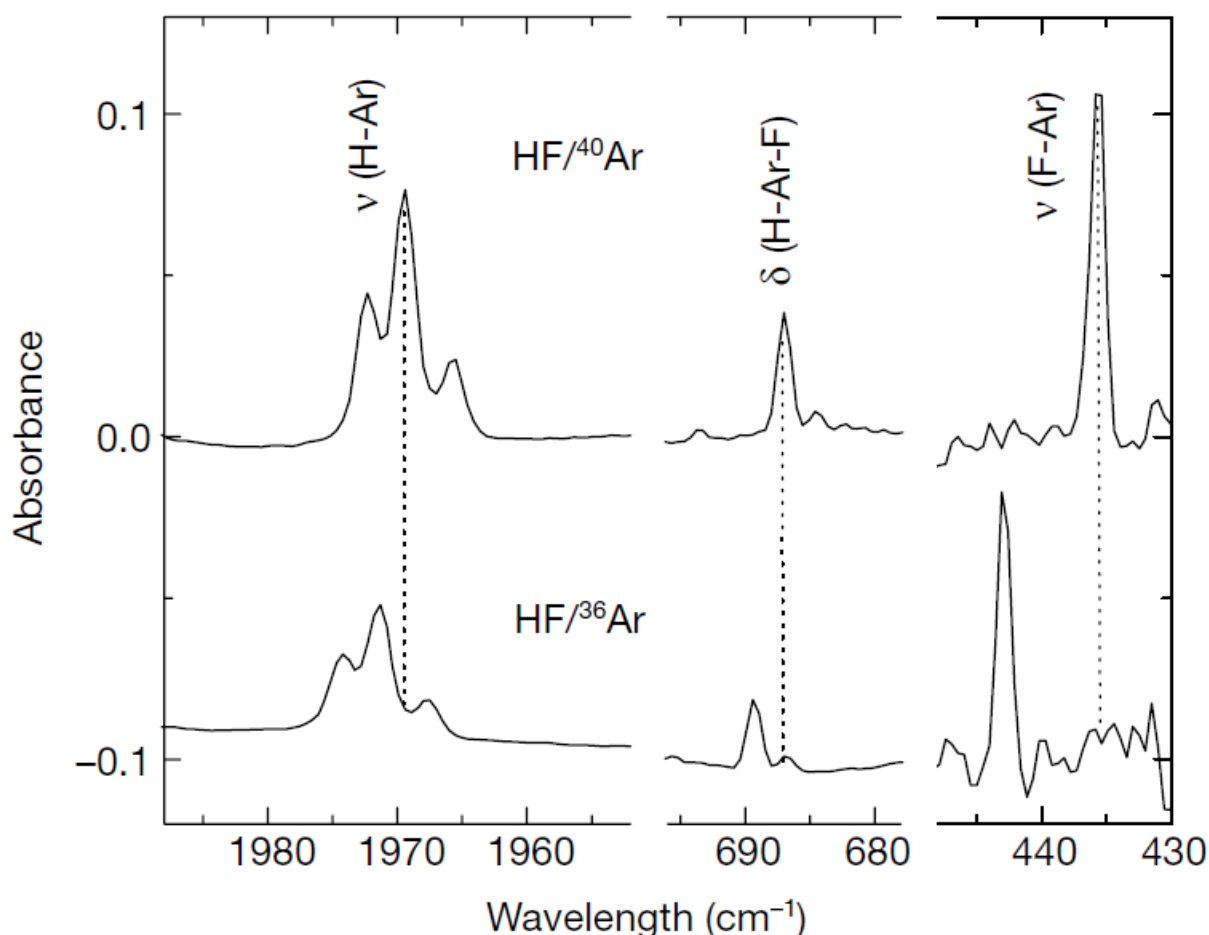
Kuva 7 HArF:n värähtelytaajuudet(cm-1) laskettuina argonin eri isotoopeille, eri metodeilla ja eri kantafunktiolla (set) ¹⁸

sekä perustason energiat(E_0):

System	E_0
$\text{ArF}^+ + \text{H}^-$	18.76
$\text{HAr}^+ + \text{F}^-$	12.16
$\text{H} + \text{Ar} + \text{F}$	5.87
$\text{HAr} + \text{F}^{\text{a}}$	5.87
$\text{ArF} + \text{H}^{\text{a}}$	5.87
HArF	5.72
$\text{Ar} + \text{HF}$	0.00

Kuva 8 Erilaiden argon+vety+fluori-kombinaatioiden perustason energiat ¹⁸

Hydridoargonfluoridi syntetisointi tapahtui kokeellisesti seuraavasti. Argon matriisin valmistamista varten argon-kaasulla (kahta eri isotooppia: ^{40}Ar ja ^{36}Ar) huuhdeltiin HF-pyridiinipolymeeria huoneenlämmössä, minkä jälkeen näiden seos jäähdytettiin 7,5 kelvinin asteessa pidetylle CsI-kiteelle. Näin argon saatiin muodostumaan kiinteäksi matriisiksi vetyfluoridin ympärille. Tämän jälkeen matriisi käsiteltiin MgF_2 -ikkunan läpi suunnatulla, 127–160 nm aallonpituaisella UV-säteilyllä. Kun säteilyttämisen jälkeen matriisia tutkittiin infrapunalla, havaittiin saadussa spektrissä absorptiopiikkejä, jotka kielivät uusien sidosten muodostumisesta, jotka olivat pysyviä alle 27 K:n lämpötilassa ¹². Piikit identifioitiin seuraavasti:

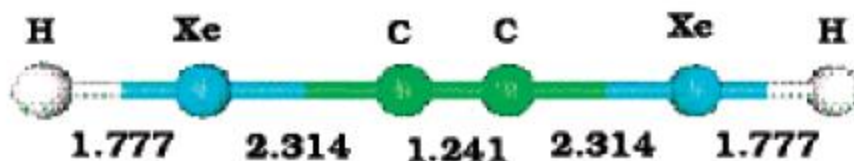


Kuva 9 HArF:n IR-spektri (kahdelle eri argonin isotoopille) ¹²

Värähtelytaajuuksiksi HArF:lle (argonin isotoopilla ^{40}Ar) saatiin kokeellisesti $\nu(\text{Ar} - \text{H}) = 1969 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Ar} - \text{F}) = 435,7 \text{ cm}^{-1}$ ja $\delta(\text{H} - \text{Ar} - \text{F}) = 687,0 \text{ cm}^{-1}$ ¹². Kokeellisista taajuuksista voidaan jälkeenpäin todeta teoreettisten ennusteiden menneen hieman yläkanttiin. Kuvasta 9 käy myös ilmi, kuinka merkittävästi argonin isotooppi vaikuttaa värähdystaajuuksiin. Argon 36 ja fluorin sidospäihin siirtyminen suurempiin taajuuksiin selittyy ^{36}Ar :n pienemmällä massalla isotooppiin ^{40}Ar verrattuna.

3.3. HXeCCXeH

Kuten kappaleissa 2 ja 3.2. todettiin, käy jalokaasuhydridien elektronegatiiviseksi osaksi halidin lisäksi myös elektronegatiivinen yhdiste¹³. Tässä tapauksessa ksenonin polarisoivana aineena toimii hyvin elektronegatiivinen asetyleeniradikaali CCH¹⁹. Kuten HArF:n tapauksessa, myös tämän potentiaalisen ksenonin hydrokarbonaattiyhdisteen HXeCCXeH ominaisuudet ennustettiin laskennallisesti kvanttimekaanisilla tietokoneohjelmilla ennen yhdisteen varsinaista valmistamista¹⁴. Nämä laskelmat antoivat yhdisteen sidospituuksiksi:



Kuva 10 HXeCCXeH:n laskennalliset sidospituudet Ångströmeinä¹⁴

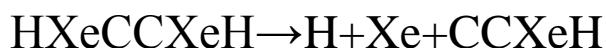
ja värähtelyspektri ja IR intensiteetiksi:

HXeCCXeH

approx assignment	freq	IR intens
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	1967.9	0.0
$\nu_s(\text{Xe}-\text{H})$	1670.8	0.0
$\nu_{as}(\text{Xe}-\text{H})$	1594.7	5450.5
$\delta(\text{H}-\text{Xe}-\text{C})$	667.1	47.5
$\delta(\text{H}-\text{Xe}-\text{C})$	651.6	0.0
$\nu_{as}(\text{Xe}-\text{C})$	454.2	735.3
$\delta(\text{XeC}\equiv\text{CXe})$	129.7	0.0
$\nu_s(\text{Xe}-\text{C})$	60.3	11.0
$\delta(\text{XeC}\equiv\text{CXe})$	48.1	0.0

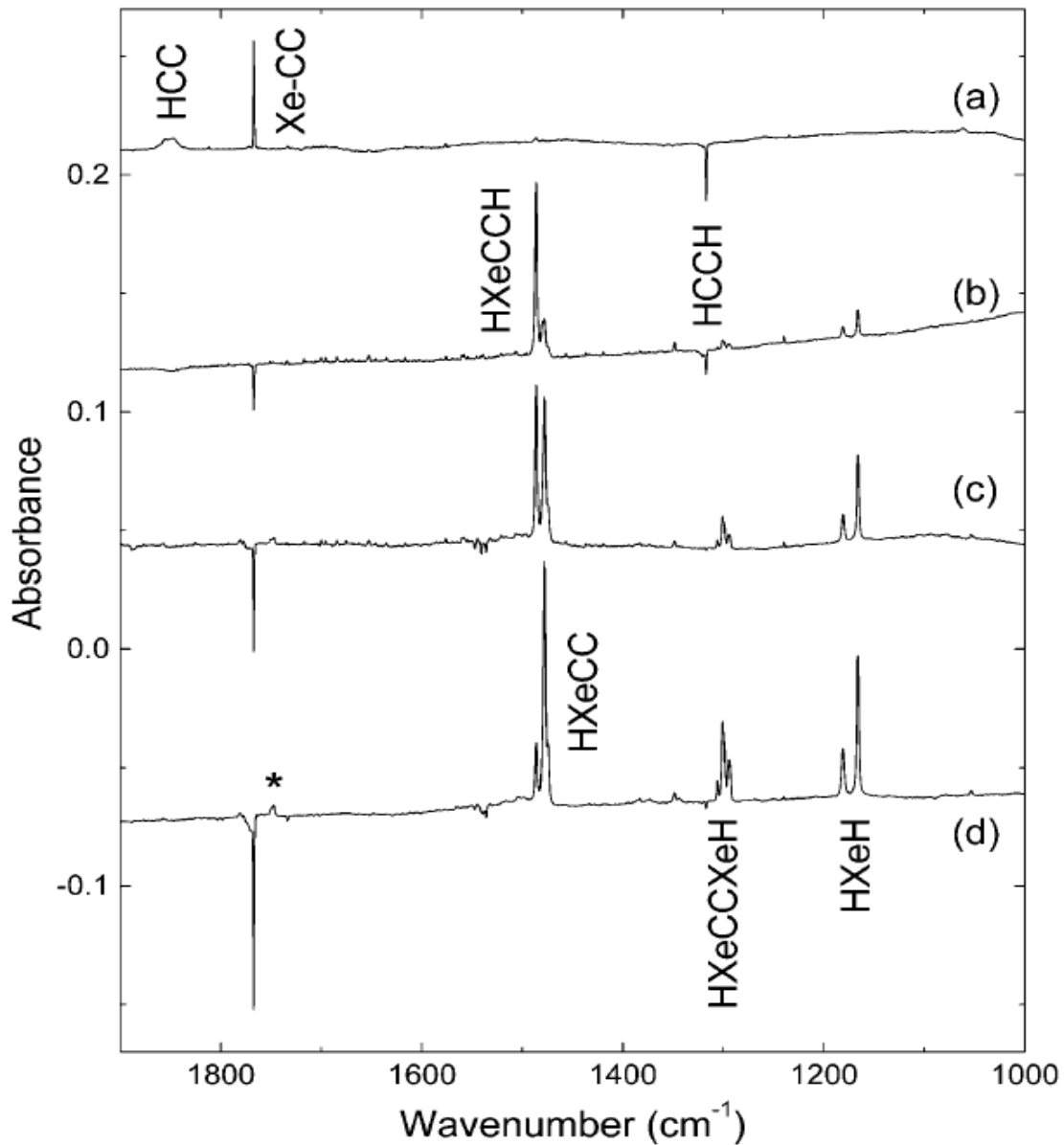
Kuva 11 HXeCCXeH:n laskettu värähtelyspektri (cm⁻¹) ja IR intensiteetti (kmmol⁻¹)¹⁴

Tutkimus myös ennusti, että yhdisteen hajoamistuotteiden



energia on 2,7 eV HXeCCXeH-molekyyliä korkeammalle, minkä vuoksi kyseisen molekyylin valmistamin kokeellisesti olisi kannattavaa¹⁴.

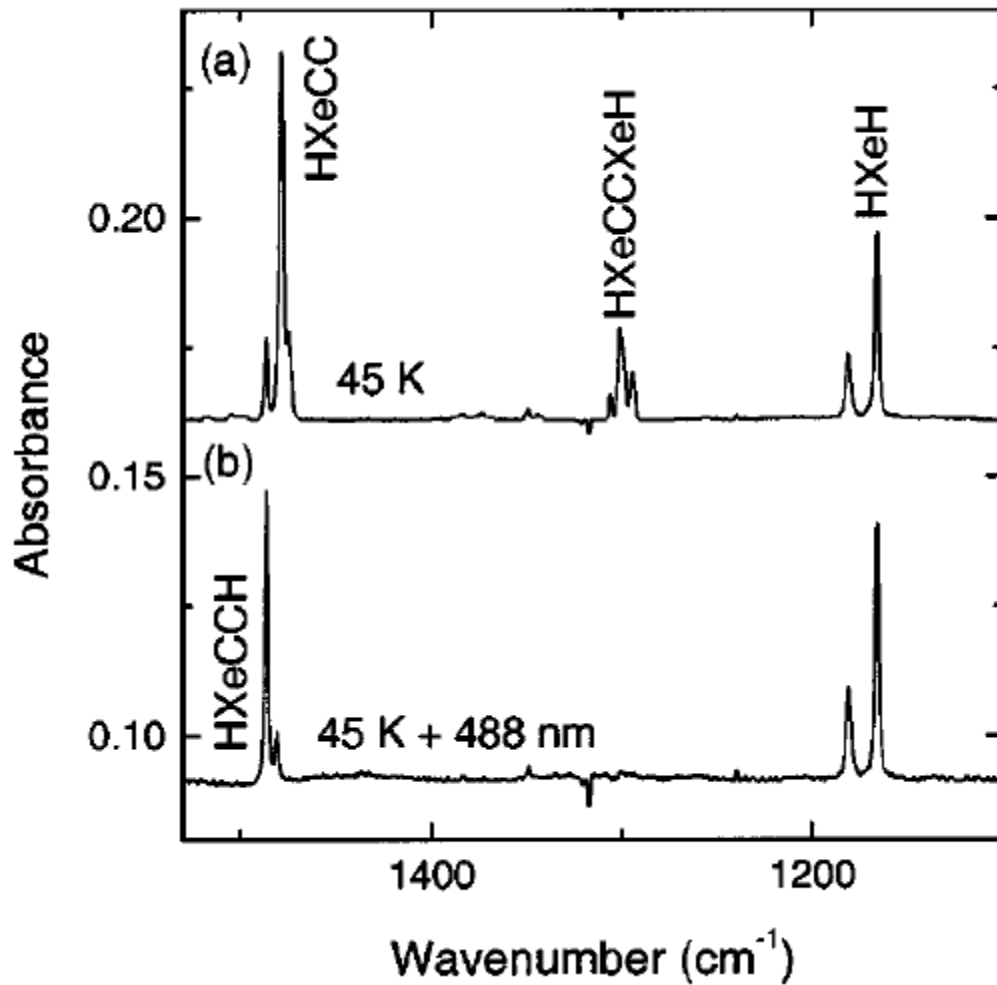
HXeCCXeH saatiin valmistettua kokeellisesti HXeCCH:n kanssa HARF:n valmistuksessa tutussa matriisi-isolaatiossa, jossa matriisiaineena toimivaan kiinteään ksenoniin tuotiin vierasaineksi asetyleeniä (HC₂H). Käsiteltäessä matriisia 8 kelvinin lämpötilassa 193 ja 250 nm valopulsseilla, saatiin asetyyliä muodostumaan elektronegatiivisia asetyleeniradikaaleja. Nostamalla lämpötila noin 40 kelviniin, lähtivät asetyleenistä irronneet vetyatomit liikkeelle muodostamaan CCH-radikaalin kanssa erilaisia ksenonin hydrokarbonaattiyhdisteitä²⁰. Näiden yhdisteiden IR-spektriä saatiin:



Kuva 12 Kokeellisesti tuotettujen ksenon hydrokarbonaattiyhdisteiden IR-spektri ²⁰

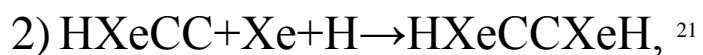
Kuvan 12 osoittama HXeCCXeH-molekyylin H-Xe venytyksen absorptiopiikki osuu aaltoluvulle 1301 cm^{-1} ²⁰.

Myöhemmässä tutkimuksessa ²¹ kävi ilmi HXeCC-radikaalin olennainen merkitys HXeCCXeH:n muodostumiseen. Tämä todennettiin tutkimuksessa vertaamalla kahta matriisi-isolaatio IR-spektriä, jossa toisesta matriisista HXeCC-radikaali oli tuhottu 488 nm valopulssilla:



Kuva 13 Kahden isolaatio-matriisin (a ja b) IR-spektrit ²¹

Kuten kuvasta 12 voidaan havaita, merkitsee HXeCC:n puuttuminen myös HXeCCXH:n puuttumista. Tämän johdosta tutkimusryhmä määritteli HXeCCXeH:lle reaktioyhtälöksi:



Valmistuttuaan HXeCCXeH oli maailman ensimmäinen kaksi jalokaasuatomia sisältänyt yhdiste ²².

4. Yhteenveto ja jalokaasuyhdisteiden tutkimuksen tulevaisuuden näkymät

Se tosiasia, että, jalokaasuilla on täysi valenssielektronikonfiguraatio, ei lopulta koitunut esteeksi jalokaasupohjaisten yhdisteiden valmistamiseen, mistä kertovat edellä mainitut kuvaukset kolmesta jalokaasuyhdisteestä. Siinä missä XePtF₆:n valmistus onnistui sekoittamalla reagensseja huoneen lämmössä, tarvitaan kahden jälkimmäisen yhdisteen valmistamiseen matriisi-isolaatio-olot kylmine valmistamislämpötiloineen. Lisäksi toisin kuin 60-luvulla valmistetun XePtF₆:n tapauksessa, käytettiin HArF:n ja HXeCCXeH:n ominaisuuksien ennustamiseen kvanttimekaanisia yhtälöitä laskevia tietokone-ohjelmia, joilla kyseisten yhdisteiden valmistamisen kannattavuus pystyttiin tarkasti varmentamaan.

Jalokaasuyhdisteiden voitokkaasta tutkimuksesta ja valmistamisesta huolimatta tulevaisuudessa on yhä useita jalokaasuyhdisteisiin ja erityisesti ksenonin yhdisteisiin liittyviä tutkimuskohteita ja ratkaistavia mysteereitä. Seuraavaksi mainittakoon näistä potentiaalisista tutkimuskohteista muutamia.

Lääketieteessä ja arkeologisissa ajoituksissa käytettäviä kryptonin ja ksenonin radioaktiivisia isotooppeja on nykyään hankala säilöä ja hävittää alkuaineen kaasumaisuudesta johtuen, mutta näiden isotooppien käsittely yhdisteinä saattaa helpottaa näitä toimenpiteitä huomaamattomasti. Ksenonin sitominen tällaiseksi helposti käsiteltäväksi yhdisteeksi tarjoaisi yhden potentiaalisen tutkimuskohteen tiedeyhteisölle.²³

Muita mahdollisia tutkimuskohteita ovat esim. ksenonin tutkiminen katalyyttinä katalyyttina vielä valmistamattomien yhdisteiden kuten AuF:n valmistamisessa ²⁴ sekä sen anesteettisen vaikutuksen mekanismien selvittäminen ²³. Lisäksi ns. ”kadonneen ksenonin ongelma” odottaa yhä ratkaisuaan. Lyhyesti ilmaistuna ksenonia on ilmakehässä vähemmän kuin sen määrää ennustavat laskelmat antaisivat ymmärtää. Ksenon voisi siis olla mahdollisesti piiloutunut yhdisteeksi, joka pitäisi onnistua löytämään ²³.

On siis selvää, että jalokaasujen tutkimus tulee jatkumaan vielä pitkälle tulevaisuuteen.

5. Lähteet

- 1 L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1895-1900 (DOI:10.1021/ja01332a016).
- 2 N. Bartlett, *Proceedings of the Chemical Society*, 1962, .
- 3 I. Hargittai, *Struct. Chem.*, 2009, **20**, 953-959 (DOI:10.1007/s11224-009-9526-9).
- 4 J. Happonen, *Kemian avain. 2, Opettajan aineisto*, Otava, Helsingissä, 2001.
- 5 E. RENOUF, *Science*, 1901, **13**, 268-270 (DOI:10.1126/science.13.320.268).
- 6 E. Whittle, D. A. Dows and G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1943.
- 7 J. J. Turner and G. C. Pimentel, *Science*, 1963, **140**, 974-975.
- 8 W. F. Howard Jr. and L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7864-7868.
- 9 I. Last and T. F. George, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 3071-3078.
- 10 M. Pettersson, J. Lundell and M. Räsänen, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 6423-6431.
- 11 M. Pettersson, J. Lundell and M. Räsänen, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 205-210.
- 12 L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell and M. Räsänen, *Nature*, 2000, **406**, 874-876.
- 13 L. Khriachtchev, M. Räsänen and R. B. Gerber, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 183-191.
- 14 J. Lundell, A. Cohen and R. B. Gerber, *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, **106**, 11950-11955.
- 15 M. A. J. Lundell, *Kiehtovaa kemiaa tietokoneella.*, Helsingin yliopisto, http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/kiehtovaa/jalokaasujen_kemiaa, 2003.

- 16 L. Graham, O. Graudejus, N. K. Jha and N. Bartlett, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **197**, 321-334 (DOI:[http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00190-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00190-3)).
- 17 J. Lundell, G. M. Chaban and R. Benny Gerber, *Chemical Physics Letters*, 2000, **331**, 308-316.
- 18 N. Runeberg, M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell and M. Räsänen, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 836-841.
- 19 V. I. Feldman, F. F. Sukhov, A. Y. Orlov and I. V. Tyulpina, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4698-4699 (DOI:10.1021/ja034585j).
- 20 L. Khriachtchev, H. Tanskanen, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen and M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4696-4697.
- 21 H. Tanskanen, L. Khriachtchev, J. Lundell and M. Räsänen, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 8291-8298.
- 22 H. Tanskanen, *Novel Organo-Noble-Gas Hydrides*, Helsingin yliopisto, 2009-09-26.
- 23 L. Khriachtchev, *Physics and chemistry at low temperatures*, Pan Stanford Publishing, Singapore, cop. 2011.
- 24 D. Kurzydowski and W. Grochala, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2008, **634**, 1082-1086.