

Ksenonsyanidien ennustaminen ja valmistaminen

Pro gradu -tutkielma

TEEMU ARPPE

Fysikaalisen kemian laboratorio
Kemian laitos, Helsingin yliopisto

1. marraskuuta 2012



Tiedekunta Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta	Laitos Kemian laitos	
Tekijä Teemu Arppe		
Työn nimi Ksenonsyanidien ennustaminen ja valmistaminen		
Oppiaine Fysikaalinen kemia		
Työn laji Pro gradu -tutkielma	Aika Marraskuu 2012	Sivumäärä 20
Tiivistelmä Jalokaasu ksenonin yhdisteitä tunnetaan satamäärin, mutta vieläkään ei tiedetä tarkasti, kuinka ksenon sitoutuu maankuoressa tai ihmisessä. Uusien ksenonyhdisteiden valmistaminen voi siten hyödyttää kemian ohella esimerkiksi geologian tai lääketieteen tutkimusta. Tässä tutkielmassa kuvaan, miten valmistimme matriisi-isolaation avulla halogenoidut ksenonsyanidimolekyylit CIXeCN, CIXeNC ja BrXeCN. Molekyylit muodostuivat, kun ksenonmatriisiin, jossa oli kloorisyaania (ClCN) tai bromisyaania (BrCN), kohdistettiin ultraviolettisäteilyä. Molekyylien määrä kasvoi matriisia lämmittämällä. Tulosten vahvistamiseksi kokeita toistettiin hiili-13-isotooppia sisältäneellä kloorisyaanilla. Tutkittavien molekyylien valinta ja infrapunaspektroskopiolla tehty tunnistaminen tukeutuivat kvanttikemiallisiin tiheysfunktionaalilaskuihin. Tutkimuksen tulokset vahvistavat tietojamme siitä, milloin laskennallisesti vakaa jalokaasumolekyylipystytään valmistamaan matriisi-isolaatiolla ja miten laskennallisten värähtelytaajuuksien avulla voidaan tulkita matriisissa mitattuja spektrejä. Tutkimuksen pohjalta voidaan hahmotella muutamia ehdokkaita seuraaviksi jalokaasusyanideiksi.		
Avainsanat Jalokaasumolekyylit, syanidit, matriisi-isolaatio, tiheysfunktionaalilaskut		
Säilytyspaikka		
Muita tietoja Tämän teoksen käyttöoikeus: Creative Commons Nimeä 1.0 Suomi		

Sisältö

1 Johdanto	1
2 Jalokaasumolekyylien tutkimusmenetelmistä	2
2.1 Matriisi-isolaatio	2
2.2 Jalokaasumolekyylien synty ja rakenne	3
2.3 Jalokaasumolekyylien mallintaminen	4
3 Kokeelliset menetelmät	5
4 Laskennalliset tulokset	7
5 Kokeelliset tulokset ja pohdinta	10
5.1 ClCN-kokeet	10
5.2 BrCN-kokeet	14
6 Johtopäätökset	15
Viitteet	16
Liite	20

1 Johdanto

Ksenontutkimusta motivoi kaksi haasteellista kysymystä. Tarvitsemme tietoa ksenonin sitoutumisesta selvittääksemme, miksi ksenon toimii hyvin nukutusaineena^[1] ja miksi ksenonia on kryptonin verrattuna Maan ilmakehässä puolet vähemmän kuin Auringossa^[2]. Havainnot kytkeytyvät toisiinsa: Jos ilmasta puuttuva ksenon olisi sitoutunut kallioperään ja sitä pystyttäisiin louhimaan, ksenonin hinta todennäköisesti putoaisi. Juuri ksenonin kalleus rajoittaa tämän ihmisen ja ympäristön kannalta lähes ihanteellisen nukutusaineen käyttöä.^[3] Tähän tutkielmaan liittyvässä tutkimuksessa ksenonin kemiaa selvitettiin valmistamalla uudet ksenonsyanidit* ClXeCN, ClXeNC ja BrXeCN.^[4]

Ksenon ja syanidit ovat harvinainen yhdistelmä. Jalokaasu ksenonilla on ylipäätään tapana valita seuransa tarkasti. Vaikka ksenon löydettiin 1800-luvun lopussa, vasta vuonna 1962 onnistuttiin valmistamaan ensimmäinen ksenon-yhdiste, ksenonheksafluoroplatinaatiksi nimetty suola^[5]. Pian tämän löydön jälkeen julkistettiin ksenonfluoridit XeF₄^[6] ja XeF₂^[7,8].

Kymmenessä vuodessa ksenoniyhdisteitä oli tuotettu useita kymmeniä.^[9] Joukossa oli matriisi-isolaatiotekniikalla valmistettu XeCl₂-molekyylit^[10] mutta ei vielä yhtään syanidia. Ksenonin ja syanidin liitto toteutui vuonna 1987 yhdisteessä HCNXeF⁺AsF₆⁻ sekä samanlaisissa suoloissa, joissa oli vetyatomien paikalla jokin orgaaninen ryhmä, esimerkiksi metyyliryhmä.^[11] Myös vastaava kryptoniyhdiste HCNKrF⁺AsF₆⁻ tunnetaan.^[12] Varauksettomista ksenonsyanidimolekyyleistä tietyvästi suurin on C₆F₅XeCN, jossa ksenoniatomi on kiinnittynyt fenyyliin.^[13]

Jalokaasumolekyylien kirjo alkoi monipuolistua 1995, kun Räsänen tutkimusryhmä Helsingin yliopistosta valmisti matriisi-isolaatiota käyttäen hydridit HXeCl, HXeBr, HXeI ja HKrCl.^[14] Ensimmäisten joukossa päivänvalon – oikeastaan ultraviolettivalon – näkivät myös syano- ja isosyanomolekyylit HXeCN ja HXeNC sekä HKrCN.^[15] Myöhemmin valmistettiin isosyaanihaposta molekyylit HXeNCO^[16] sekä syanoasetyleenistä molekyylit HXeCCCN ja HKrCCCN^[17]. Jalokaasuhydridejä tunnetaan nykyisin pitkälti yli 20.^[18–20] Joukossa ovat ensimmäinen argonmolekyylit HArF^[21] sekä avokuorinen HXeO^[22] ja tästä johdettu vesimolekyylin ja kahden ksenoniatomin liitto HXeOXeH^[23]. Tässä tutkielmassa käsiteltävä tutkimus toi Räsänen ryhmän valmistamien 30 jalokaasumolekyylin joukkoon ensimmäiset vetyä sisältämättömät molekyylit.

*Tässä tutkielmassa syanideihin luetaan myös isosyanidit, kuten ClXeNC.

2 Jalokaasumolekyylien tutkimusmenetelmistä

Jalokaasuyhdisteitä voidaan valmistaa ja tutkia mukavasti matriisi-isolaation avulla.^[24] Tällä tekniikalla herkästi reagoivat jalokaasumolekyylit saadaan pysymään koossa riittävän kauan mittauksia varten. Sitä, yhdistyvätkö tutkittavat atomit ja radikaalit molekyyleiksi ensinkään, pystytään ennustamaan kvanttimekaniikan laskujen avulla.

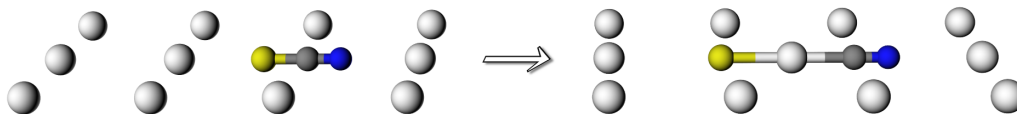
2.1 Matriisi-isolaatio

Matriisi-isolaatio on menetelmä, jossa vangitaan atomeja tai molekyylejä toisistaan eristettyinä kiinteään väliaineeseen, matriisiin. Yleensä sana *matriisi-isolaatio* viittaa tutkimukseen, jossa matriisi tehdään antamalla inertin kaasun härmistystä kylmälle pinnalle mukaan sekoitettujen aineiden kanssa. Matriisin muodostama häkki estää vangittuja molekyylejä reagoimasta keskenään, ja lisäksi matala lämpötila ehkäisee reaktioita ylipäänsä. Matriisi-isolaatiolla voidaan siten tutkia rauhassa tavanomaisilla spektroskooppisilla menetelmillä sellaisia reaktiivisia aineita, jotka voitaisiin huoneenlämmössä havaita vain nopeilla aikaerotteisilla laitteilla.^[25]

Matriisien havainnointiin käytetään etenkin infrapunaspektroskopiaa sekä ultraviolettij- ja näkyvän valon spektroskopiaa. Infrapunaspektroskopiassa matriisi-isolaation etuna on se, että molekyylit eivät juuri voi pyöriä matriisissa, minkä seurauksena värähtelyyn liittyvät absorptiovyöt ovat kapeita. Vyönleveyksiä pienentää myös matala lämpötila. Värähtelysiirtymä voi toisaalta näkyä spektrissä useana vyönä, jos molekyylit pyörivät jossain määrin, pidättyvät eri paikkoihin matriisihilassa tai kasautuvat eivätkä siten ole täysin eristyksissä toisistaan. Matriisissa mitatut värähtelytaajuudet poikkeavat tavallisesti kaasutilassa saatavista arvoista, koska matriisiympäristö vaikuttaa molekyylin värähtelytasoihin.^[26]

Jotta vuorovaikutus matriisiin ja häkissä olevien molekyylien välillä olisi vähäistä, matriisimateriaaleina käytetään tavallisesti jalokaasuja, tyyppiä tai muita inerttejä kaasuja. Joskus taas kaasu valitaan siten, että matriisi nimenomaan reagoisi häkkiin vangittujen aineiden kanssa (kuva 1).^[27]

Matriisiin vangittava aine pitää tuoda kylmälle pinnalle kaasumaisena, joten sen höyrynpaineen on oltava tarpeeksi suuri tai sen on kestävä höyrystämiseen tarvittavaa kuumennusta. Reaktiiviset aineet voidaan valmistaa juuri ennen härmistämistä tai matriisikaasuun voidaan sekoittaa lähtöainetta, jota pystytään härmistämisen jälkeen hajottamaan halutuiksi tuotteiksi tai väli tuotteiksi. Reaktioita voidaan edistää lämmittämällä matriisia sen verran, että matriisiin vangitut aineet pääsevät liikkumaan mutta matriisi ei vielä höyrysty suuresti.^[28]



Kuva 1: Ksenonmatriisiin vangittu ClCN-molekyyli reagoi matriisiatomin kanssa ClXeCN-molekyyliksi.

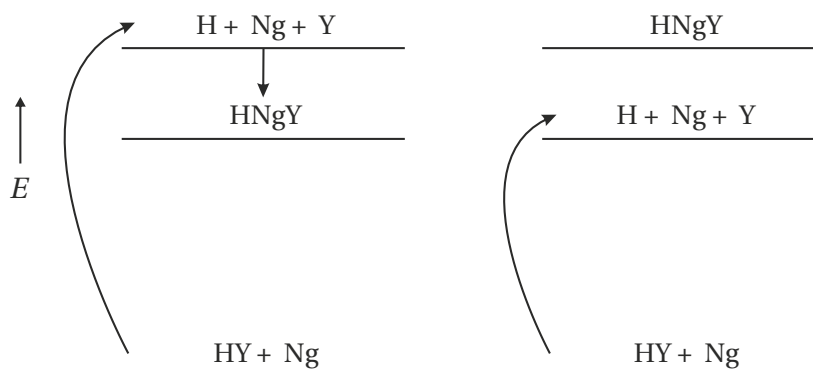
2.2 Jalokaasumolekyylien synty ja rakenne

Matriisi-isolaation avulla voidaan tutkia monia heikkoja jalokaasumolekyylien sidoksia, joita ei pystytä valmistamaan perinteisin laboratoriosynteesein. Matriisisynteesissä ei yleensä synny useita sivutuotteita, ja vaikka matriisissa olisi yhtä aikaa monta tuotetta, ne voidaan tunnistaa melko helposti infrapunaspektroskopiolla kvanttikemiallisiin laskuihin tukeutuen. Matriisimenetelmän varjopuolena on se, että tuotteita on vaikea hyödyntää jatkoreaktioissa.^[29]

Matriisissa tehdyistä jalokaasumolekyyleistä suuri osa on HNgY-tyyppisiä hydridejä (kaavassa Ng on jalokaasuatomi ja Y on elektronegatiivinen osanen). Näitä hydridejä on tehty myös kaasutilassa molekyyliisuihkujen avulla ksenonrypäiden pinnalla.^[30,31] Matriisissa jalokaasuhydridit valmistetaan yleensä varauksettomista H:sta ja Y:stä, jotka on synnitetty ultraviolettisäteilyä käyttäen lähtöaine HY:stä.^[18] Hydridejä alkaa muodostua, kun matriisia lämmitetään säteilytyksen jälkeen niin, että vetyatomit lähtevät liikkeelle. Vetyatomit voivat reagoida lähellä syntypaikkaansa, tai ne voivat kulkea matriisissa pitkiä matkoja ennen reaktiota. Laajaa liikkuvuutta näyttävät ksenonmatriisissa edistävän noin 40 K:n lämpötila ja matriisin virheettömyys.^[32] Hydridien saanto on huomattava, usein kymmeniä prosentteja hajonneiden lähtöainemolekyylien määrästä. Joskus, esimerkiksi HXeNCO:n tapauksessa, jalokaasuhydridejä syntyy havaittava määrä suoraan säteilytyksessä. Havainto viittaa siihen, että HY:n hajoaminen on paikallista eli H jää lähelle Y:tä. Yleensä säteily kuitenkin hajottaa syntyvät jalokaasuhydridit niin tehokkaasti, että niitä ei pystytä havaitsemaan.^[33]

Jalokaasuhydridi tunnistetaan yleensä infrapunaspektrissä näkyvästä hyvin voimakkaasta H–Ng-venytysvärähtelystä. Venytysvärähtelyn aaltoluvut vaihtelevat suuresti HXeSH:n 1119 cm^{-1} :stä^[34] HArF:n 2016 cm^{-1} :een^[35]. Muut perusvärähtelyt ovat paljon heikompia, mutta ne on pystytty havaitsemaan muun muassa HArF:n ja HKrF:n tapauksissa.^[18]

Jalokaasuhydridi voi hajota taipumalla kahteen osaan ($\text{HNgY} \rightarrow \text{HY} + \text{Ng}$) tai venymällä kolmeen osaan ($\text{HNgY} \rightarrow \text{H} + \text{Ng} + \text{Y}$). Kokeellisesti havaitun HNgY-molekyylin laskennallinen energia on tunnetuissa tapauksissa pienempi kuin kolmikion $\text{H} + \text{Ng} + \text{Y}$ yhteenlaskettu energia mutta selvästi suurempi kuin parin $\text{HY} + \text{Ng}$ yhteenlaskettu energia (kuva 2). Molekyyli ei kuitenkaan hajoa suo-



Kuva 2: Kun lähtöainetta HY säteilytetään, se hajoaa H :ksi ja Y :ksi. Matriisia lämmitettäessä muodostuu jalokaasuhydriidiä HNgY , jos hydridi on energialtaan pienempi kuin $\text{H} + \text{Ng} + \text{Y}$ (vasen kaavio). Toistaiseksi ei ole havaittu jalokaasuhydriidiä, jonka energia olisi suurempi kuin kolmikion $\text{H} + \text{Ng} + \text{Y}$ energia (oikea kaavio). Hydridi HNgY on laskennalliselta energialtaan aina lähempänä kolmikkoa $\text{H} + \text{Ng} + \text{Y}$ kuin paria $\text{HY} + \text{Ng}$.

raan HY :ksi ja Ng :ksi, sillä reaktion estää korkea energiavalli.^[18] Useimpia HNgY -molekyylejä voidaan lämmittää siihen asti, että ympäröivä matriisi alkaa hajota. Ksenonmatriisilla tämä lämpötila on 65–70 K, mutta jalokaasuhydridejä voi havaita jopa 100 K:ssä.^[36]

Jalokaasuhydridin elektronirakennetta voidaan yksinkertaistettuna kuvata kaavalla HNg^+Y^- , eli H - ja Ng -atomin välinen sidos on pääasiassa kovalenttinen, kun taas HNg :n ja Y :n välillä on ioninen vuorovaikutus. Mallia tukevat lukuisat kvanttikemialliset laskut. Ksenonin laskennallinen suhteellinen osittaisvaraus on ksenonihydrideissä tyypillisesti +0,6–0,8.^[37] Samantapaista sitoutumista on esitetty myös HCNxeF^+ :n tapauksessa, jossa ksenonilla on positiivinen osittaisvaraus: ksenonin ja fluorin välisellä sidoksella on huomattavasti kovalenttista luonnetta, kun puolestaan ksenonin ja typen välinen sidos on ioninen tai heikosti kovalenttinen.^[38]

2.3 Jalokaasumolekyylien mallintaminen

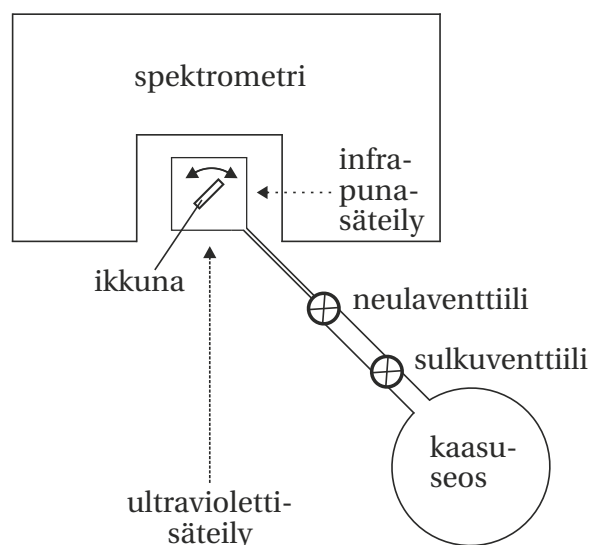
Kun yritetään valmistaa uutta jalokaasumolekyyliä matriisi-isolaation avulla, tarvitaan kvanttikemiallisia laskuja kahteen asiaan: molekyylin energian ja värähtelyspektrin laskemiseen. Energian tulee olla pienempi kuin niillä osasilla, joista molekyyli muodostuu matriisissa, jotta molekyylin valmistamista kannattaa ylipäättään lähteä tavoittelemaan tavanomaisilla matriisimenetelmillä. Laskennallista spektriä taas verrataan kokeelliseen infrapunaspektriin molekyylin tunnistamiseksi.

Jalokaasumolekyylejä mallinnetaan tavallisesti toisen kertaluvun häiriöteoriaa hyödyntävällä MP2-menetelmällä, tiheysfunktionaalimenetelmällä B3LYP tai ryväsmenetelmällä CCSD(T). Menetelmät tuottavat vakaila jalokaasumolekyyleillä yhtäläisiä tuloksia, kun molekyyli on lähellä tasapainoasemaansa.^[39] Menetelmistä CCSD(T) suoriutuu parhaiten, mutta sillä mallinnetaan harvoin isoja jalokaasumolekyylejä, koska se vaatii huomattavasti laskentatehoa. Paljon käytetyllä MP2-menetelmällä saavutetaan HNgY-jalokaasuhydridejä tutkittaessa hyväksyttävä tarkkuus suhteessa laskenta-aikaan. Menetelmä ei kuitenkaan mallinna kovin hyvin avokuorisia systeemejä, joten se tuottaa yleensä liian suuren hajoamisenergian lähtöaineelle HY. Siksi esimerkiksi HARCN:ää, joka on ennustettu mahdolliseksi MP2-laskuilla, ei ole yrityksistä huolimatta saatu valmistettua. Tiheysfunktionaalimenetelmä B3LYP käsittelee radikaaleja MP2:ta paremmin, ja sen mukaan HARCN:n syntyminen matriisissa onkin epätodennäköistä. Lisäksi B3LYP tuottaa MP2:n tavoin kokeellisten tulosten tulkintaan riittäviä värähtelyspektrejä.^[40]

Lai tutkijatovereineen selvitti, kuinka tarkasti jalokaasumolekyylien sidosenergioita pystytään laskemaan eri menetelmien ja kantajoukkojen yhdistelmillä.^[41] Menetelmistä testattiin 13 tiheysfunktionaalia ja MP2; kantajoukkoja oli viisi erilaista. Keskimääräinen virhe eli ero korkean CCSD(T)-laskutason tulokseen oli MP2-menetelmällä noin 20–30 kJ mol⁻¹ ja B3LYP-menetelmällä noin 10–20 kJ mol⁻¹. Vertailun parhaat laskutasot olivat hybriditiheysfunktionaalin ja suuren kantajoukon yhdistelmät MPW1B95/6-311+G(2df,2pd) ja DSD-BLYP/aug-cc-pVTZ. Niiden virheet, noin 8 kJ mol⁻¹, olivat lähes yhtä pienet kuin CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-tason virhe. Tiheysfunktionaalit näyttäisivät siis olevan jalokaasulaskuissa MP2:ta parempi valinta, jos CCSD(T) ei raskautensa vuoksi tule kysymykseen. Menetelmän suoriutumisen riippuu kuitenkin huomattavasti tutkittavasta systeemistä: HNgF-tyyppisten molekyylien mallintamisessa yhdeksi parhaista vaihtoehdoista osoittautui MP2/aug-cc-pVTZ (keskimääräinen virhe 7,5 kJ mol⁻¹). Toisaalta sama laskutaso tuotti FNgCCH- ja FNgCN-molekyylien energioihin 92 kJ mol⁻¹:n keskimääräisen virheen, kun esimerkiksi B3LYP/aug-cc-pVTZ-tason virhe oli 18 kJ mol⁻¹.

3 Kokeelliset menetelmät

Tutkimuksessa jalokaasumolekyylien lähtöaineina olivat kloorisyaani (ClCN) ja bromisyaani (BrCN). Kloorisyaani valmistettiin antamalla kloorin (Cl₂) reagoida natriumsyanidin (NaCN) kanssa alle -5 °C:n lämpötilassa.^[42] Raakatuote puhdistettiin kloorista pumppaamalla sitä tyhjiössä -78 °C:ssa. Seokseen jäi jonkin verran liuottimena käytettyä hiilitetrakloridia ja epäpuhtautena vetysyanidia, mikä todettiin infrapunaspektreistä. Tuote, joka on huoneenlämmössä kaasu,



Kuva 3: Matriisi tehdään johtamalla kaasuseosta ikkunaan, joka on kryostaatin sisällä kuvan mukaisessa asennossa. Ikkunaa kääntämällä matriisia voidaan säteilyttää laserilla tai tutkia spektrometrin avulla.

säilyi nestetyössä varastoituna hyvin yli vuoden. Samalla menetelmällä valmistettiin lisäksi hiili-13-isotoopilla korvattua Cl^{13}CN -muotoa siten, että lähtöaineena oli Na^{13}CN (Icon). Bromisyaania (Fluka) käytettiin puhdistamatta.

Lähtöainetta sekoitettiin kaasulinjastossa ksenonin, kryptonin tai argonin kanssa suhteessa 1:1000 siten, että lopulliseksi paineeksi 2 litran lasipallossa tuli 500 Torr. Kloorisyaani höyrystyi linjastoon, kun se tuotiin nestetyöpestä huoneenlämpöön. Bromisyaanin voitiin antaa sublimoitua linjastoon, koska sen höyrönpaine on riittävän suuri (10 kPa lämpötilassa $18\text{ }^\circ\text{C}$)^[43].

Matriisit muodostettiin suihkuttamalla kaasuseosta kylmälle cesiumjodidi-ikkunalle (kuva 3). Ikkunan lämpötila suihkutuksen aikana valittiin matriisin mukaan: argonille 15 K, kryptonille 20 K ja ksenonille 30–40 K. Ikkuna pystytettiin jäädyttämään noin 9 K:iin suljettukiertoisella kryostaatilla (APD), jossa jäädytys perustuu kokoon puristetun heliumin laajenemiseen. Ikkunaa lämmitetään lämpövastuksen avulla. Jotta lämpöhäviöt pysyvät pieninä ja ikkunalle härmistyy mahdollisimman vähän epäpuhtauksia, ikkuna pidetään tyhjiössä. Tyhjiö muodostettiin tässä työssä diffuusiopumpulla, jonka taustalla käytettiin mekaanista pumppua.

Spektrit mitattiin fouriermuunnosinfrapuna (FTIR) -spektrometrillä (Bruker Vertex 80v) käyttäen $0,5\text{--}1,0\text{ cm}^{-1}$:n nimellistä erotuskykyä ja 50–200 yhdistettyä mittausta. Keski-infrapuna-alueessa (n. $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) spektrometrin säteenjakajana oli kaliumbromidi (KBr) ja ilmaisimena oli elohopeakadmiumtelluridi (MCT). Kaukoinfrapuna-alueessa (n. $200\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) säteenjakajana oli

Mylar-polyesterikalvo ja ilmaisimena deuteroitu L-alaniinilla seostettu triglysiinisulfaatti (DLATGS). Mittausten aikana matriisin lämpötila oli enintään 10 K.

Matriiseja säteilytettiin 193 nm:n aallonpituudella ultraviolettisäteilyä tuottavalla ArF-eksipleksilaserilla (MPB MSX-250). Pulssin energiatiheys oli tavallisesti noin 15 mJ cm^{-2} . Säteilytykseen kokeiltiin myös ksenonlampua (Optos), joka synnyttää jatkuvaa säteilyä aallonpituuksilla 150–190 nm.

4 Laskennalliset tulokset

Tutkimuksen molekyylit ovat muotoa XNgCN tai XNgNC , missä X on F, Cl, Br, I, CN tai NC ja Ng on Kr tai Xe (fluoria sisältävissä molekyyleissä myös Ar). Molekyylien elektronisista energioista (taulukko 1) voidaan ennustaa, mitkä molekyylit pystytään todennäköisesti valmistamaan matriisi-isolaatiolla. Harmoniset värähtelytaajuudet (taulukko 2 kokeellisten tulosten yhteydessä) auttavat tunnistamaan muodostuneet molekyylit mitatuista spektreistä. Molekyylien tasapainorakenteet ovat lineaarisia ja vastaavat potentiaalienergiapinnan minimikohtaa (sidospituudet liitteenä). Laskut suoritettiin Gaussian 09 -ohjelmalla (versio B.01) käyttäen B3LYP-menetelmää ja aug-cc-pVTZ-kantajoukkoa. Osa laskuista toistettiin MP2/aug-cc-pVTZ-tasolla. Laskujen keventämiseksi ksenonin ja jodin kolmen sisimmän kuoren elektronit korvattiin suhteellisuusteorian mukaisilla pseudopotentiaaleilla.^[44, 45]

Jotta XNgCN - tai XNgNC -tyyppinen molekyyli voitaisiin todennäköisesti valmistaa matriisissa, sen laskennallisen energian tulisi olla kolmikongin $\text{X} + \text{Ng} + \text{CN}$ energiaa pienempi (luku 2.2). Tutkituista jalokaasusyanideista laskennallisesti pisyvimpiä ovat FXeCN ja FXeNC (taulukko 1). Ne ovat 244 ja 177 kJ mol^{-1} vakaampia kuin $\text{F} + \text{Xe} + \text{CN}$ mutta 283 ja 350 kJ mol^{-1} epävakaampia kuin $\text{FCN} + \text{Xe}$. Muita melko vakaita molekyylejä ovat ClXeCN (-144 kJ mol^{-1} suhteessa vastaavaan kolmikkoon), ClXeNC (-86 kJ mol^{-1}), BrXeCN (-115 kJ mol^{-1}), IXeCN (-82 kJ mol^{-1}) sekä halogeenittomat NCXeCN (-183 kJ mol^{-1}), CNXeCN (-139 kJ mol^{-1}) ja CNXeNC (-79 kJ mol^{-1}). Viimeksi mainitut ”pseudohalogenoidut” molekyylit ovat laskujen mukaan selvästi halogenoituja molekyylejä epävakaampia verrattuna ksenoniatomin ja lähtöainemolekyylin muodostamaan pariin. Erolla ei välttämättä ole merkitystä matriisi-isolaatiossa, jos molekyyli muodostuu kolmikongista ja pariiksi hajoamisen estää riittävä energiavalli.

Vaikka jalokaasumolekyylin laskennallinen energia olisi pienempi kuin vastaavan kolmikongin energia, molekyylin muodostuminen matriisissa on epätodennäköistä, jos energiat ovat lähellä toisiaan. Melko epätodennäköisiä synteesituotteita ovat tutkimuksen seuraavaksi vakaimmat ksenonmolekyylit BrXeNC ja IXeNC (-62 ja -36 kJ mol^{-1} suhteessa vastaavaan kolmikkoon). Näin pienet erotukset ovat jo lähellä B3LYP-energioiden epätarkkuutta, joka on jalokaasu-

Taulukko 1: Laskennalliset suhteelliset B3LYP-energiat (kJ mol^{-1})

	Ar	Kr	Xe
F + Ng + CN	0	0	0
FNgNC	+90	-31	-177
FNgCN	-3	-115	-244
FCN + Ng	-527	-527	-527
Cl + Ng + CN		0	0
CINgNC		+31	-86
CINgCN		-34	-144
ClCN + Ng		-428	-428
Br + Ng + CN		0	0
BrNgNC		+43	-62
BrNgCN		-14	-115
BrCN + Ng		-385	-385
I + Ng + CN		0	0
INgNC		+51	-36
INgCN		+7	-82
ICN + Ng		-347	-347
CN + Ng + CN		0	0
CNNgNC		+61	-79
CNNgCN		-15	-139
NCNgCN		-67	-183
NCCN + Ng		-606	-606

molekyylien tapauksessa arviolta $10\text{--}20 \text{ kJ mol}^{-1}$ (luku 2.3). Laskettujen energioiden epäluotettavuutta matriisitutkimuksissa lisää se, että energiat on laskettu eristetyille molekyyille. Matriisiympäristö voi näet vaikuttaa huomattavasti jalokaasumolekyylin pysyvyyteen.^[36]

Lasketuista kryptonmolekyyleistä voidaan matriisissa valmistaa todennäköisesti vain FKrCN, joka on 115 kJ mol^{-1} vakaampi kuin $\text{F} + \text{Kr} + \text{CN}$. Seuraavaksi vakaimpia mutta epätodennäköisiä kryptonmolekyylejä ovat NCKrCN (-67 kJ mol^{-1} suhteessa kolmikkoon) ja ClKrCN (-34 kJ mol^{-1}). Argonmolekyyleissä keskityimme fluoria sisältäviin syanideihin, koska tutkituista ksenon- ja kryptonsyanideista selvästi vakaimpia ovat FXeCN ja FKrCN. Vakain argonsyanidi FArCN on laskennalliselta energialtaan vain 3 kJ mol^{-1} pienempi kuin vastaava kolmikko $\text{F} + \text{Ar} + \text{CN}$, joten molekyyliä tuskin pystytään valmistamaan matriisissa, etenkin kun CCSD(T)-laskujen mukaan FArCN on kolmikkoa epävakampi^[41].

Valitsemaamme laskutasoa voidaan arvioida vertaamalla saatuja tuloksia Lain ja tutkijatovereiden^[41] paremmalla tasolla laskemiin FN_gCN-molekyylien energioihin. Nämä energiat saatiin optimoimalla ensin rakenteet CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-tasolla, laskemalla sitten optimoitujen rakenteiden energiat suuremmalla aug-cc-pVQZ-kantajoukolla ja jatkamalla lopuksi tuloksia täydellisen kantajoukon rajalle. Näin lasketut FArCN:n, FKrCN:n ja FXeCN:n suhteelliset energiat (+10, -108 ja -261 kJ mol⁻¹) ovat lähellä kevyemmän B3LYP/aug-cc-pVTZ-laskutason energioita (-3, -115 ja -244 kJ mol⁻¹), mikä lisää luottamusta tähän laskutasoon.

MP2-menetelmä tuottaa FN_gCN-tyyppisille molekyyleille varsin epätarkkoja energioita verrattuna B3LYPiin (luku 2.3). Laskemamme XN_gCN-molekyylit ovat MP2/aug-cc-pVTZ-tasolla noin 90–120 kJ mol⁻¹ vakaampia kuin B3LYP/aug-cc-pVTZ-tasolla, kun X on F, Cl tai Br. Kun X on CN tai NC ja Ng on Xe, ero on 160–180 kJ mol⁻¹. Kolmikoon X + Ng + CN energia on siis MP2-laskuissa liian suuri, kun X on halogeeniatomi, ja ongelma pahenee, kun halogeeniatomin tilalle tulee toinen syanoradikaali. Eroista näkyy se, että MP2 mallintaa huonosti avokuorisista systeemeistä, kuten syanoradikaalia.

Laskennallisista harmonisista värähtelyistä olennaisia ovat ne, joiden voimakkuus on suuri (yli 50 km mol⁻¹), sillä vastaavat absorptiot ilmenevät kokeellisissa spektreissä todennäköisimmin. Klooria, bromia tai jodia sisältävillä jalokaasusyanideilla on laskujen mukaan kaksi voimakasta siirtymää: puhdas CN-venytysvärähtely keski-infrapuna-alueessa ja epäsymmetrinen venytys kaukoinfrapuna-alueessa. Fluoria sisältävillä jalokaasusyanideilla on muuten samantapaiset värähtelyt, mutta epäsymmetrinen venytys on keski- ja kaukoinfrapuna-alueen rajalla ja ksenonsyanideilla on lisäksi melko voimakas symmetrinen venytys kaukoinfrapuna-alueessa. Halogenoimattomista jalokaasusyanideista NCN_gCN- ja CNN_gNC-molekyyleillä on samantapaiset voimakkaat infrapunasiirtymät kuin klooria, bromia tai jodia sisältävillä syanideilla. Epäsymmetrisemmällä CNXeCN:llä on sitä vastoin keski-infrapuna-alueessa kaksi voimakasta CN-venytystä sekä kaukoinfrapuna-alueessa kaksi voimakasta värähtelyä, joita voidaan kuvata likimääräisesti Xe-C- ja Xe-N-venytyksiksi. Vastaavalla kryptonmolekyylillä CNKrCN on muuten samanlainen laskennallinen spektri, mutta sillä on kaukoinfrapuna-alueessa ainoana voimakkaana siirtymänä epäsymmetrinen venytysvärähtely.

Jalokaasuhydridien värähtelyspektrit eivät riipu merkittävästi siitä, laskeetaanko ne MP2:lla vai B3LYP:llä.^[40, 46] Jalokaasusyanideilla MP2 näyttäisi suorittuvan paremmin keski-infrapuna-alueessa, mutta B3LYP vaikuttaisi olevan tarkempi kaukoinfrapuna-alueessa: Molekyyleille BrXeCN, ClXeCN ja ClXeNC lasketut keski-infrapuna-aaltoluvut ovat kokeellisiin arvoihin verrattuna MP2:lla -70, -67 ja +15 cm⁻¹ ja B3LYP:llä +113, +114 ja +82 cm⁻¹. Kaukoinfrapuna-alueessa erot ovat MP2:lla +40, +36 ja +41 cm⁻¹ ja B3LYP:llä 0, +2 ja -4 cm⁻¹.

Kun lisäksi värähtelyjen MP2- ja B3LYP-voimakkuudet ovat jalokaasusyanideilla lähellä toisiaan tai ainakin samansuuntaiset, kumpikin menetelmä tuottaa niin samantapaisen värähtelyspektrin, että kokeellista spektriä voi tulkita kumman tahansa laskennallisen spektrin avulla.

5 Kokeelliset tulokset ja pohdinta

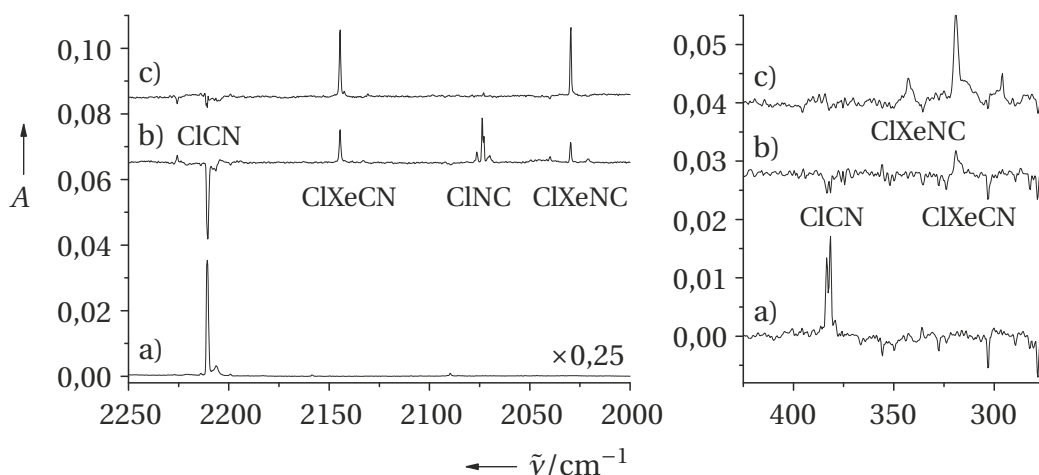
Laskujen perusteella matriisissa voidaan varmimmin tehdä jalokaasusyanidit FXeCN, FKrCN, ClXeCN, BrXeCN, IXeCN ja NCXeCN sekä osa näiden isomeereista. Molekyylien sopivimpia lähtöaineita ovat luultavasti FCN, ClCN, BrCN, ICN ja NCCN. Lähdimme tavoittelemaan ClCN:stä ja BrCN:stä valmistettavia syanideja, koska ClCN:ää on melko yksinkertaista syntetisoida ja BrCN:ää voitiin ostaa.

Jäljelle jääneet vaihtoehdot jätimme odottamaan tulevia tutkimuksia, sillä niiden toteuttaminen ei näyttänyt yhtä suoraviivaiselta: Fluoria sisältävät jalokaasusyanidit ovat lasketuista molekyyleistä vakaimpia, mutta FCN:n valmistamiseen tarvitaan korkeaa 1300 °C:n lämpötilaa.^[47] Fluorimolekyylien houkuttelevuuteen vaikuttaa myös se, että laskennallisesti ennustettuja HXeF- ja HCCXeF-molekyyliä ei ole pystytty valmistamaan, vaikka epävakaammat HKrF, HArF ja HCCKrF on havaittu.^[19] Jodia sisältävä IXeCN karsiutui, koska se on vakaudeltaan rajatapaus, jonka muodostuminen matriisissa on epävarmaa. Halogeenittoman ksenonsyanidin NCXeCN lähtöainetta NCCN on suunnilleen yhtä yksinkertaista valmistaa kuin ClCN:ää.^[48] Matriisissa muodostuvien ksenonmolekyylien tunnistamista vaikeuttaisi kuitenkin se, että isomeereja voisi olla kolme. Lisäksi toiseksi vakaimmalla isomeerilla CNXeCN on laskennallisesti kaksi voimakasta siirtymää sekä keski- että kaukoinfrapuna-alueessa (luku 4). Siten NCCN-kokeessa voisi syntyä ksenonsyanideista neljä absorptiota keski-infrapuna-alueessa ja neljä kaukoinfrapuna-alueessa, kun esimerkiksi ClCN- ja BrCN-kokeissa vastaavia absorptioita olisi laskujen mukaan korkeintaan kaksi kummassakin alueessa.

5.1 ClCN-kokeet

Lähtöaineen ClCN ksenonmatriisissa mitatussa spektrissä on yksi voimakas absorptio sekä keski- että kaukoinfrapuna-alueessa (kuva 4). Absorptioiden aaltoluvut 2211 ja 382 cm⁻¹ ovat alle 5 cm⁻¹:n päässä argon- ja kryptonmatriiseissa mitatuista kirjallisuusarvoista^[49] ja lähellä eristetyille ClCN-molekyyliille lasketuja vastaavia aaltolukuja 2308 ja 404 cm⁻¹ (taulukko 2).

Kun matriisia säteilytettiin, ClCN:n absorptiot pienenevät. Keski-infrapuna-alueeseen nousi samalla kolme suurta spektrivyyötä, ja lisäksi kaukoinfrapuna-alueeseen nousi yksi vyyö. Aaltoluvulla 2074 cm⁻¹ mitatun siirtymän voidaan



Kuva 4: Ksenonmatriisissa ClCN-kokeessa lämpötilassa 9 K mitattu absorbanssi aaltoluvun funktiona: a) 30 K:ssä tapahtuneen härmistämisen jälkeen (vasen kuvaaja on todellisuudessa neljä kertaa suurempi), b) säteilytyksen jälkeen, c) 40 K:iin lämmittämisen jälkeen. Kustakin spektristä on vähennetty edellisessä vaiheessa mitattu spektri. Kuvaan on merkitty tunnistetut syanidien ja isosyanidien absorptiot lukuun ottamatta HCN:ää ja HNC:tä.

päätellä kuuluvan ClCN:n isomeerille CINC, sillä tämä on havaittu argonmatriisissa samalla aaltoluvulla^[50]. Päätelmää tukee lisäksi se, että CINC:n vastaava laskennallinen aaltoluku 2153 cm^{-1} on vajaat 100 cm^{-1} kokeellista arvoa suurempi kuten ClCN:n tapauksessa. Kauko-infrapuna-alueessa ei ilmennyt CINC:n absorptiota laskennallisen aaltoluvun 242 cm^{-1} läheisyydessä, mikä oli odotettavaa, sillä absorptio laskennallinen voimakkuus on vain $0,3\text{ km mol}^{-1}$. Matriisissa oli säteilytyksen jäljiltä myös pieni määrä CN-radikaalia (2040 cm^{-1}) ja HNC:tä (2021 cm^{-1}),^[15] joka oli syntynyt lähtöaineessa epäpuhtautena olleesta HCN:stä (2089 cm^{-1}).

Kun säteilytettyä matriisia lämmitettiin 40 K:iin, keski-infrapuna-alueessa kasvoi kaksi säteilytyksessä noussutta vyötä. Kauko-infrapuna-alueessa kasvoi säteilytyksessä noussut vyö ja erottui kokonaan uusi vyö. Oletamme lämmityksessä kasvaneiden neljän vyön vastaavan jalokaasumolekyylien värähtelyjä, sillä on epätodennäköistä, että ne olisivat syntyneet epäpuhtauksista tai pelkän ClCN:n reaktiotuotteista. Oletusta tukee se, että lämmityksessä kasvaneet vyöt pienenevät, kun matriisia säteilytettiin uudestaan. Jalokaasumolekyylien tiedetään nimittäin hajoavan herkästi ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta.^[51] Koska lämmityksessä CN-radikaalin absorptio heikkeni mutta ClCN:n ja CINC:n absorptiot eivät kasvaneet, radikaali luultavasti reagoi kloori- ja ksenonatomien kanssa muodostaen jalokaasusyanideja.

Taulukko 2: Matriisissa havaittujen syanidien kokeelliset aaltoluvut (cm^{-1}), laskennalliset B3LYP-aaltoluvut (cm^{-1}) ja -värähtelyvoimakkuudet (km mol^{-1}) sekä ^{13}C -isotoopin aaltolukuihin aiheuttamat muutokset (cm^{-1})

	kok.	lask.	voim.	kok. muut.	lask. muut.
CICN	2211	2308 ^a	45	-52	-54
	382	404 ^b	5	-11	-12
CINC	2074	2153 ^a	90	-36	-37
CIXeCN	2145	2259 ^a	59	-47	-49
	319	321 ^c	195	-3	-4
CIXeNC	2030	2112 ^a	458	-40	-43
	343	339 ^c	201	-3	-3
BrCN	2194	2289 ^a	27		
	347	366 ^b	4		
BrNC	2061	2142 ^a	126		
BrXeCN	2139	2252 ^a	71		
	297	297 ^c	182		

^a CN-venytys ^b taivutus ^c epäsymmetrinen venytys

Jalokaasumolekyyleiksi tunnistetut kaksi samansuuruista keski-infrapuna-absorptiota kuuluvat CIXeCN:lle ja tämän isomeerille CIXeNC. Asia voidaan päätellä laskujen avulla: Koska CIXeCN on laskennallisesti lähes 60 kJ mol^{-1} vakaampi kuin CIXeNC, matriisissa syntyy todennäköisesti enemmän CIXeCN:ää kuin CIXeNC:tä. Absorption suuruus riippuu kuitenkin paitsi absorboivan aineen määrästä myös siirtymän voimakkuudesta. Koska CIXeNC:n laskennallinen keski-infrapuna-alueen siirtymä on lähes kahdeksan kertaa voimakkaampi kuin CIXeCN:n siirtymä, matriisissa pienemmässä määrin esiintyvän CIXeNC:n absorptio voi olla kutakuinkin yhtä voimakas kuin CIXeCN:n absorptio. Jos epävakaa CIXeNC-isomeeria olisi jostain syystä CIXeCN:ää enemmän, sen absorptiovyön pitäisi olla selvästi suurempi kuin CIXeCN:n vastaava vyö.

Koska CIXeCN:n ja CIXeNC:n keski-infrapunasiirtymät ovat lähes yhtä voimakkaat, siirtymien tunnistamisessa pitää tukeutua laskennallisiin aaltolukuihin. Aaltoluvulla 2145 cm^{-1} havaittu siirtymä kuuluu CIXeCN:lle, ja siirtymä aaltoluvulla 2030 cm^{-1} kuuluu CIXeNC:lle, sillä CIXeCN:n laskennallinen aaltoluku 2259 cm^{-1} on suurempi kuin CIXeNC:n laskennallinen aaltoluku 2112 cm^{-1} . Näillä valinnoilla laskennallisten ja kokeellisten aaltolukujen erotukset ovat samanlaiset syanideilla CIXeCN (114 cm^{-1}) ja CICN (97 cm^{-1}) sekä isosyanideilla CIXeNC (82 cm^{-1}) ja CINC (79 cm^{-1}).

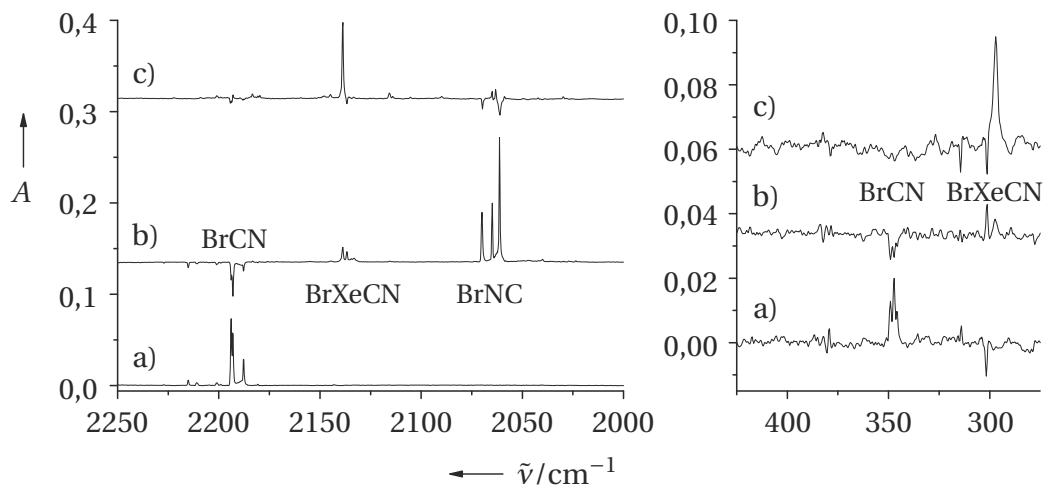
Kaukoinfrapuna-alueen kaksi jalokaasumolekyylia absorptiota voidaan selittää kuten keski-infrapuna-alueen absorptiot: Toinen mitatuista vöistä on selvästi toista suurempi, mutta vastaavien ClXeCN:n ja ClXeNC:n siirtymien laskennalliset voimakkuudet ovat melkein yhtä suuret. Vöistä suurempi (319 cm^{-1}) kuuluu siten vakaammalle ClXeCN-isomeerille, ja vöistä pienempi (343 cm^{-1}) kuuluu ClXeNC:lle. Kokeelliset aaltoluvut vastaavat hyvin laskennallisia aaltolukuja (ClXeCN:llä 321 cm^{-1} ja ClXeNC:llä 339 cm^{-1}).

Tunnistusten varmistamiseksi ClCN-kokeet toistettiin käyttäen lähtöaineenä Cl^{13}CN :ää, jossa lähes kaikki hiili oli hiili-13-isotooppia. Isotoopin korvaamisesta aiheutuneet aaltolukujen muutokset ovat hyvin lähellä laskennallisia muutoksia: kokeellisten ja laskennallisten muutosten ero on keski-infrapuna-alueessa alle 3 cm^{-1} ja kaukoinfrapuna-alueessa alle 1 cm^{-1} (taulukko 2). Isotooppitutkimus tukee etenkin laskennallisten aaltolukujen järjestyksen perusteella tehtyä keski-infrapuna-absorptioiden tunnistusta, sillä ClXeCN:lle kuuluvaksi tulkitun aaltoluvun muutos -47 cm^{-1} on lähellä laskennallista arvoa -49 cm^{-1} ja vastaavasti ClXeNC:llä kokeellinen muutos -40 cm^{-1} on lähellä laskennallista muutosta -43 cm^{-1} .

ClXeCN- ja ClXeNC-molekyyliden muodostuminen on luultavasti paikallinen ilmiö, sillä molekyylejä havaittiin heti säteilytyksen jälkeen. Aikaisemmin näin on käynyt muun muassa, kun HXeNCO:ta on syntynyt HNCO:ta säteilytettäessä.^[16] Koska ClCN:n hajoamistuotteet Cl ja CN ovat melko raskaita, ne pysyvät todennäköisesti lähekkäin. Jos niiden väliin jää sopivasti ksenonatomi, jalokaasumolekyylisi syntyy viimeistään matriisia lämmitettäessä. Reaktioon ei osallistu esimerkiksi vetyatomeja, jotka pystyvät liikkumaan laajasti ksenonmatriisissa, eli matriisin lämmitys vaikuttaa ilmeisesti vain paikallisesti. Isomeerien HXeCN ja HXeNC syntymistä on selitetty sillä, että matriisissa liikkuva vetyatomi voi lähestyä muodostelmaa Xe-CN-Xe molemmista suunnista,^[52] mutta ClXeCN:n ja ClXeNC:n tapauksessa vastaava mekanismi ei liene mahdollinen, sillä klooriatomin liike matriisissa on luultavasti hyvin rajoittunutta. Koska eri isomeerien muodostumiseen ei siis tarvita yhden atomin laajaa liikettä matriisissa, esitetyn mallin selitysvoima HXeCN:n ja HXeNC:n tapauksessa jää kyseenalaiseksi.

Lämmityskokeessa ClXeCN:n infrapuna-absorptio hävisi 75 K:n lämpötilassa alle tunnissa ennen ksenonmatriisin hajoamista. Molekyylisi ei siten vaikuta kovin pysyvältä, ja sitä voi olla hyvin hankala valmistaa ilman matriisia tai esimerkiksi nestetympen lämpötilassa.

Kun ClCN:ää säteilytettiin kryptonmatriisissa, tunnistettuja tuotteita olivat ClCN, CN ja HNC kuten ksenonmatriisissakin. Lämmityksen jälkeenkään ei kuitenkaan havaittu merkkejä jalokaasusyanideista. Vakain laskettu klooria sisältävä kryptonsyanidi ClKrCN on käytetyllä B3LYP-laskutasolla 34 kJ mol^{-1} vakaampi kuin $\text{Cl} + \text{Kr} + \text{CN}$, eli näin vähäinen energiaero ei ilmeisesti riitä siihen, että molekyylisi voitaisiin valmistaa matriisissa.



Kuva 5: Ksenonmatriisissa BrCN-kokeessa lämpötilassa 9 K mitattu absorbanssi aaltoluvun funktiona: a) 30 K:ssä tapahtuneen härmistämisen jälkeen, b) säteilytyksen jälkeen, c) 50 K:iin lämmittämisen jälkeen. Spektrit ovat erotusspektrejä kuten kuvassa 4. Kuvaan on merkitty tunnistetut syanidien ja isosyanidien absorptiot.

5.2 BrCN-kokeet

Lähtöaine BrCN absorboi ksenonmatriisissa tehdyissä mittauksissa aaltoluvuilla 2194 ja 347 cm^{-1} (kuva 5). Lukemat vastaavat argon- ja kryptonmatriiseissa mitattuja arvoja^[49] sekä laskennallisia aaltolukuja (taulukko 2) yhtä hyvin kuin ClCN:n tapauksessa.

Säteilytyksessä osa BrCN:stä hajosi ja keski-infrapuna-alueeseen nousi kolme vyötä, joista yksi oli CN:n absorptio (2040 cm^{-1}). Samalla kaukoinfrapuna-alueeseen nousi yksi vyö. Aaltoluvun 2061 cm^{-1} kohdalta alkanut vyö oli pilkkoutunut kolmeen osaan luultavasti matriisin vaikutuksesta. Absorptio kuuluu BrNC:lle, sillä vastaava siirtymä on havaittu argonmatriisissa aaltoluvulla 2067 cm^{-1} ^[50]. Valintaa tukee se, että absorptio ei juuri muuttunut lämmityksessä eli se käyttäytyi samalla tavalla kuin ClCN:n isomeerin ClNC:n absorptio. Kaukoinfrapuna-alueessa BrNC:tä ei havaittu. Tämän absorption laskennallinen voimakkuus on vain $0,3 \text{ km mol}^{-1}$, eli tilanne on sama kuin ClNC:n tapauksessa.

Muut säteilytyksen jälkeen havaitut absorptiot kasvoivat lämmityksessä ja pienenivät lämmityksen jälkeisessä säteilytyksessä. Tällaiset absorptiot kuuluvat todennäköisesti jalokaasumolekyylille (luku 5.1); tässä tapauksessa ilmeisiä ehdokkaita ovat BrXeCN ja BrXeNC. Vaihtoehdoista uskottavampi on BrXeCN, koska se on laskujen mukaan noin 50 kJ mol^{-1} BrXeNC:tä vakaampi ja ClCN-kokeissa vakaampaa isomeeria ClXeCN syntyi enemmän kuin ClXeNC:tä. Lisäksi

kokeelliset aaltoluvut (2139 ja 297 cm^{-1}) vastaavat paremmin BrXeCN :n laskennallisia aaltolukuja (2252 ja 297 cm^{-1}) kuin BrXeNC :n laskennallisia aaltolukuja (2110 ja 313 cm^{-1}), kun otetaan huomioon, että kaikilla muilla tutkimuksessa havaituilla syanideilla keski-infrapuna-alueen kokeelliset aaltoluvut ovat noin 100 cm^{-1} laskettuja arvoja pienempiä.

Kun BrCN :ää säteilytettiin kryptonmatriisissa ja matriisia sen jälkeen lämmitettiin, spektrissä ei ilmennyt kryptonsyanideja. Tulos oli odotettu, sillä vakain BrCN -kokeissa mahdollinen kryptonsyanidi BrKrCN on laskujen mukaan vain 14 kJ mol^{-1} vakaampi kuin vastaava kolmikko $\text{Br} + \text{Kr} + \text{CN}$. Näin pieni ero voitiin jo etukäteen arvioida riittämättömäksi, koska ClCN -kokeissa ei havaittu ClKrCN :ää, joka on laskennallisesti 34 kJ mol^{-1} vakaampi kuin $\text{Cl} + \text{Kr} + \text{CN}$.

6 Johtopäätökset

Tässä tutkielmassa olen selostanut, kuinka valmistimme ksenonmatriisissa uudet jalokaasumolekyylit ClXeCN , ClXeNC ja BrXeCN . Tulkitsimme molekyylien infrapunaspektrit tukeutuen $\text{B3LYP/ aug-cc-pVTZ}$ -tasolla laskettuihin elektroniin energioihin ja harmonisiin värähtelytaajuuksiin. Kyseinen kevyehkö laskutaso näytti riittävän mainiosti kokeellisten tulosten ennustamiseen ja tulkitsemiseen. Tulosten perusteella XNgCN - tai XNgNC -tyyppinen molekyyli voidaan valmistaa matriisissa todennäköisesti, jos sen energia on käytetyllä laskutasolla vähintään 90 kJ mol^{-1} pienempi kuin yhdistelmällä $\text{X} + \text{Ng} + \text{CN}$. Jos energiaero on alle 60 kJ mol^{-1} , molekyyliä tuskin muodostuu matriisissa. Lasketut syanidien harmoniset B3LYP -värähtelytaajuudet ovat pääosin matriisissa mitattuja taajuuksia suurempia, mutta ero on kaikissa tapauksissa pienempi kuin 6 %.

Laskennalliset tulokset viitoittavat tietä tuleville tutkimuksille. Tutkituista jalokaasusyanideista laskennallisesti vakain FXeCN on kiinnostava ehdokas erityisesti siksi, että laskuin ennustettuja, ksenonin ja fluorin välisen sidoksen sisältäviä HXeF - ja HCCXeF -molekyyliä ei ole pystytty valmistamaan. Laskennallisesti melko vakaa FKrCN toisi luultavasti lisäystä pieneen kryptonmolekyylien joukkoon, mutta FArCN :stä ei ole toivoa seuraavaksi argonmolekyyliksi. Matriisissa mahdollisia syanideja ovat laskujen perusteella myös NCXeCN isomeerineen sekä IXeCN .

Tässä tutkimuksessa löydetty halogenoidut ksenonsyanidit tuovat oman lisänsä tietämykseemme jalokaasu ksenonista. Nämä uudet molekyylit voivat innoittaa hydrideihin painottunutta jalokaasumolekyylien matriisitutkimusta etsimään tuoreita näkökulmia. Kaikkein jännittävimmät ksenonmolekyylit ovat mahdollisesti vielä löytämättä.

Viitteet

- [1] M. Derwall, M. Coburn, S. Rex, M. Hein, R. Rossaint, M. Fries. Xenon: recent developments and future perspectives, *Minerva Anesthesiol.* **2009**, 75, 37–45.
- [2] M. Ozima, F. A. Podosek. Formation age of Earth from $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ and $^{244}\text{Pu}/^{238}\text{U}$ systematics and the missing Xe, *J. Geophys. Res.* **1999**, 104, 25493–25499.
- [3] B. Preckel, W. Schlack. Inert gases as the future inhalational anaesthetics?, *Best Pract. Res., Clin. Anaesthesiol.* **2005**, 19, 365–379.
- [4] T. Arppe, L. Khriachtchev, A. Lignell, A. V. Domanskaya, M. Räsänen. Halogenated xenon cyanides ClXeCN , ClXeNC , and BrXeCN , *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4398–4402.
- [5] N. Bartlett. Xenon hexafluoroplatinate(V) $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- [6] H. H. Claassen, H. Selig, J. G. Malm. Xenon tetrafluoride, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3593.
- [7] C. L. Chernick, H. H. Claassen, P. R. Fields, H. H. Hyman, J. G. Malm, W. M. Manning, M. S. Matheson, L. A. Quarterman, F. Schreiner, H. H. Selig, I. Sheft, S. Siegel, E. N. Sloth, L. Stein, M. H. Studier, J. L. Weeks, M. H. Zirin. Fluorine compounds of xenon and radon, *Science* **1962**, 138, 136–138.
- [8] R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder. Fluorierung von Xenon, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 903.
- [9] G. J. Moody. A decade of xenon chemistry, *J. Chem. Educ.* **1974**, 51, 628–630.
- [10] L. Y. Nelson, G. C. Pimentel. Infrared detection of xenon dichloride, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1758–1759.
- [11] A. A. A. Emara, G. J. Schrobilgen. Fluoro(nitrile)xenon(II) cations, $\text{RC}\equiv\text{N}-\text{XeF}^+\text{AsF}_6^-$ (R = H, CH_3 , CH_2F , C_2H_5 , C_2F_5 , C_3F_7 , or C_6F_5); novel examples of xenon–nitrogen bonds and $^{129}\text{Xe}-^{13}\text{C}$, $^{129}\text{Xe}-^1\text{H}$, and $^{129}\text{Xe}-^{14}\text{N}$ nuclear spin–spin couplings, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1644–1646.
- [12] G. J. Schrobilgen. The fluoro(hydrocyano)krypton(II) cation $[\text{HC}\equiv\text{N}-\text{Kr}-\text{F}]^+$; the first example of a krypton–nitrogen bond, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 863–865.
- [13] H.-J. Frohn, M. Theißen. $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeF}$, a key substrate in xenon–carbon chemistry: synthesis of symmetric and asymmetric pentafluorophenylxenon(II) derivatives, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4591–4593.
- [14] M. Pettersson, J. Lundell, M. Räsänen. Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. I. HXeCl , HXeBr , HXeI , and HKrCl in Kr and Xe, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 6423–6431.

- [15] M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Räsänen. Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. III. HXeCN, HXeNC, and HKrCN in Kr and Xe, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 618–625.
- [16] M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell, S. Jolkkonen, M. Räsänen. Photochemistry of HNCO in solid xenon: photoinduced and thermally activated formation of HXeNCO, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3579–3583.
- [17] L. Khriachtchev, A. Lignell, H. Tanskanen, J. Lundell, H. Kiljunen, M. Räsänen. Insertion of noble gas atoms into cyanoacetylene: an ab initio and matrix isolation study, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11876–11885.
- [18] L. Khriachtchev, M. Räsänen, R. B. Gerber. Noble-gas hydrides: new chemistry at low temperatures, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 183–191.
- [19] L. Khriachtchev, A. Domanskaya, J. Lundell, A. Akimov, M. Räsänen, E. Misochko. Matrix-isolation and ab initio study of HNgCCF and HCCNgF molecules (Ng = Ar, Kr, and Xe), *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4181–4187.
- [20] L. Khriachtchev, S. Tapio, A. V. Domanskaya, M. Räsänen, K. Isokoski, J. Lundell. HXeOBr in a xenon matrix, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 124307.
- [21] L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen. A stable argon compound, *Nature* **2000**, *406*, 874–876.
- [22] L. Khriachtchev, M. Pettersson, J. Lundell, H. Tanskanen, T. Kiviniemi, N. Runeberg, M. Räsänen. A neutral xenon-containing radical, HXeO, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1454–1455.
- [23] L. Khriachtchev, K. Isokoski, A. Cohen, M. Räsänen, R. B. Gerber. A small neutral molecule with two noble-gas atoms: HXeOXeH, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6114–6118.
- [24] J. Murto. Matriisi-isolaatiotekniikan käyttö infrapunaspektrometriassa, *Suom. Kemistil. A* **1972**, *45*, 140–146.
- [25] H. E. Hallam. Introductory survey, teoksessa H. E. Hallam (toim.), *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species. Infrared and Raman Studies of Matrix-Isolated Molecules, Radicals and Ions*, John Wiley & Sons **1973**.
- [26] A. J. Barnes. Infrared and Raman matrix isolation spectroscopy, teoksessa A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gaufres (toim.), *Matrix Isolation Spectroscopy*, D. Reidel **1981**.
- [27] T. Bally. Matrix isolation, teoksessa R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones, Jr. (toim.), *Reactive Intermediate Chemistry*, John Wiley & Sons **2004**.

- [28] I. R. Dunkin. *Matrix-Isolation Techniques. A Practical Approach*, Oxford University Press **1998**, s. 13–14, 16–18.
- [29] W. Grochala. Atypical compounds of gases, which have been called 'noble', *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1632–1655.
- [30] R. Baumfalk, N. H. Nahler, U. Buck. Photodissociation of oriented HXeI molecules in the gas phase, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 4755–4758.
- [31] V. Poterya, O. Votava, M. Fárník, M. Ončák, P. Slavíček, U. Buck, B. Friedrich. Generation and orientation of organoxenon molecule H–Xe–CCH in the gas phase, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 104313.
- [32] H. Tanskanen, L. Khriachtchev, A. Lignell, M. Räsänen, S. Johansson, I. Khyzhniy, E. Savchenko. Formation of noble-gas hydrides and decay of solvated protons revisited: diffusion-controlled reactions and hydrogen atom losses in solid noble gases, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 692–701.
- [33] W. Grochala, L. Khriachtchev, M. Räsänen. Noble-gas chemistry, teoksessa L. Khriachtchev (toim.), *Physics and Chemistry at Low Temperatures*, Pan Stanford **2011**.
- [34] M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev, E. Isoniemi, M. Räsänen. HXeSH, the first example of a xenon–sulfur bond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7979–7980.
- [35] L. Khriachtchev, M. Pettersson, A. Lignell, M. Räsänen. A more stable configuration of HArF in solid argon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8610–8611.
- [36] R. B. Gerber, E. Tsivion, L. Khriachtchev, M. Räsänen. Intrinsic lifetimes and kinetic stability in media of noble-gas hydrides, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 545, 1–8.
- [37] M. Pettersson, L. Khriachtchev, J. Lundell, M. Räsänen. Noble gas hydride compounds, teoksessa G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (toim.), *Inorganic Chemistry in Focus II*, Wiley-VCH **2005**.
- [38] A. A. A. Emara, G. J. Schrobilgen. The fluoro(hydrogen cyanide)xenon(II) cation. Preparation of $\text{HC}\equiv\text{NXeF}^+\text{AsF}_6^-$: a multinuclear magnetic resonance and Raman spectroscopic study, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1323–1332.
- [39] R. B. Gerber. Formation of novel rare-gas molecules in low-temperature matrices, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, 55, 55–78.
- [40] A. Lignell, L. Khriachtchev, J. Lundell, H. Tanskanen, M. Räsänen. On theoretical predictions of noble-gas hydrides, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 184514.
- [41] T.-Y. Lai, C.-Y. Yang, H.-J. Lin, C.-Y. Yang, W.-P. Hu. Benchmark of density functional theory methods on the prediction of bond energies and bond distances of noble-gas containing molecules, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 244110. Lisäaineisto osoitteessa <http://dx.doi.org/10.1063/1.3603455>.

- [42] G. H. Coleman, R. W. Leeper, C. C. Schulze. Cyanogen chloride, *Inorg. Synth.* **1946**, 2, 90–94.
- [43] Vapor pressure, teoksessa W. M. Haynes (toim.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 92. painos (Internet-versio 2012), CRC Press **2012**.
- [44] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-*d* group 16–18 elements, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 11113–11123.
- [45] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll. On the spectroscopic and thermochemical properties of ClO, BrO, IO, and their anions, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 13877–13883.
- [46] J. Panek, Z. Latajka, J. Lundell. DFT calculations of HRgX (Rg = rare gas; X = halogen) molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2504–2510.
- [47] F. S. Fawcett, R. D. Lipscomb. Cyanogen fluoride: synthesis and properties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2576–2579.
- [48] T. K. Brotherton, J. W. Lynn. The synthesis and chemistry of cyanogen, *Chem. Rev.* **1959**, 59, 841–883.
- [49] T. B. Freedman, E. R. Nixon. Infrared matrix-isolation studies of BrCN and ClCN: Fermi resonance and dimer structure, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 698–707.
- [50] D. E. Milligan, M. E. Jacox. Spectroscopic study of the vacuum-ultraviolet photolysis of matrix-isolated HCN and halogen cyanides. Infrared spectra of the species CN and XNC, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 278–285.
- [51] J. Ahokas, K. Vaskonen, J. Eloranta, H. Kunttu. Electronic absorption spectra of HXeCl, HXeBr, HXeI, and HXeCN in Xe matrix, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9506–9511.
- [52] M. Pettersson. *Novel Rare-Gas Chemistry in Low-Temperature Matrices*, väitöskirja, Helsingin yliopisto **1998**, s. 12.

Liite

Laskennallisten B3LYP-tasapainorakenteiden sidospituudet (pm)

C-N	116,2			
F-C-N	126,6	115,0		
F-Ar-N-C	186,4	196,6	117,8	
F-Ar-C-N	189,6	187,9	115,3	
F-Kr-N-C	191,2	200,0	117,6	
F-Kr-C-N	195,4	198,6	115,2	
F-Xe-N-C	201,7	212,5	117,4	
F-Xe-C-N	205,1	214,7	115,3	
Cl-C-N	163,7	115,3		
Cl-Kr-N-C	237,1	215,4	117,6	
Cl-Kr-C-N	241,2	210,3	115,5	
Cl-Xe-N-C	247,8	220,3	117,5	
Cl-Xe-C-N	252,3	221,2	115,4	
Br-C-N	179,5	115,3		
Br-Kr-N-C	253,5	222,8	117,5	
Br-Kr-C-N	256,6	216,8	115,6	
Br-Xe-N-C	264,0	224,2	117,5	
Br-Xe-C-N	268,3	225,0	115,5	
I-C-N	200,5	115,4		
I-Kr-N-C	275,6	233,9	117,4	
I-Kr-C-N	277,2	227,5	115,8	
I-Xe-N-C	285,2	230,7	117,5	
I-Xe-C-N	289,3	231,6	115,6	
N-C-C-N	115,2	137,6	115,2	
C-N-Kr-N-C	117,6	205,2	205,2	117,6
C-N-Kr-C-N	117,5	212,7	202,1	115,3
N-C-Kr-C-N	115,5	212,5	212,5	115,5
C-N-Xe-N-C	117,5	214,6	214,6	117,5
C-N-Xe-C-N	117,4	221,4	216,4	115,3
N-C-Xe-C-N	115,5	224,6	224,6	115,5

Rakenteet ovat lineaarisia. Sidospituudet on ilmoitettu vasemmalta oikealle.