

Die Chemie des Heliums

Die Quantenchemie hat sich während der beiden letzten Jahrzehnte zu einem der wichtigsten Teilgebiete der Theoretischen Chemie entwickelt.¹⁾ Ursachen dafür sind die ständige Verbesserung quantenchemischer Methoden und vor allem die atemberaubende Weiterentwicklung von Hochleistungscomputern.

Quantenchemische Methoden, vor allem ab-initio-Verfahren, sind heute wirkungsvolle Instrumente, um Moleküle zu untersuchen und zu beschreiben. Routinemäßig können zuverlässige Daten zur Stabilität, Struktur und anderen Eigenschaften von Molekülen berechnet werden. Die Mehrzahl neuer Moleküldaten stammt heute bereits aus quantenchemischen Rechnungen.

Dennoch werden quantenchemische Resultate nicht allgemein akzeptiert, wird die Rolle der Quantenchemie nicht allgemein gewürdigt. Besonders synthetisch arbeitende Chemiker stehen der Fachrichtung Quantenchemie und ihren Forschungsergebnissen bisweilen skeptisch gegenüber. Es wird, nicht nur von dieser Seite, eine Reihe von Vorwürfen an die Adresse der Quantenchemiker gerichtet:

- Quantenchemische Rechnungen bestätigen allzu oft nur das, was bereits durch experimentelle Untersuchungen bekannt ist.

- Quantenchemische Untersuchungen führen zu einer Flut von teils widersprüchlichen Daten. Es hat Fälle gegeben, in denen fehlerhafte experimentelle Befunde durch quantenchemische Rechnungen bestätigt wurden, was den Glauben an die Zuverlässigkeit quantenchemischer Resultate untergraben hat.

- Die Quantenchemie mit all ihren Möglichkeiten hat noch nie zu einer neuen, wichtigen Reaktion oder sogar zu einem neuen Konzept für die Synthese geführt.

Diese Vorwürfe, ob berechtigt oder nicht, sollten dem Quantenchemiker zu denken geben. Die Quantenchemie lebt ebenso wie die Spektroskopie von der Synthese. Ohne das synthetisierte Molekül sind alle quantenchemischen Rechnungen letztlich überflüssig! Daher sollten quantenchemische Untersuchungen im ständigen Kontakt und in Zusammenarbeit mit der Experimentalchemie durchgeführt werden. Der Theoretiker muß, will er die Nützlichkeit seiner Forschungen unter Beweis stellen, stets mit den aktuellen Problemen der Experimentalchemie vertraut sein. Nur mit guten Kenntnissen der experimentellen Situation kann er die chemische Relevanz seiner Untersuchungen voraussehen und beurteilen.

Theoretiker, die ihre Aufgabe ernst nehmen, müssen ständig bemüht sein, die Normen zu verbessern und zu erweitern, die zu einer Eindämmung der Flut unnützer Daten verhelfen. Nicht alle quantenchemischen Resultate können heute publiziert werden. Es existieren bereits umfangreiche Qualitätskriterien, nach denen die Ergebnisse quantenchemischer Untersuchungen bewertet werden können. Diese Kriterien müssen in Zukunft noch konsequenter angewendet werden. Zum Beispiel sollte der in den siebziger Jahren noch häufig beobachtete Fall, daß eine berechnete Molekülform fälschlicherweise als stabiler Grundzustand interpretiert wird, obgleich es sich dabei um einen Übergangszustand zwischen stabileren Molekülkonfigurationen handelt, heute nicht mehr vorkommen. Mittlerweile ist es möglich, routinemäßig Minima und Sattelpunkte auf der Energiehyperfläche zu unterscheiden. Bevor die Resultate quantenchemischer Untersuchungen auf ihre chemische Bedeutung hin interpretiert werden können, müssen alle zur Verfügung stehenden Prüfverfahren angewendet werden.

Darüber hinaus muß der Quantenchemiker mehr noch als jeder andere Wissenschaftler prüfen, ob die Darstellung seiner Resultate für den Nichttheoretiker verständlich ist, ob sie eindeutige Angaben über die Genauigkeit der berechneten Daten enthält und ob aus ihr die chemische Relevanz der quantenchemischen Untersuchung hervorgeht. Wenn diese Kriterien beachtet werden, besteht für die ersten beiden der oben zitierten Vorwürfe kein Grund mehr.

Was jedoch bleibt, ist der Vorwurf, daß die Quantenchemie nicht zu neuen Ideen, Konzepten oder Synthesestrategien führt. Sicherlich kann man darauf erwidern, daß von IR- oder NMR-Spektroskopie auch nicht verlangt wird, daß sie neben wichtigen Moleküldaten neue Reaktionen liefern. Andererseits sind die Möglichkeiten der Quantenchemie weitaus größer als die der Spektroskopie. Sie sollte, wenn richtig eingesetzt, neue Forschungsgebiete für die Chemie erschließen und damit auch den Weg für neue Synthesekonzepte bereiten. Jedoch ist dieses Innovationspotential der Quantenchemie, obgleich es der weitaus wichtigste Aspekt dieser Fachrichtung für die Gesamtchemie sein könnte, bis heute nur in einzelnen Fällen voll ausgeschöpft worden. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang die quantenchemischen Untersuchungen von Schleyer und seiner Arbeitsgruppe (teilweise in Zusammenarbeit mit Pople), die z. B. entscheidende Impulse für die Synthese von

Bor- und Lithium-Kohlenstoffverbindungen mit ungewöhnlichen Strukturen gegeben haben²⁾.

Ich möchte hier ein weiteres Beispiel für das Innovationspotential quantenchemischer Untersuchungen geben, ein Beispiel, das in überzeugender Weise zeigt, wie z. B. ab-initio-Rechnungen neue Einblicke in ein der Synthese unzugängliches Gebiet verschaffen können. Bei diesen Forschungen, die von der Kölner Gruppe für Quantenchemie in Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe von G. Frenking, Stanford Research Institute (SRI) durchgeführt wurden, geht es um die Frage, ob stabile Verbindungen des Edelgases Helium möglich sind und experimentell realisiert werden können^{3,4)}.

Helium ein inertes Element?

Obgleich Helium das zweithäufigste Element im Kosmos ist, existiert eine Chemie des Heliums so gut wie nicht. Im Gegensatz zu den höheren Edelgasen Krypton, Xenon und Radon, die zumindest Verbindungen mit elektronegativen Elementen wie Fluor oder Sauerstoff eingehen, zeigt Helium keine Tendenz, ein Oxid oder Fluorid zu bilden. Da Helium eine abgeschlossene 1s-Elektronenschale besitzt und seine unbesetzten 2s- und 2p-Orbitale energetisch extrem ungünstig liegen, kann eine Bindung zum Helium nur durch Abzug von Elektronen aus der 1s-Schale, nicht aber durch Aufnahme von Elektronen in 2s- oder 2p-Orbitale gebildet werden. Die zur Ablösung eines Elektrons notwendige Energie ist beim Helium mit 24,6 eV sehr hoch. Kein anderes Element sollte daher in der Lage sein, die Elektronen des Heliumatoms in eine Elektronenpaarbindung zu zwingen. Selbst eine elektrostatische Bindung mit Helium sollte äußerst schwierig sein, da die Polarisierbarkeit von Helium nur 0,2 Å³ beträgt.

Anhand der bekannten Ionisationspotentiale (IP) der Elemente läßt sich aber auch ableiten, daß die Dikationen von Sauerstoff (IP₁ = 13,6, IP₂ = 35,1 eV), Stickstoff (IP₁ = 14,5, IP₂ = 29,6 eV) oder Kohlenstoff (IP₁ = 11,3, IP₂ = 24,4 eV) genügend starke Elektronenacceptoren sein sollten, um Helium zu binden. Experimentell läßt sich die Möglichkeit einer Reaktion zwischen Helium und diesen Dikationen nur mit großen Schwierigkeiten überprüfen. Zudem ist sie zu unbestimmt, um einen großen experimentellen Aufwand zu rechtfertigen. In dieser Situation können ab-initio-Rechnungen am besten weiterhelfen. Aber wie beim Experiment müssen auch bei quanten-

chemischen, besonders bei ab-initio-Untersuchungen die vorhandenen Ressourcen, in diesem Falle die Rechenressourcen, rationell und sinnvoll eingesetzt werden. Breit gestreute Rechnungen an allen denkbaren Kombinationen von Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Dikationen sind nicht möglich. Wichtig ist ein konzeptionelles Vorgehen, das eine gezielte Suche nach potentiellen Heliumverbindungen ermöglicht, somit den Rechenaufwand reduziert und gleichzeitig eine Basis für die Interpretation der Rechenresultate liefert. Zum Beispiel sagen die am SRI und in Köln durchgeführten Rechnungen voraus, daß Sauerstoff- und Stickstoff-Dikationen trotz ihrer großen Elektronenaffinität keine geeigneten Bindungspartner für Helium sind, überraschenderweise aber bestimmte elektronische Zustände der Kohlenstoff-Dikationen. Diese und andere Rechenergebnisse zeigen, daß positive Ladungen oder hohe Elektronegativität nicht unbedingt die Voraussetzung für eine bindende Wechselwirkung zwischen Acceptor und Helium sind.

Um Befunde wie diese besser zu verstehen, werden meist die Molekülorbitale auf bindende oder antibindende Wechselwirkungen zwischen den Atomen eines Moleküls hin analysiert. Im Falle der Helium-Acceptor-Systeme half jedoch eine andere Vorgehensweise³⁾. Statt der Molekülorbitale wurde die berechnete Elektronendichteverteilung $\rho(r)$ von Acceptor und Helium-Acceptor-Molekül mit Hilfe eines in Köln entwickelten Bindungsmodells untersucht⁵⁾.

Die Elektronenstruktur potentieller Helium-Bindungspartner

Das Kölner Konzept der Bindungsbeschreibung basiert auf einem wichtigen, jedoch sehr einfachen Ansatz: Die Möglichkeit der Bindungsbildung sollte sich bereits in der Elektronenverteilung der beteiligten Atome abzeichnen, die Bindung selbst sollte sich durch typische Merkmale in der Elektronendichteverteilung zwischen den Atomen bemerkbar machen.

Diese Annahmen haben sich in vielen Untersuchungen atomarer und molekularer Elektronendichteverteilungen bestätigt⁶⁾. An den Atomkernen befinden sich Dichtemaxima, die im Falle gebundener Atome durch einen Pfad maximaler Elektronendichte verknüpft sind⁷⁾. Rechts und links von diesen Dichtepfaden nimmt $\rho(r)$ rasch ab. Die Dichteverteilung im Molekül läßt sich mit dem Bild eines Gebirges veranschaulichen: Die Bergspitzen entsprechen der Dichteverteilung an den Atomen, die Verbindungen zwischen den Berggipfeln, die Bergkämme, den Bindungspfaden zwischen verbundenen Atomen. Eine Bindungsanalyse des Moleküls auf der Basis der Dichteverteilung besteht also darin, alle Dichtepfade im Molekül aufzufinden.

Bei einer Reihe von Helium-Kohlenstoff-Dikationen finden sich Bindungspfade zwi-

schen Helium und Kohlenstoff, die als Abbilder kovalenter Bindungen interpretiert werden können.

Warum geht Helium nur mit bestimmten Kohlenstoff-Dikationen kovalente Bindungen ein? Diese Frage läßt sich auch über die Dichteanalyse beantworten. Dazu muß die Laplace-Verteilung von $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, untersucht werden. Die Laplace-Verteilung einer Funktion gibt an, wo sich diese Funktion konzentriert, dort ist $\nabla^2\rho(r)$ negativ, und wo sie ausgedünnt ist, dort ist $\nabla^2\rho(r)$ positiv. Man kann also die Laplace-Konzentration der Elektronen, d. h. $-\nabla^2\rho(r)$, dazu verwenden, die Elektronenstruktur von Atomen und Molekülen zu charakterisieren.

In Abbildung 1 sind berechnete Laplace-Verteilungen einiger Kohlenstoff-Dikationen dargestellt. Die atomaren Laplace-Konzentrationen haben eine typische Struktur: Man erkennt zwei sphärische Bereiche mit relativ großer Laplace-Konzentration, einen inneren in der Nähe des Atomkerns und einen äußeren im Valenzbereich. Offensichtlich spiegelt die Laplace-Konzentration $-\nabla^2\rho(r)$ die Schalenstruktur der Elektronenhülle wider. Deshalb ist es reizvoll, die innere Konzentrationssphäre den 1s-Elektronen, die äußere den Valenzelektronen zuzuordnen. Analysiert man die berechneten Valenzschalenkonzentrationen verschiedener Dikatio-

nen, wird deutlich, welches Dikation als Bindungspartner für Helium geeignet ist. Beim ¹S-Grundzustand des C²⁺-Ions (Abbildung 1a) ist die Konzentrationsverteilung in der Valenzschale isotrop in Einklang mit der Tatsache, daß die beiden Valenzelektronen das 2s-Orbital besetzen. Der Atomkern wird in diesem Fall in allen Richtungen gleichmäßig durch Elektronendichte abgeschirmt, zwischen Helium und C²⁺(¹S) sind nur elektrostatische Wechselwirkungen aufgrund der beiden positiven Ladungen möglich. Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, die zu kovalenten Bindungen führen, sind wenig wahrscheinlich.

Bei dem angeregten ³P-Zustand des C²⁺-Ions, in dem jetzt 2s- und 2p_x-Orbital besetzt sind (Abbildung 1b), fällt die anisotrope Konzentrationsverteilung der beiden Valenzelektronen auf. Dort, wo man das 2p_x-Elektron erwarten sollte, ergeben die Rechnungen zwei Konzentrationsmaxima, dazwischen in y-Richtung findet man tiefe Konzentrationslöcher in der Valenzschale. Diese Löcher verleihen dem C²⁺(³P)-Ion ausgeprägte Acceptoreigenschaften. Das C²⁺(³P)-Ion kann die Elektronen eines potentiellen Donors wie Helium in die Löcher in seiner Valenzschale ziehen und so eine Elektronenpaarbindung zu Helium bilden. Dies wird durch ab-initio-Rechnungen bestätigt³⁾.

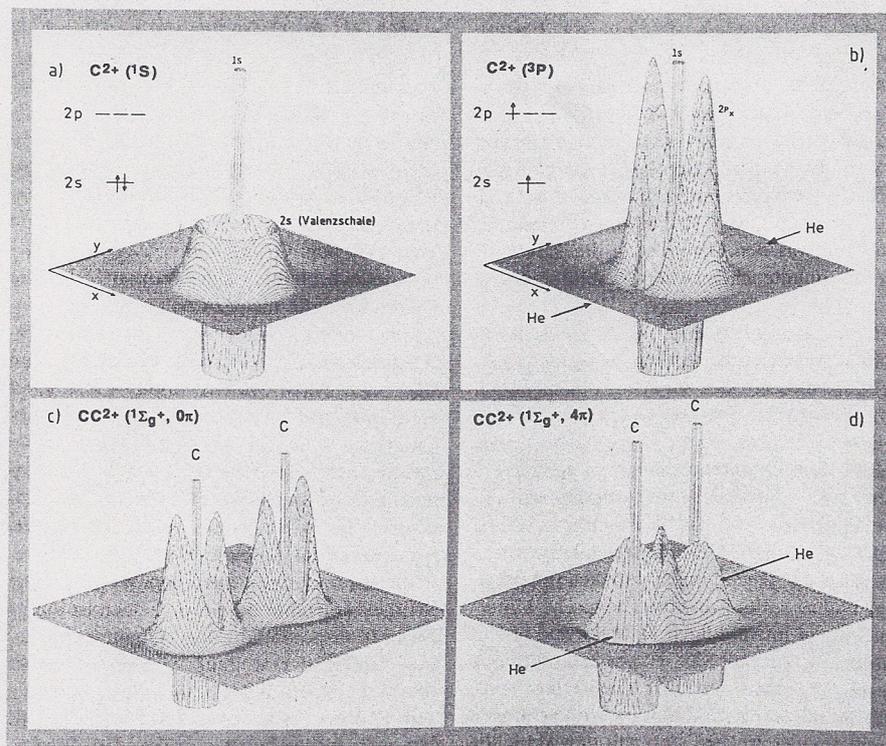


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der berechneten Laplace-Konzentration $-\nabla^2\rho(r)$ für (a) C²⁺(¹S), (b) C²⁺(³P), (c) CC²⁺(¹Σ_g⁺, 0π), (d) CC²⁺(¹Σ_g⁺, 4π). Die Konzentrationswerte sind oberhalb und unterhalb vorgegebener Schranken zur besseren Darstellung abgeschnitten.

(¹Σ_g⁺, 0π), (d) CC²⁺(¹Σ_g⁺, 4π). Die Konzentrationswerte sind oberhalb und unterhalb vorgegebener Schranken zur besseren Darstellung abgeschnitten.

In der Laplace-Verteilung der CC^{2+} -Ionen sind ebenso wie bei den Atomen innere und äußere Konzentrationsschale zu erkennen, nur daß jetzt die Valenzschalen aufgrund der Bindungsbildung in charakteristischer Weise verformt sind (s. Abbildungen 1c und 1d). Im ${}^1\Sigma_g^+(0\pi)$ -Zustand ergeben die Rechnungen im σ -Bereich entlang der Bindungsachse vier Konzentrationsmaxima, zwei zwischen den Atomkernen, zwei im Bereich der einsamen Elektronenpaare. In π -Richtung finden sich Konzentrationslöcher in der Valenzschale. Die Konzentrationsverteilung spiegelt die Elektronenstruktur des Dikations wider: Bindende und nichtbindende σ -Molekülorbitale sind besetzt, jedoch keines der π -Orbitale (0π).

Werden vier der σ -Elektronen des $CC^{2+}({}^1\Sigma_g^+, 0\pi)$ in π -Molekülorbitale überführt, entsteht der angeregte $CC^{2+}({}^1\Sigma_g^+, 4\pi)$ -Zustand (Abbildung 1d), der eine grundsätzlich verschiedene Konzentrationsverteilung aufweist. Die Konzentrationsmaxima befinden sich nun im π -Bereich, während im σ -Bereich tiefe Konzentrationslöcher auftauchen, tiefer als die π -Löcher des Grundzustands. Schon vom Erscheinungsbild der Konzentrationsverteilung von Grund- und angeregtem Zustand wird ersichtlich, daß der ${}^1\Sigma_g^+(4\pi)$ -Zustand wahrscheinlich der bessere Helium-Acceptor ist. Wie aus Abbildung 1 deutlich und durch ab-initio-Berechnungen bestätigt wird, sind $C^{2+}({}^3P)$ und $CC^{2+}({}^1\Sigma_g^+, 4\pi)$ geeignete Bindungspartner für Helium. Sie können mit einem oder zwei Heliumatomen Bindungen eingehen. Energieminima ergeben sich für HeC^{2+} , He_2C^{2+} , $HeCC^{2+}$, $HeCHe^{2+}$ und He_2CC^{2+} -Ionen³⁾. Elektronendichte- und Laplace-Verteilung zeigen, daß relativ starke, semipolare, kovalente Bindungen jeweils zwischen He und benachbarten C-Atom vorliegen. Dafür sprechen auch die berechneten Bindungslängen und Bindungsenergien, die auf Ähnlichkeit mit CH-Bindungen in den isoelektronischen Kohlenwasserstoffen schließen lassen. Trotz der Stärke der CHe-Bindungen sind diese Heliumverbindungen thermodynamisch nicht stabil: Aufgrund der ab-initio-Rechnungen muß davon ausgegangen werden, daß die Abspaltung von He^+ -Ionen oder andere Zerfallsreaktionen exotherm verlaufen. Dies schließt andererseits nicht aus, daß einige der berechneten Systeme eine so hohe Zerfallsbarriere besitzen, daß sie als metastabile Moleküle auftreten können.

Voraussetzungen für die Existenz stabiler Heliumverbindungen

Die Elektronendichte-Analyse der untersuchten Kohlenstoff-Dikationen und ihrer potentiellen Heliumverbindungen zeigt, unter welchen elektronischen Voraussetzungen Acceptor-Heliumverbindungen entstehen und wie sich diese am besten charakterisieren lassen:

- Heliumverbindungen sind am besten als Donor-Acceptor-Komplexe zwischen dem sehr schwachen Donor Helium und einem starken Acceptor X zu verstehen.
- Damit X ein starker Acceptor für Heliumelektronen ist, muß er tiefe σ -Konzentrationslöcher in seiner Valenzschale besitzen. Diese σ -Löcher entsprechen leeren, bindenden σ -Molekülorbitalen, welche s-Elektronen von Helium aufnehmen können.
- Acceptor-moleküle mit unbesetzten bindenden σ -Molekülorbitalen müssen über besetzte, bindende π -Orbitale verfügen, damit die Stabilität des Moleküls garantiert ist. Es ist daher naheliegend, daß der Acceptor π -Bindungen, am besten Dreifachbindungen, besitzt.
- Dadurch, daß der Acceptor Heliumelektronen in seine Valenzschale zieht, entsteht eine semipolare kovalente He-X-Bindung. Dies zeigt sich in der Elektronendichteverteilung durch einen Bindungspfad und eine in der Konzentrationsverteilung deutlich werdende Polarisation der Heliumelektronen zum Bindungspartner X.
- π -Konzentrationslöcher sind nicht geeignet, Heliumelektronen aufzunehmen, da Helium im Grundzustand keine p-Elektronen besitzt.
- Hohe positive Ladungen oder große Elektronegativität machen einen Acceptor nicht automatisch zum Bindungspartner für

Helium. Umgekehrt muß ein Acceptor, der σ -Konzentrationslöcher besitzt, nicht unbedingt mehrfach positiv geladen sein, um Helium zu binden.

Ein Acceptor, der nach diesen Gesichtspunkten zugeschnitten ist und der auf beeindruckende Weise bestätigt, daß Heliumaffinität nicht prinzipiell ein Dikation verlangt, ist das Ethynylkation, HCC^+ . In Abbildung 2a ist die berechnete Laplace-Konzentration des $HCC^+({}^1\Sigma_g^+, 4\pi)$ -Zustandes dargestellt. Das Monokation kann über sein σ -Loch am terminalen Kohlenstoffatom Helium binden. Ab-initio-Rechnungen sagen ein nichtlineares Monoheliumacetylen-Kation (Abbildung 2b) mit kovalenter, semipolarer HeC-Bindung (Dissoziationsenergie: 59 kcal/mol voraus³⁾. Wichtiger noch: Alle möglichen Zerfallsrouten sind nach den Rechnungen stark endotherm, was bedeutet, daß $HeCCH^+$ das erste berechnete, thermodynamisch stabile Helium-Monokation repräsentiert. In dieser Heliumverbindung kann der Wasserstoff gegen eine Alkylgruppe oder andere organische Substituenten ausgetauscht werden. Alle Monoheliumalkin-Kationen sollten thermodynamisch stabil und in der Gasphase beobachtbar sein.

Die hier beschriebenen ab-initio-Resultate waren eine wichtige Konsequenz der gezielten Suche nach Heliumverbindungen. Zudem waren sie der Ausgangspunkt für die Frage nach neutralen Heliumverbindungen. In Hinblick auf die Ergebnisse für $HeCCH^+$ war es naheliegend, isoelektronischen Borverbindungen zu untersuchen, jedoch erwies sich keine der berechneten potentiellen Helium-Borverbindungen (z. B. $HeBCH$) als thermodynamisch stabil. Es scheint, daß die Heliumaffinität eines Boratoms mit σ -Loch nicht groß genug ist.

Berylliumoxid ist ebenfalls isoelektronisch mit HCC^+ . Das Be-Atom trägt wegen des ionischen Charakters der BeO-Bindung eine hohe positive Partialladung. Dazu kommt, daß ein tief liegendes σ -Orbital des BeO unbesetzt ist und damit die Voraussetzungen für eine stabilisierende Wechselwirkung mit He erfüllt sind. In der Tat läßt sich aufgrund der ab-initio-Rechnungen ein stabiles $HeBeO$ mit linearer Geometrie voraussagen. Die Dissoziation in Helium und BeO ist mit 3,5 kcal/mol endotherm. Nach der Elektronendichteanalyse existiert keine kovalente, jedoch aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem BeO-Dipol und dem induzierten Dipolmoment des Heliumatoms eine elektrostatische Bindung zwischen Helium und $BeO^{3,8)}$.

Wie kann man Heliumverbindungen synthetisieren?

Die auf quantenchemische Rechnungen begründete Voraussage stabiler Heliumverbindungen ist in vieler Hinsicht, nicht nur vom bindungstheoretischen Standpunkt interessant. Für den Experimentalchemiker werden diese Voraussagen jedoch erst dann reizvoll, wenn aufgrund der theoretischen Untersu-

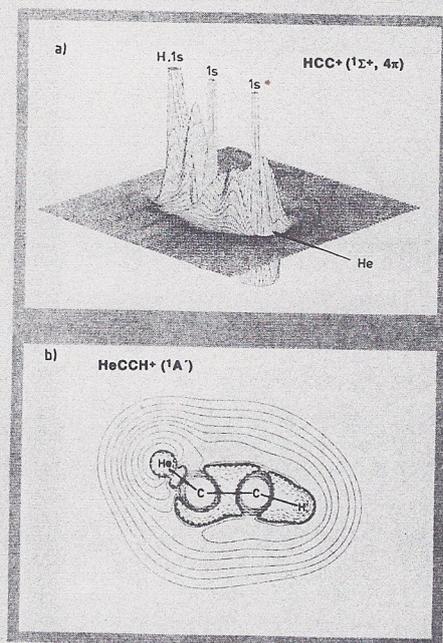
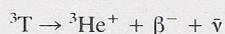
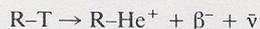


Abb. 2. (a) Perspektivische Darstellung der berechneten Laplace-Konzentration $-\nabla^2\rho(r)$ für $HCC^+({}^1\Sigma_g^+, 4\pi)$. (b) Konturliniendiagramm der berechneten Laplace-Konzentration (ohne 1s-Konzentration am C) von $HeCCH^+ (1A')$. Die gestrichelten Konturlinien verlaufen in Bereichen mit Elektronenkonzentration. Die Bindungspfade zwischen den Atomen sind durch dicke, ausgezogene Linien angegeben.

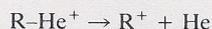
chung auch Impulse für die experimentelle Darstellung von Heliumverbindungen folgen. Natürlich läßt sich spekulieren, daß im interstellaren Raum, wo Heliumionen und Kohlenstoff enthaltende Staubpartikel wahrscheinlich reichlich vorhanden sind, reaktive Stöße zu Helium-Kohlenstoffionen führen können. Eine Simulation dieser Reaktionen unter Laborverhältnissen (Beschluß einer Graphitoberfläche mit Heliumionen) scheint die Existenz von HeC^{2+} oder HeCCHe^{2+} zu bestätigen⁹⁾. Jedoch ist diese Methode zur Darstellung von bestimmten Helium-Kohlenstoffverbindungen wenig nützlich. Eine bessere Alternative bietet ein Verfahren, das schon seit dreißig Jahren zur Erzeugung von Carbokationen herangezogen wird. Tritium zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12,5 Jahren zu He^+ -Ionen:



Da es möglich ist, tritiumhaltige Kohlenwasserstoffe zu synthetisieren, sollte man die folgende Reaktion erwarten:



Diese Reaktion ist für viele tritiumhaltige Kohlenwasserstoffe untersucht worden, nicht um Heliumverbindungen nachzuweisen, sondern um Carbokationen R^+ als Zerfallsprodukte von RHe^+ zu generieren:



Beim Zerfall von CH_3T wurden verschwindend kleine Mengen ($0,6 \pm 0,0,1\%$) von CH_3He^+ nachgewiesen¹⁰⁾. In Hinblick auf die für Heliumverbindungen oben genannten Voraussetzungen ist dies jedoch nicht verwunderlich: Das Methylkation ist ein viel zu schwacher Acceptor, als daß es Helium kovalent binden könnte. Nach ab-initio-Rechnungen betragen der C-He-Abstand im potentiellen CH_3He^+ -Ion 2,05 Å, die Dissoziationsbarriere nur 0,3 kcal/mol¹¹⁾.

Aufgrund der ab-initio-Rechnungen sollten Monotritioalkine wesentlich bessere Vorstufen für Heliumverbindungen sein:



Wenn es möglich ist, dieses Experiment in der Gasphase durchzuführen, dann besteht eine berechtigte Chance stabile Monoheliumalkin-Kationen zu erhalten¹²⁾.

Auch im Falle des Heliumberylliumoxids sollte ein experimenteller Nachweis möglich sein. Dazu müßte das polymere BeO bei hohen Temperaturen in die monomere Form überführt werden. Wenn es gelingt, monomeres BeO in flüssiges Helium einzuleiten, sollte HeBeO gebildet werden. Ein weiteres Problem ist dann der Nachweis von HeBeO neben BeO . Auch hier können quantenchemische Rechnungen helfen. Es ist möglich, die IR-Spektren von HeBeO und BeO zu berechnen^{3, 8)}. Dabei zeigt sich, daß die BeO -Streckschwingung im HeBeO

um ca. 100 Wellenzahlen nach hohem Feld verschoben ist. Darüber hinaus gibt es zwei Frequenzen im IR-Spektrum des HeBeO , die im BeO nicht auftreten. Eine davon ist intensiv genug, um experimentell nachgewiesen zu werden. Mit Hilfe empfindlicher IR-Messungen sollte deshalb HeBeO von BeO zu unterscheiden sein.

In der Vergangenheit hat man immer wieder nach Edelgasverbindungen gesucht und ist bei Krypton, Xenon und Radon fündig geworden¹³⁾. Nur die Edelgase Helium, Neon und Argon haben sich allen Versuchen, sie mit anderen Elementen oder Molekülen zur Reaktion zu bringen, bisher widersetzt und gelten daher als inert. Diese Annahme muß in Hinblick auf die Aussagen der ab-initio-Rechnungen revidiert werden. Auch Neon und Argon sollten wie Helium mit Kohlenstoff-Dikationen oder BeO kovalent oder elektrostatisch gebundene Moleküle bilden^{8, 14)}. Der erste Anstoß zu einer Realisierung dieser Voraussagen ist gegeben. Sowohl Theorie als auch Experiment sind bei der Weiterentwicklung der Helium-Neon-Argonchemie gefordert.

Dieter Cremer,

Lehrstuhl für Theoretische Chemie
der Universität Köln

1) Siehe z. B. R. Ahlrichs, Nachr. Chem. Tech. Lab. 36, 738 (1988).

2) Siehe z. B. K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer und J. Chandrasekhar, J. Am. Chem. Soc. 101, 4843 (1979). Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten findet sich in W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer und J. Pople: „Ab initio Molecular Orbital Theory“. John Wiley, New York 1986.

3) W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer und J. R. Collins, J. Am. Chem. Soc. 109, 5917 (1987).

4) Siehe dazu auch Nachr. Chem. Tech. Lab. 36, 496 (1988) („ HeBeO – ein stabiles Molekül“). Die dort von R. Janoschek gemachte Korrektur zu einer Zeitungsmeldung hinsichtlich der Urheberschaft der Arbeiten zum Heliumproblem ist unvollständig und muß erneut korrigiert werden: Die theoretischen Untersuchungen zur Heliumchemie wurden nicht bei IBM und nur teilweise an der TU Berlin durchgeführt. Sie wurden in ihren wesentlichen Teilen am Stanford Research Institute, Kalifornien, unter Leitung von G. Frenking (vormals TU Berlin) und an der Universität Köln unter Leitung von D. Cremer durchgeführt, teilweise unterstützt durch DFG und Fonds der Chemischen Industrie.

5) D. Cremer und E. Kraka, Croat. Chem. Acta 57, 1265 (1985); D. Cremer in Z. B. Maksic (Hrsg.): „Modelling of Structure and Properties of Molecules“. Ellis Horwood, Chichester 1987. Das Bindungsmodell basiert auf theoretischen Arbeiten von R. F. W. Bader. Siehe z. B. R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang und Y. Tal, Rep. Prog. Phys. 44, 893 (1981).

- 6) *D. Cremer* und *E. Kraka* in *Z. B. Maksic* (Hrsg.): „Theoretical Models of Chemical Bonding“, Band 2. Springer Verlag, Heidelberg, im Druck.
- 7) Das Vorliegen eines Dichtepfads ist die notwendige Voraussetzung für eine kovalente Bindung. Eine hinreichende Bedingung wird aus Eigenschaften der Energiedichteverteilung im Bindungsbereich abgeleitet: *D. Cremer* und *E. Kraka*, *Angew. Chem.* 96, 612 (1984).
- 8) *G. Frenking*, *W. Koch*, *J. Gauss* und *D. Cremer*, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 8007 (1988).
- 9) *S. E. Young* und *M. J. Coggiola*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 74, 137 (1986).
- 10) *A. H. Snell* und *F. Pleasonton*, *J. Phys. Chem.* 62, 1377 (1958).
- 11) *M. W. Wong*, *R. H. Nobes* und *L. Radom*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 233.
- 12) In der Lösungsphase werden Alkinylkationen und deren Folgeprodukte gebildet: *G. Angelini*, *M. Hanack*, *J. Vermehren* und *M. Speranza*, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1298 (1988).
- 13) *N. Bartlett*: „The Chemistry of Noble Gases.“ Elsevier, Amsterdam 1971.
- 14) *G. Frenking*, *W. Koch*, *F. Reichel* und *D. Cremer*, *J. Am. Chem. Soc.*, in Vorbereitung. ■