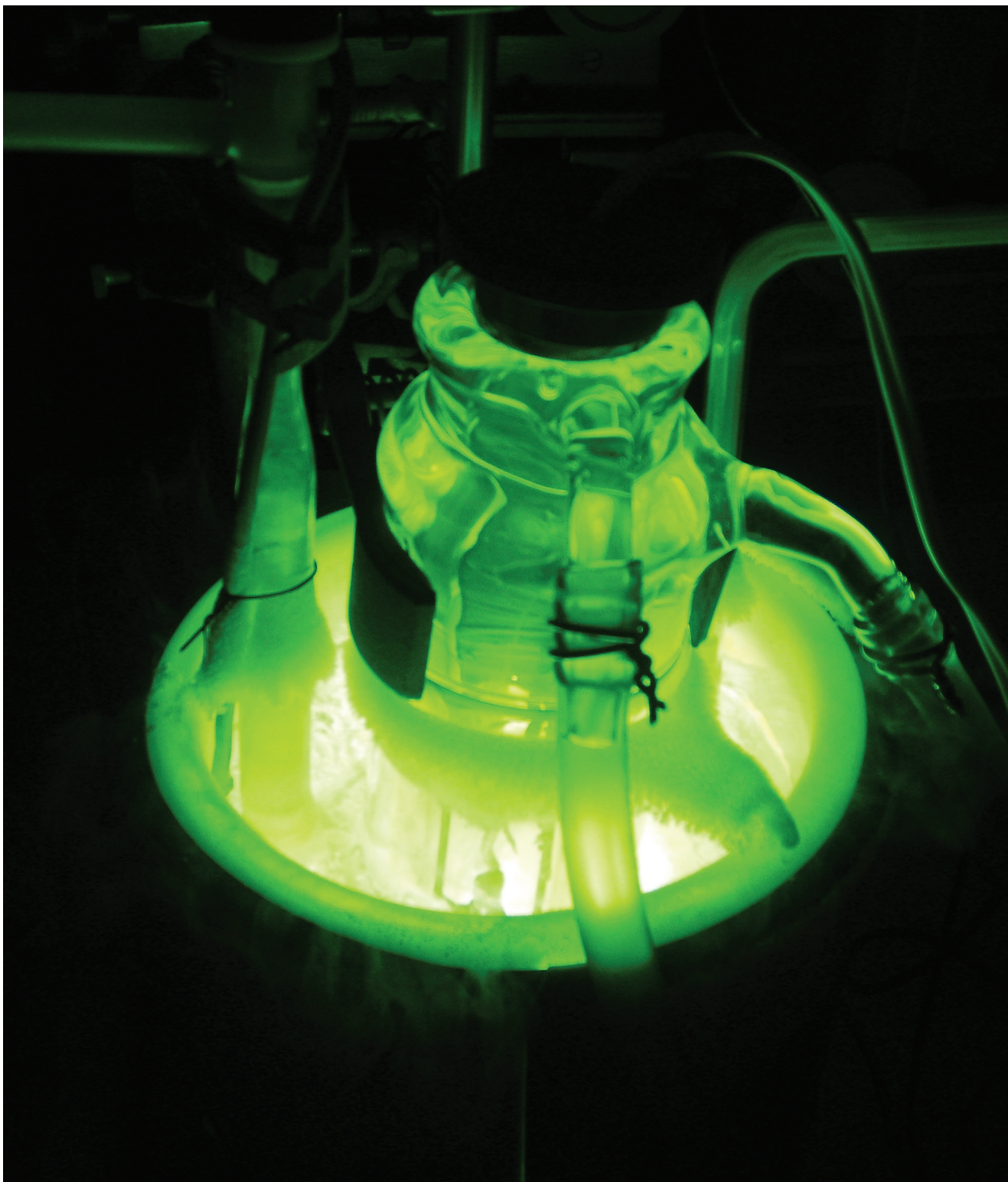


NOVICE IJS

Interno glasilo Instituta "Jožef Stefan"

Številka 196, marec 2021



Napovednik Dnevov Jožefa Stefana 2021 ~ Nagovor direktorja IJS ~ Utemeljitev državnih nagrad in priznanj ~ Kemija kriptona ~ S posveta o integraciji slovenskega inovacijskega okolja ~ Kultura

<i>Napovednik Dnevoev Jožefa Stefana 2021</i>	<i>3</i>
<i>Nagrade</i>	<i>8</i>
<i>Pomembne objave</i>	<i>8</i>
<i>Nov širokospektralen protimikroben nanokompozit (PVDF-HFP/PVP) z nanožičkami MoO₃</i>	<i>8</i>
<i>Uporaba odpadnega stekla za sintezo penjenega stekla z odličnimi izolacijskimi lastnostmi</i>	<i>9</i>
<i>Spojine, ki hkrati vsebujejo kripton in ksenon</i>	<i>9</i>
<i>Heterokiralnost in halogeniranje kot kontrolna dejavnika samourejanja dipeptida PHE-PHE ...</i>	<i>9</i>
<i>Kako oblika in kemijska sestava molekul vplivata na prepustnost skozi termoodzivne hidrogele</i>	<i>10</i>
<i>Nastanek razpok v obsevanih nerjavnih jeklih</i>	<i>10</i>
<i>Eksotični materiali se spoprijateljijo s silicijem</i>	<i>10</i>
<i>Oblikovanje kiralnih domen s površinskim ograjevanjem nekiralnih tekočih kristalov</i>	<i>11</i>
<i>Utemeljitev državnih nagrad in priznanj</i>	<i>11</i>
<i>Prispevki: kemija kriptonu</i>	<i>13</i>
<i>Minuli dogodki</i>	<i>21</i>
<i>Natečaj za višanje stopnje tehnološke pripravljenosti posameznih tehnologij za leto 2020</i>	<i>21</i>
<i>Posvet o integraciji slovenskega inovacijskega okolja</i>	<i>22</i>
<i>Jih poznamo - Fanny Susan Copeland</i>	<i>24</i>
<i>Prišli - odšli</i>	<i>26</i>
<i>Obiski po odsekih</i>	<i>27</i>
<i>Varnost in zdravje na delovnem mestu</i>	<i>27</i>
<i>Delo doma – kot ukrep preprečevanja širjenja bolezni covid-19</i>	<i>27</i>
<i>Kulturno dogajanje na IJS - razstava Bogdana Čobala</i>	<i>29</i>

Novice IJS, glasilo Instituta "Jožef Stefan"

Urednika: dr. Polona Umek in mag. Marjan Verč

Lektorica: Špela Komac

Foto: mag. Marjan Verč in avtorji prispevkov

Naslovnica: Sinteza kriptonovega difluorida s fotokemično reakcijo zmesi trdnega kriptonu in tekočega fluora pri temperaturi tekočega dušika. Vir ultravijolične svetlobe za tvorbo fluorovih radikalov je živosrebrna svetilka, ki v osrednjem delu vidnega spektra oddaja predvsem zeleno svetlobo. Foto: doc. dr. Matic Lozinšek

<http://www-novice.ijs.si>, e-pošta: novice@ijs.si.

Ponatis vsebine je dovoljen z opombo, da gre za prispevek iz Novic IJS.

Članke, predloge in pripombe lahko pošljete po e-pošti: novice@ijs.si.

Za vsebino strokovnih in (poljudno)znanstvenih člankov odgovarjajo avtorji.

ISSN 1581-2707

KEMIJA KRIPTONA

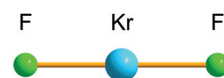
doc. dr. Matic Lozinšek, Odsek za anorgansko kemijo in tehnologijo (K1), Institut "Jožef Stefan"

Prispevek posvečam pionirjem kemije kriptona v Sloveniji: prof. dr. Borisu Žemvi, prof. dr. Borisu Frlecu in prof. dr. Andreju Šmalcu.

Žlahtni plini, družina elementov, ki so povsem desno v periodnem sistemu, torej v 18. skupini, imajo polne zunanje ali valenčne elektronske lupine. So pregovorno nereaktivni in zaradi številnih neuspešnih prvotnih poskusov sintez njihovih spojin je obveljala dogma o njihovi popolni inertnosti. V starejši literaturi so zato poimenovani kot inertni plini. Prva kemijska spojina žlahtnih plinov je bila sintetizirana leta 1962 s prelomnim eksperimentom reakcije med Xe in PtF_6 [1]. Že takoj naslednje leto je sledila objava prve spojine kriptona, ki pa je bila sprva napačno karakterizirana kot KrF_4 [2] namesto KrF_2 [3,4,5].

Kripton je najlažji predstavnik žlahtnih plinov, ki tvori spojine, ki jih je mogoče pripraviti in izolirati v makroskopskih količinah [6]. Edina znana binarna spojina kriptona, to je spojina, sestavljena iz zgolj dveh elementov, je kriptonov difluorid. Hkrati je KrF_2 tudi edina spojina tega žlahtnega plina, ki jo je mogoče pripraviti direktno iz elementov in predstavlja izhodno snov za vse trenutno znane kriptonove spojine [7]. Lahko trdimo, da je kemija kriptona pravzaprav kemija kriptonovega difluorida. Kripton tako tvori le spojine z oksidacijskim številom +2, za razliko od svojega težjega sorodnika ksenona, ki se v spojinah nahaja v celi paleti oksidacijskih stanj od 0, + $\frac{1}{4}$, + $\frac{1}{2}$, +2, +4, +6 do +8 [8].

Molekula KrF_2 je linearna in centrosimetrična (slika 1) z dolžino Kr-F vezi 1,89 Å, določeno z elektronsko difrakcijo v plinastem stanju pri $-40\text{ }^\circ\text{C}$ [9] ter z rentgensko difrakcijo na monokristalu pri $-80\text{ }^\circ\text{C}$ [10] in $-125\text{ }^\circ\text{C}$ [11]. Kriptonov difluorid je termodinamično nestabilen, njegova tvorben entalpija je pozitivna in pri sobni temperaturi počasi razpada v elementa, kinetično obstojen pa je pri nizkih temperaturah in ga zato hranimo pri temperaturi suhega ledu ($-78\text{ }^\circ\text{C}$). Je agresivno fluorirno sredstvo in izjemno močan oksidant, reaktivnejši od elementarnega fluora. Atomizacijska entalpija oziroma energija, potrebna za razpad molekule KrF_2 (98 kJ/mol), je namreč manjša kot pri molekuli F_2 (158 kJ/mol). Kriptonov difluorid je zato boljše vir atomarnega fluora oziroma F^\cdot radikalov in torej močnejši fluorirni reagent od fluora, učinkovit celo pri nizkih temperaturah [7]. Z njegovo uporabo je mogoče pripraviti spojine z elementi v najvišjih oksidacijskih stanjih. Kriptonov difluorid je bela kristalinična trdna snov (slika 2) z dvema znanima kristalnima modifikacijama [10,11]. Ob stiku z vodo ali organskimi snovmi reagira eksplozivno. Razpadanje KrF_2 je pri sobni temperaturi razmeroma počasno in



Slika 1: Molekula KrF_2 je linearna in centrosimetrična.

zaradi relativno visokega parnega tlaka (~170 mbar pri 25 °C) KrF₂ navadno dodajamo v reakcijske zmesi s sublimacijo v statičnem ali dinamičnem vakuumu na vakuumskem sistemu. Kemijo kriptonu je mogoče proučevati le v peščici topil, ki so dovolj obstojna in ne reagirajo s KrF₂. To so brezvodni HF (aHF), BrF₃ in SO₂ClF. Zaradi njihove neobstoynosti so za strukturno karakterizacijo kriptonovih spojin potrebne nizkotemperaturne spektroskopske metode, kot so infrardeča ter ramanska spektroskopija in jedrska magnetna resonanca (NMR), ali pa nizkotemperaturna rentgenska difrakcija na monokristalu. Za določitev kristalne strukture spojin kriptonu je tako treba celoten postopek opraviti pri nizkih temperaturah – od gojenja kristalov (na primer od –30 °C do –80 °C), njihove izolacije (–78 °C), izbiranja pod mikroskopom (–80 °C) do montiranja (–196 °C) in meritve na difraktometru (–173 °C).



Slika 2: Trden kriptonov difluorid, shranjen v cevki iz fluoriranega etilen-propilena (FEP), z zunanjim premerom 4 mm. Kopolimer tetrafluoroetilena in heksafluoropropilena je odporen material, v katerem je mogoče varno hraniti to agresivno snov in izvajati reakcije z njo.

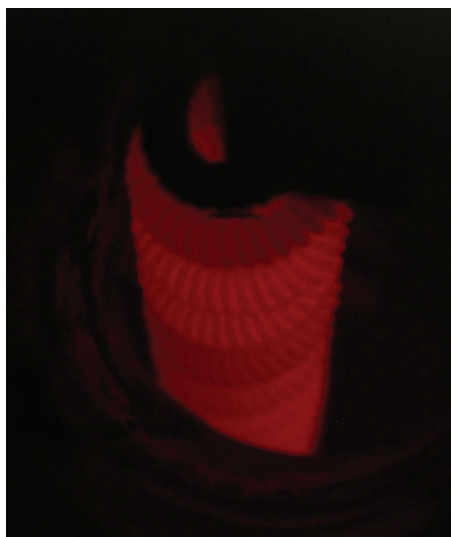
Spojine kriptonu

Kripton tvori kemijske vezi le z najbolj elektronegativnimi elementi – to so fluor, kisik in dušik. Najbolj številne so spojine z vezmi Kr–F, medtem ko je število znanih spojin s Kr–O in Kr–N vezavo precej omejeno [7].

Sinteza KrF₂

Zaradi termodinamične nestabilnosti KrF₂ priprava slednjega po vzoru sintez ksenonovih fluoridov z reakcijo med žlahtnim plinom in fluorom pri povišani temperaturi in tlaku ni mogoča. Kriptonov difluorid nastane v reakciji kriptonu s fluorovimi

radikali, ki se jo navadno izvaja pri temperaturi tekočega dušika. Nizka temperatura stabilizira nastali produkt, hkrati pa sta zaradi reakcije fluorovih atomov s trdnim kriptonom hitrost nastanka KrF₂ in dobitek reakcije večja. Za disociacijo molekule fluora (F₂ → 2F[•]) pri nizkotemperaturni sintezi KrF₂ je bilo uporabljeno več metod [7], in sicer: obstreljevanje s curki visokoenergijskih delcev, kot so elektroni [4], protoni in delci alfa; električna razelektritev [2,5]; termična disociacija na vroči žici [12]; in fotoliza z ultravijolično svetlobo [3,13]. Za sintezo gramskih količin te reaktivne spojine sta se uveljavili le zadnji dve navedeni metodi [14].



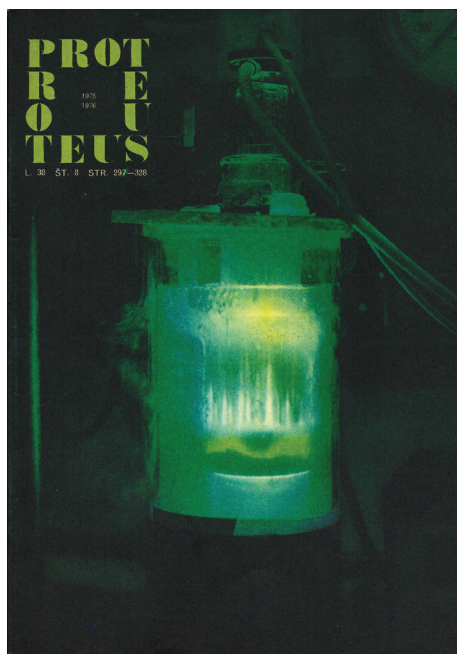
Slika 3: Žareče navitje iz nikljeve žice, na kateri poteka termična disociacija molekul fluora. Nastali atomarni fluor reagira s trdnim kriptonom, kondenziranim na notranji steni reaktorja iz nerjavnega jekla, ki je med sintezo KrF₂ potopljen v tekoči dušik. Za učinkovito reakcijo je potrebna kratka razdalja med vročo Ni žico (~700 °C) in hladno reaktorsko steno (–196 °C).

Pri sintezi v reaktorju z vročo žico [12] poteka termični razpad plinastega F₂ pri nizkem tlaku (30–60 mbar) na navitju nikljeve žice, ki je uporočno greta z enosmernim tokom (6 V, 30 A) do rdečega žara (slika 3). Fluorovi atomi nato prepotujejo kratko razdaljo (1–2 cm) do mrzle notranje stene reaktorja oblike valja, ohlajenega na temperaturo tekočega dušika, kjer reagirajo s trdnim kriptonom. Zaradi nerjavnega jekla, iz katerega je izdelana reakcijska posoda, pa je tako sintetizirani KrF₂ rahlo onečiščen s kromovimi spojinami in zato svetlo roza obarvan. Produkt je mogoče očistiti z razmeroma preprosto destilacijo. Dobitek tega postopka tipično znaša 2–3 g čistega KrF₂ v 12-urnem eksperimentu [11], a

je lahko ob optimizaciji pogojev in v krajših eksperimentih tudi precej večji (~2 g/h) [14].

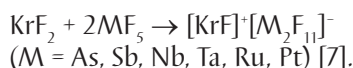
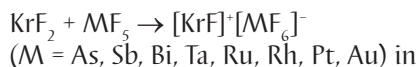
Na Institutu "Jožef Stefan" pa je bila razvita najbolj učinkovita metoda za sintezo KrF_2 [13]. Nizkotemperaturna UV-fotoliza zmesi tekočega fluora in trdnega kriptonu se izvaja v borosilikatni stekleni posodi v obliki votlega plašča, v katerega je vstavljen vodno hlajen sklop s srednjetačno živosrebrno svetilko (400–500 W) (slika 4 in naslovnica). Ker je celoten sestav potopljen v tekoči dušik, je vodno hlajenje izolirano še z vakuumskim plaščem [15]. Fotosinteza KrF_2 v utekočinjenem fluoru je zaradi visoke koncentracije reagentov zelo učinkovita (navadno 1 g/h) [16] in s celodnevnim eksperimentom je mogoče pripraviti precejšnje količine zelo čiste spojine (10–30 g) [13,14].

Iz opisanega je jasno, da kljub varljivo enostavni kemijski reakciji ($\text{Kr} + \text{F}_2 \rightarrow \text{KrF}_2$) sinteza kriptonovega difluorida še vedno pomeni svojevrsten eksperimentalni izziv. Za naštetje laboratorijev po svetu, ki lahko izvajajo sintezo KrF_2 , verjetno zadoščajo prsti ene same roke.



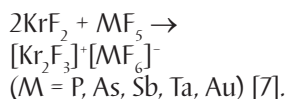
Slika 4: Fotokemična sinteza KrF_2 z obsevanjem zmesi trdnega Kr in tekočega F_2 z živosrebrno UV-svetilko pri temperaturi tekočega dušika krasi naslovnico izvoda revije *Proteus* (št. 8, l. 38, 1976), v kateri je opisan ta postopek, razvit na Institutu "Jožef Stefan" [17].

Spojine KrF^+ in Kr_2F_3^+ kationov in adukti s KrF_2
Poglavitna lastnost KrF_2 , ki jo izkoriščamo pri sintezi kriptonovih spojin, je Lewisova bazičnost. Kriptonov difluorid deluje namreč kot donor fluoridnega iona in je po tej zmožnosti podoben XeF_2 [18], a nekoliko šibkejši. Lewisova bazičnost binarnih fluoridov žlahtnih plinov pada v zaporedju $\text{XeF}_6 > \text{XeF}_2 \geq \text{KrF}_2 \gg \text{XeF}_4$. Pri reakciji KrF_2 z močnimi Lewisovimi kislinami oziroma akceptorji fluoridnega iona, kot so pentafluoridi priktogenov, in nekaterih kovin prehoda se tvorijo soli s KrF^+ kationom:

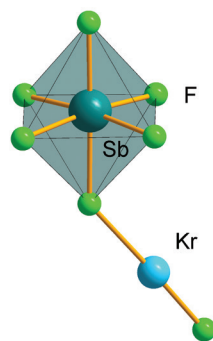


Vendar pa KrF^+ kationa v strukturah teh soli ne zasledimo izoliranega, pač pa asociiranega z anionom v obliki tesnega ionskega para (slika 5).

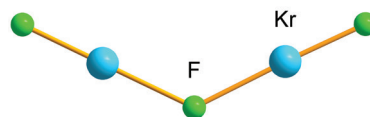
Kation KrF^+ je Lewisova kislina in s KrF_2 tvori simetrični $[\text{FKrFKrF}]^+$ oziroma Kr_2F_3^+ kation, ki ima obliko črke V (slika 6). V teh solih sta kation in anion ločena, sintetizirati pa jih je mogoče z reakcijo presežnega KrF_2 z močnimi Lewisovimi kislinami:



V KrF^+ spojinah oziroma ob interakciji KrF_2 z močnimi Lewisovimi kislinami pride do podaljšanja mostovne Kr–F vezi in skrajšanja terminalne Kr–F vezi. V $[\text{KrF}]^+[\text{SbF}_6]^-$ znašata dolžini Kr–F vezi 2,14 Å in 1,77 Å, določeni z rentgensko difrakcijo pri –113 °C, v prostem KrF_2 pa 1,89 Å [11]. Kljub temu pa ostaja razporeditev atomov okoli atoma kriptonu vedno praktično linearna, v skladu z modelom odboja valenčnih elektronskih parov. Zaradi izrazitejšega pozitivnega naboja na kriptonu so spojine KrF^+ in Kr_2F_3^+ še reaktivnejše od KrF_2 ter spadajo med najmočnejše



Slika 5: V kristalni strukturi $[\text{KrF}]^+[\text{SbF}_6]^-$ sta kation in anion povezana prek fluoridnega mostu v tesnem ionskem paru [11].

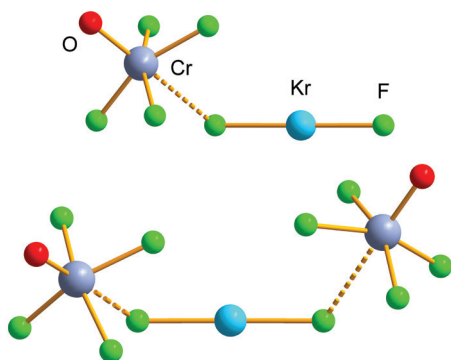


Slika 6: Kation Kr_2F_3^+

oksidante in fluorirna sredstva, kar jih premore kemija.

Nekatere KrF^+ spojine se uvrščajo med redke primere pri sobni temperaturi razmeroma stabilnih kriptonovih spojin, na primer: $[\text{KrF}][\text{SbF}_6]$, $[\text{KrF}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$, $[\text{KrF}][\text{BiF}_6]$, $[\text{KrF}][\text{PtF}_6]$ in $[\text{KrF}][\text{AuF}_6]$ [7]. Soli KrF^+ in Kr_2F_3^+ kationov so najbolj raziskana družina kriptonovih spojin [7], zato navajam le nekaj izbranih literaturnih virov [19–24,11]. Določene in objavljene so bile naslednje kristalne strukture: $[\text{KrF}][\text{AsF}_6]$, $[\text{KrF}][\text{SbF}_6]$, $[\text{KrF}][\text{BiF}_6]$, $[\text{Kr}_2\text{F}_3][\text{SbF}_6]\cdot\text{KrF}_2$, $\{[\text{Kr}_2\text{F}_3][\text{SbF}_6]\}_2\cdot\text{KrF}_2$, $[\text{Kr}_2\text{F}_3][\text{AsF}_6]\cdot[\text{KrF}][\text{AsF}_6]$ [11] in $[\text{KrF}][\text{AuF}_6]$ [24].

Izolirane so bile tudi adicijske spojine kriptonovega difluorida s šibkejšimi Lewisovimi kisljinami, kot so nekateri kovinski fluoridi in fluorid-oksidi. V to skupino spojin uvrščamo: $\text{KrF}_2\cdot\text{VF}_5$ [25], $\text{KrF}_2\cdot\text{MnF}_4$, $2\text{KrF}_2\cdot\text{MnF}_4$ [26], $\text{KrF}_2\cdot n\text{MoOF}_4$ ($n = 1-3$), $\text{KrF}_2\cdot\text{WOF}_4$ [27], $\text{KrF}_2\cdot\text{CrOF}_4$ [28,29] in $\text{KrF}_2\cdot 2\text{CrOF}_4$ [29]. Trenutno sta objavljene le kristalni strukturi aduktov s CrOF_4 , v katerih je molekula KrF_2 koordinirana na kromov(VI) atom, $\text{FKrF}\cdots\text{CrOF}_4$ (slika 7). V kristalni strukturi adukta $\text{KrF}_2\cdot 2\text{CrOF}_4$ je KrF_2 mostovni ligand, vezan z vsakim fluorovim atomom na kromov atom dveh CrOF_4 molekul, v trans legi glede na kisikov atom, $\text{F}_4\text{OCr}\cdots\text{FKrF}\cdots\text{CrOF}_4$ (slika 7) [29]. Medtem pa NMR spektroskopski podatki kažejo, da je pri aduktu $\text{KrF}_2\cdot 2\text{MoOF}_4$ v raztopini razporeditev atomov drugačna. Molekula KrF_2 je vezana le na en molibdenov atom, in sicer v cis legi glede na kisikov atom in v cis legi glede na mostovni fluorov atom, ki povezuje obe MoOF_4 molekuli, $\text{FKrF}\cdots\text{MoOF}_3-\text{F}-\text{MoOF}_4$ [27].

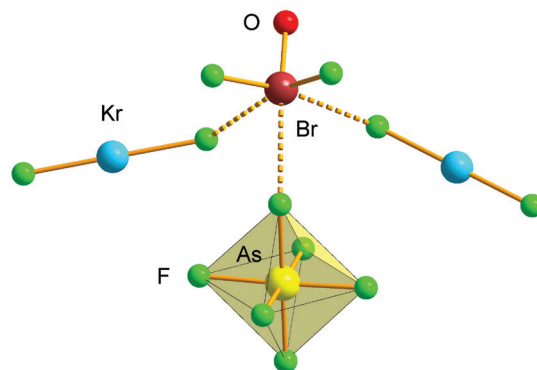


Slika 7: V aduktih $\text{KrF}_2\cdot\text{CrOF}_4$ in $\text{KrF}_2\cdot 2\text{CrOF}_4$ je KrF_2 s fluorovim atomom koordiniran na kromov atom nasproti vezi krom–kisik [29].

Koordinacijske spojine s KrF_2

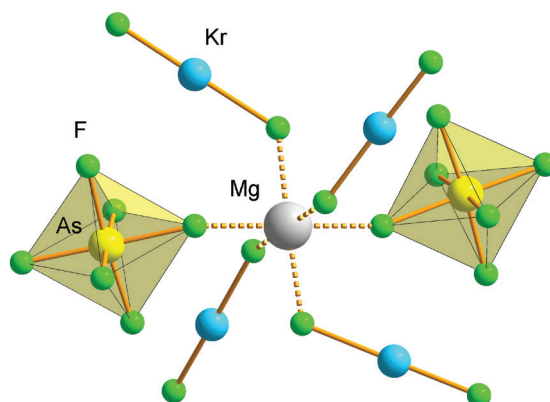
Pravo malo renesanso kemije kriptonu je povzročilo odkritje, da je mogoče pripraviti koordinacijske

spojine s kriptonovim difluoridom kot ligandom. Prva kristalografsko karakterizirana spojina tega tipa je $[\text{BrOF}_2(\text{KrF}_2)_2\text{AsF}_6]$ (slika 8), v kateri sta dve molekuli KrF_2 koordinirani na bromov(V) atom BrOF_2^+ kationa [30].

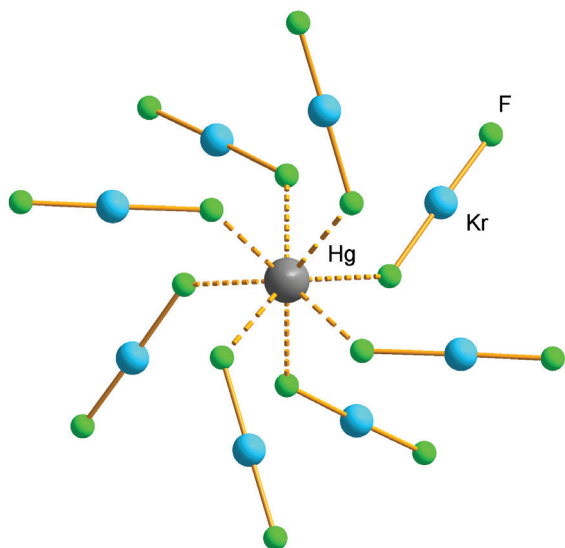


Slika 8: V kristalni strukturi koordinacijske spojine $[\text{BrOF}_2(\text{KrF}_2)_2\text{AsF}_6]$ sta liganda KrF_2 koordinirana na bromov atom BrOF_2^+ kationa [30].

Sledili sta priprava in strukturna karakterizacija kompleksa $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2\cdot 1,5\text{KrF}_2$ s kriptonovim difluoridom kot mostovnim ligandom, koordiniranim na kovinska atoma dveh nevtralnih kovalentnih molekul $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$ [31]. Kristalni strukturi te živosrebrve spojine in adukta $\text{KrF}_2\cdot 2\text{CrOF}_4$ [29] predstavljata edina objavljena kristalografsko karakterizirana primera mostovne koordinacije KrF_2 . Slednja je precej pogosta pri spojinah težjega analoga XeF_2 [18]. Pri nizkotemperaturni kristalizaciji raztopine $\text{Mg}(\text{AsF}_6)_2$ in KrF_2 v brezvodnem vodikovem fluoridu ali bromovem pentafluoridu nastanejo kristali koordinacijske spojine $[\text{Mg}(\text{KrF}_2)_4(\text{AsF}_6)_2]$ (slika 9) ali njen solvat $[\text{Mg}(\text{KrF}_2)_4(\text{AsF}_6)_2]\cdot 2\text{BrF}_5$ [32].



Slika 9: Kristalna struktura molekulskega kompleksa $[\text{Mg}(\text{KrF}_2)_4(\text{AsF}_6)_2]$, kjer so štiri KrF_2 molekule in AsF_6^- aniona oktaedrično koordinirani na kovinski kation Mg^{2+} [32].



Slika 10: Homoleptično koordiniran kation $[\text{Hg}(\text{KrF}_2)_8]^{2+}$ z razporeditvijo koordiniranih fluorovih atomov v obliki kvadratne antiprizme okoli živosrebrega kationa v kristalni strukturi kompleksa $[\text{Hg}(\text{KrF}_2)_8][\text{AsF}_6]_2 \cdot 2\text{HF}$ [34].

S prvo strukturno določitvijo koordinacijske spojine, v kateri so molekule KrF_2 koordinirane na kovinski kation [32], se je potrdila možnost priprave cele družine spojin kriptona – kovinskih kompleksov KrF_2 [33]. To dokazuje sinteza homoleptičnega kovinskega kompleksa s kationom Hg^{2+} , ki je koordiniran kar z osmimi molekulami KrF_2 (slika 10). Spojina $[\text{Hg}(\text{KrF}_2)_8][\text{AsF}_6]_2 \cdot 2\text{HF}$ [34] je trenutno najbolj z ligandom KrF_2 bogat kompleks. Pri teh spojinah je ključna uporaba soli šibko koordinirajočega aniona AsF_6^- in topil (aHF , BrF_5), ki jih lahko KrF_2 (deloma) izpodrine iz primarne koordinacijske okolice kationov in tako tvori kompleks. Tudi v teh koordinacijskih spojinah je opazna deformacija KrF_2 molekule, ki se kaže v krajši terminalni $\text{Kr}-\text{F}$ vezi, daljši mostovni

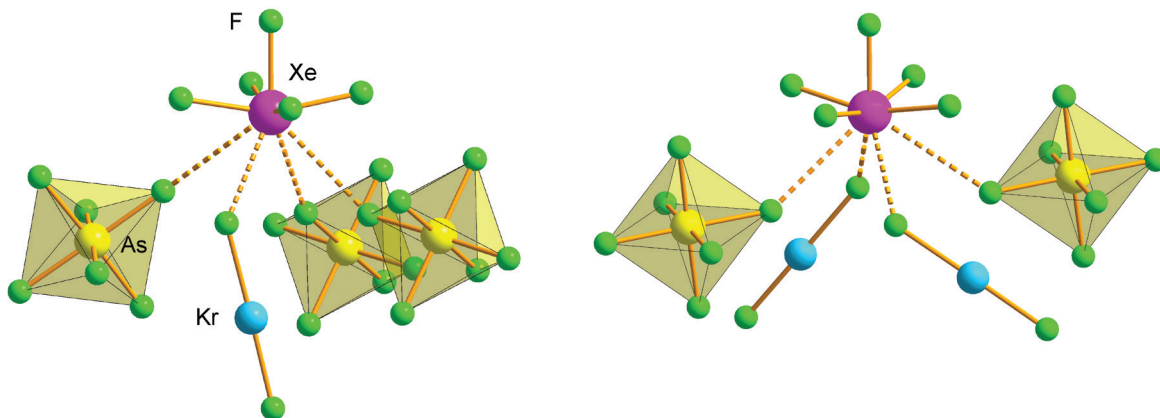
$\text{Kr}-\text{F}$ vezi in večjem pozitivnem naboju na atomu kriptonu. Kako močna je deformacija in polarizacija molekule KrF_2 je odvisno od Lewisove kislosti kationa, na katerega je KrF_2 koordiniran, in od števila vezanih KrF_2 ligandov. Zaradi te polarizacije so KrF_2 kompleksi bolj reaktivni, kot je kriptonov difluorid.

Podobno, kot to velja za tvorbo KrF^+ spojin, je tudi za nastanek koordinacijskih spojin odločilna Lewisova bazičnost KrF_2 . Vendar pa mora biti za koordinacijo tega dokaj šibkega liganda Lewisova kislost centralnega kationa ravno pravšnja [32]. Pri reakciji s premočno Lewisovo kislino lahko pride do prenosa F^- in nastanka KrF^+ soli. S prešibkim akceptorjem fluoridnega iona pa do koordinacije KrF_2 sploh ne pride in izoliramo le izhodne snovi ali pa morda kokristale. Obenem pa morajo biti tako kationi kot anioni teh koordinacijskih spojin odporni proti reakciji z ligandom KrF_2 .

Predstavljene koordinacijske spojine s KrF_2 imajo tudi svoje analoge s XeF_2 . V splošnem je mogoče med kemijo $\text{Kr}(\text{II})$ in $\text{Xe}(\text{II})$ potegniti precej vzporednic. Zato, in ker je koordinacijska kemija XeF_2 precej obširna z izjemno strukturno pestrostjo [8,18], se lahko upravičeno nadejamo, da na odkritje čaka še precej zanimivih spojin kriptonu.

Spojine z dvema žlahtnima plinoma – ksenonom in kriptonom

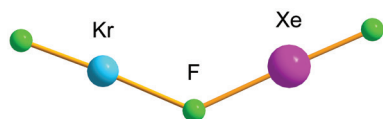
Prva kemijska spojina kriptonu je bila sintetizirana [2] v slabem letu po sintezi prve spojine ksenona in odkritju kemijske reaktivnosti žlahtnih plinov [1]. Kljub temu pa do prepleta kemije kriptonu in ksenona ni prišlo, saj do nedavnega ni bilo znane snovi, v kateri bi bila hkrati prisotna kemijsko vezana oba »reaktivna« žlahtna plina. Prva primera takšnih spojin sta kompleksa $[\text{XeF}_5(\text{KrF}_2)\text{AsF}_6]$ in



Slika 11: Koordinacijska okolica ksenonovih atomov v kristalnih strukturah spojin $[\text{XeF}_5(\text{KrF}_2)\text{AsF}_6]$ in $[\text{XeF}_5(\text{KrF}_2)_2\text{AsF}_6]$, kjer sta prvič hkrati prisotna dva kemijsko vezana žlahtna plina $\text{Xe}(\text{VI})$ in $\text{Kr}(\text{II})$ [35].

[XeF₅(KrF₂)₂AsF₆], kjer je na ksenonov atom XeF₅⁺ kationa poleg anionov koordiniran tudi KrF₂ [35] (slika 11). Zaradi prisotnosti dveh žlahtnih plinov, Kr(II) in Xe(VI), sta ti snovi zelo reaktivni in sta močna oksidanta. Kristalček te koordinacijske spojine ob stiku s papirnato brisačko, omočeno z acetonom, eksplodira z intenzivnim bliskom bele svetlobe, kakršne smo vajeni pri s ksenonom napolnjenih fotografskih bliskavicah.

Pri nizkih temperaturah pa je mogoče iz raztopine [XeF][AsF₆] in prebitnega KrF₂ v brezvodnem vodikovem fluoridu izolirati celo kristale spojine [FKrFXeF][AsF₆]-0,5KrF₂·2HF z nenavadnim kationom [FKrFXeF]⁺ (slika 12), v katerem sta prisotna Kr(II) in Xe(II) [36]. Ta novi mešani kation je križanec dobro znanih zvrsti Xe₂F₃⁺ in Kr₂F₃⁺ (slika 6). Vendar pa ksenonov(II) kation XeF⁺ le pri nizkih temperaturah vzdrži oksidacijski potencial kriptona(II) in že pri temperaturi -60 °C poteče oksidacija Xe(II) do Xe(IV), pri čemer se ob kristalizaciji tvorijo kokristali {[Kr₂F₃][AsF₆]}₂·XeF₄ in KrF₂·XeF₄. Nadaljnja oksidacija Xe(IV) do Xe(VI) s presežkom KrF₂, pri sobni temperaturi, pa vodi do nastanka že predstavljenih kompleksov [XeF₅(KrF₂)AsF₆] ter [XeF₅(KrF₂)₂AsF₆] in tudi [(XeF₅)₂KrF₂(AsF₆)]. Tako sedaj poznamo spojine in kokristale, ki hkrati vsebujejo dva različna kemijsko vezana žlahtna plina, in sicer: Kr(II) in Xe(II), Kr(II) in Xe(IV) ter Kr(II) in Xe(VI).



Slika 12: Nenavaden kation [FKrFXeF]⁺, ki vsebuje Kr(II) in Xe(II) [36].

Kokristali s KrF₂

Še dokaj neraziskano je področje kokristalov s kriptonom difluoridom navkljub že dolgo časa znanim primerom, kot so KrF₂·XeF₆ [37], KrF₂·HOSeF₅ in KrF₂·HOTeF₅ [38] ter celo kristalografsko karakteriziranim kokristalom [Kr₂F₃][SbF₆]-KrF₂, {[Kr₂F₃]-[SbF₆]}₂·KrF₂ [11], [FKrFXeF][AsF₆]-0,5KrF₂·2HF in KrF₂·XeF₄ [36]. Nabor spojin, ki lahko s KrF₂ tvorijo kokristale, je v splošnem omejen na fluorove spojine z elementi v visokih oksidacijskih stanjih in zato odporne proti oksidaciji in fluoriranju. Med slednje spada tudi »topilo« BrF₅, v katerem se KrF₂ dobro raztaplja in tvori solvate [39]. Iz teh raztopin je pri nizkih temperaturah mogoče kristalizirati solvate oziroma kokristale [40]. Določitev kristalnih struktur kokristalov s kriptonom difluoridom in njihova spektroskopska karakterizacija omogoča

proučevanje in razumevanje medmolekulskih interakcij, ki jih tvori KrF₂. Kokristali tako predstavljajo zanimivo področje raziskav, s katerimi bi lahko razširili trenutno še razmeroma omejeno strukturno kemijo kriptona.

Spojine z vezjo kripton–kisik in spojine z vezjo kripton–dušik

Obstoj edine znane spojine kriptona in kisika Kr(OTeF₅)₂ [41,38], ki je stabilna le pri zelo nizkih temperaturah (< -90 °C) in nastane pri reakciji izmenjave med KrF₂ in B(OTeF₅)₃ v topilu SO₂ClF, pri čemer je stranski produkt reakcije BF₃, je bil potrjen z nizkotemperaturno ¹⁹F in ¹⁷O-NMR spektroskopijo [42].

Le štiri spojine kriptona z dušikom tipa [R-C≡N-Kr-F]⁺[AsF₆]⁻ so bile sintetizirane in spektroskopsko karakterizirane pri temperaturah, nižjih od -40 °C. Kationski kompleksi HCNKrF⁺, CF₃CNKrF⁺, C₂F₅CNKrF⁺ in n-C₃F₇CNKrF⁺ nastanejo ob koordinaciji vodikovega cianida [43] oziroma ustreznih perfluoronitrilov [44] na KrF⁺ kation. Kot pri tvorbi Kr₂F₃⁺ spojin tudi nastanek Kr-N vezi omogoča Lewisova kislost KrF⁺ kationa. Omejitev temu tipu reakcij predstavlja izjemna elektronska afiniteta KrF⁺ (13,2 eV). Za tvorbo spojin kriptona in dušika mora tako prva ionizacijska energija dušikove donorske molekule praviloma dosegati ali presegati vrednost elektronske afinitete KrF⁺ (na primer pri HCN znaša 13,6 eV).

Uporaba spojin kriptona v sintezi

Ker se KrF₂ in spojine KrF⁺ ali Kr₂F₃⁺ kationov uvrščajo med najmočnejše znane oksidante, jih je mogoče uporabiti za pripravo fluoridov elementov v najvišjih oksidacijskih stanjih. Tako spojine KrF⁺ na primer oksidirajo molekulo kisika do O₂⁺ in ksenon do XeF₅⁺ spojin. Nadalje je z njihovo pomočjo mogoče sintetizirati spojine Ag(III), Ni(IV), Au(V), fluorid-oksidi TcOF₅, OsO₂F₄ ter spojine koordinativno nasičenih fluorido-kationov NF₄⁺, ClF₆⁺ in BrF₆⁺ [7,8]. Nevtralni fluoridi slednjih niso znani, zato njihova priprava ni mogoča po klasični poti prek odvzema fluoridnega iona z močno Lewisovo kislino. Vsekakor pa sinteza, rokovanje in uporaba teh spojin ni trivialna in zahteva svojevrstne eksperimentalne veščine. Odziv kolegic in kolegov na ta tip kemije in takšne reakcije je navadno strahospoštovanje, lahko pa tudi navdušenje: »Žemva je uporabil KrF₂ za reakcijo z AgF₂ v brezvodnem HF v prisotnosti XeF₆ za pripravo XeF₅⁺AgF₄⁻. Kako neverjeten nabor reagentov!« je zapisal Nobelov nagrajenec za kemijo Roald Hoffmann [45,46].

Namesto zaključka

Kemija kriptona se razvija že skoraj šest desetletij in je neločljivo povezana s kemijo fluora. Po izjemnem, malodane eksplozivnem začetnem razvoju in navdušenju je sledil umirjen napredek, ki sega vse do današnjih dni. Slednje je vsekakor pričakovani potek za nišno področje, ki zahteva specialna eksperimentalna znanja in spretnosti. Izsledke bazičnih študij spojin kriptona objavljajo vodilne znanstvene revije na področju kemije in povzemajo kemijski učbeniki. Raziskovanje kriptonovih spojin zagotovo še ni končano poglavje. Kot velja za znanost v splošnem, pa bo nadaljnji napredek na tem področju odvisen predvsem od kreativnosti raziskovalcev in raziskovalcev.

Literatura:

- [1] N. Bartlett: Xenon Hexafluoroplatinate(V) $Xe^+[PtF_6]^-$. *Proc. Chem. Soc.*, (1962), 218
- [2] A. V. Grosse, A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng, L. V. Streng: Krypton Tetrafluoride: Preparation and Some Properties. *Science*, 139 (1963), 1047–1048
- [3] J. J. Turner, G. C. Pimentel: Krypton Fluoride: Preparation by the Matrix Isolation Technique. *Science*, 140 (1963), 974–975
- [4] D. R. MacKenzie: Krypton Difluoride: Preparation and Handling. *Science*, 141 (1963), 1171
- [5] F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman: The Preparation and Nuclear Magnetic Resonance of Krypton Difluoride. *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965), 25–28
- [6] M. Lozinšek, G. J. Schrobilgen: The world of krypton revisited. *Nat. Chem.*, 8 (2016), 732
- [7] J. F. Lehmann, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen: The chemistry of krypton. *Coord. Chem. Rev.*, 233–234 (2002), 1–39
- [8] D. S. Brock, G. J. Schrobilgen, B. Žemva: Noble-Gas Chemistry. v: *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, (J. Reedijk, K. Poepelmeier ur.), Elsevier, 1 (2013), 755–822
- [9] W. Harshbarger, R. K. Bohn, S. H. Bauer: The Structure of KrF_2 as Investigated by Electron Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967), 6466–6469
- [10] R. D. Burbank, W. E. Falconer, W. A. Sunder: Crystal Structure of Krypton Difluoride at $-80^\circ C$. *Science*, 178 (1972), 1285–1286
- [11] J. F. Lehmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen: X-ray Crystal Structures of α - KrF_2 , $[KrF][MF_6]$ ($M = As, Sb, Bi$), $[Kr_2F_3][SbF_6] \cdot KrF_2$, $[Kr_2F_3][SbF_6]_2 \cdot KrF_2$, and $[Kr_2F_3][AsF_6] \cdot [KrF][AsF_6]$; Synthesis and Characterization of $[Kr_2F_3][PF_6] \cdot nKrF_2$; and Theoretical Studies of KrF_2 , KrF^+ , $Kr_2F_3^+$, and the $[KrF][MF_6]$ ($M = P, As, Sb, Bi$) Ion Pairs. *Inorg. Chem.*, 40 (2001), 3002–3017
- [12] V. N. Bezmel'nitsyn, V. A. Legasov, B. B. Chai-vanov: Synthesis of krypton difluoride using a thermally generated flow of atomic fluorine. *Dokl. Chem.*, 235 (1977), 365–367
- [13] J. Slivnik, A. Šmalc, K. Lutar, B. Žemva, B. Frlec: A New Method for the Preparation of Krypton Difluoride. *J. Fluorine Chem.*, 5 (1975), 273–274
- [14] S. A. Kinkead, J. R. FitzPatrick, J. Foropoulos, Jr., R. J. Kissane, J. D. Purson: Photochemical and Thermal Dissociation Synthesis of Krypton Difluoride. *ACS Symp. Ser.*, 555 (1994), 40–55
- [15] A. Šmalc, K. Lutar, B. Žemva: Krypton Difluoride. *Inorg. Synth.*, 29 (1992), 11–15
- [16] A. Šmalc, K. Lutar: Raziskave fotokemijskih reakcij z elementarnim fluorom. *Vestn. Slov. Kem. Drus.*, 30 (1983), 345–355
- [17] A. Šmalc, J. Slivnik: Nova sinteza kriptonovega difluorida. *Proteus*, 38 (1976), 309–311
- [18] M. Tramšek, B. Žemva: Synthesis, Properties and Chemistry of Xenon(II) Fluoride. *Acta Chim. Slov.*, 53 (2006), 105–116
- [19] H. Selig, R. D. Peacock: A Krypton Difluoride–Antimony Pentafluoride Complex. *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964), 3895
- [20] B. Frlec, J. H. Holloway: New krypton difluoride adducts. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973), 370–371
- [21] B. Frlec, J. H. Holloway: Preparation of $2KrF_2 \cdot SbF_5$ and $KrF_2 \cdot SbF_5$; the $Kr_2F_3^+$ and KrF^+ Cations. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974), 89–90
- [22] R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen: The KrF^+ and $Kr_2F_3^+$ Cations. The Preparation of $KrF^+MF_6^-$, $KrF^+Sb_2F_{11}^-$, $Kr_2F_3^+MF_6^-$, and $Kr_2F_3^+xKrF_2 \cdot MF_6^-$ Salts and Their Characterization by Fluorine-19 Nuclear Magnetic Resonance and Raman Spectroscopy. *Inorg. Chem.*, 15 (1976), 22–31
- [23] B. Frlec, J. H. Holloway: Preparation and Characterization of $2KrF_2 \cdot SbF_5$, $KrF_2 \cdot MF_5$ ($M = Sb, Ta$), and $KrF_2 \cdot 2MF_5$ ($M = Sb, Ta, Nb$): the $[Kr_2F_3]^+$ and $[KrF]^+$ Cations. *Inorg. Chem.*, 15 (1976), 1263–1270
- [24] J. F. Lehmann, G. J. Schrobilgen: Structural and vibrational characterization of $[KrF][AuF_6]$ and α - $[O_2][AuF_6]$ using single crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy and electron structure calculations. *J. Fluorine Chem.*, 119 (2003), 109–124
- [25] B. Žemva, J. Slivnik, A. Šmalc: Krypton Difluoride - Vanadium Pentafluoride Adduct. *J. Fluorine Chem.*, 6 (1975), 191–193

- [26] K. Lutar, A. Jesih, B. Žemva: $\text{KrF}_2/\text{MnF}_4$ adducts from $\text{KrF}_2/\text{MnF}_2$ interaction in HF as a route to high purity MnF_4 . *Polyhedron*, 7 (1988), 1217–1219
- [27] J. H. Holloway, G. J. Schrobilgen: Preparation and Study by Raman Spectroscopy of $\text{KrF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, $\text{XeF}_2 \cdot \text{MOF}_4$, and $\text{XeF}_2 \cdot 2\text{MOF}_4$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) and a Solution ^{19}F NMR Study of $\text{KrF}_2 \cdot n\text{MoOF}_4$ ($n = 1-3$) and $\text{KrF}_2 \cdot \text{WOF}_4$. *Inorg. Chem.*, 20 (1981), 3363–3368
- [28] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. A. Bougon: Synthesis and Characterization of CrF_4O , $\text{KrF}_2 \cdot \text{CrF}_4\text{O}$, and $\text{NO}^+ \text{CrF}_5\text{O}^-$. *Inorg. Chem.*, 25 (1986), 2163–2169
- [29] H. P. A. Mercier, U. Breddemann, D. S. Brock, M. R. Bortolus, G. J. Schrobilgen: Syntheses, Structures, and Bonding of $\text{NgF}_2 \cdot \text{CrOF}_4$, $\text{NgF}_2 \cdot 2\text{CrOF}_4$ ($\text{Ng} = \text{Kr}, \text{Xe}$), and $(\text{CrOF}_4)_\infty$. *Chem. Eur. J.*, 25 (2019), 12105–12119
- [30] D. S. Brock, J. J. Casalis de Pury, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, B. Silvi: A Rare Example of a Krypton Difluoride Coordination Compound: $[\text{BrOF}_2][\text{AsF}_6] \cdot 2\text{KrF}_2$. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010), 3533–3542
- [31] J. R. DeBackere, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen: Noble-Gas Difluoride Complexes of Mercury(II): The Syntheses and Structures of $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2 \cdot 1.5\text{NgF}_2$ ($\text{Ng} = \text{Xe}, \text{Kr}$) and $\text{Hg}(\text{OTeF}_5)_2$. *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014), 3888–3903
- [32] M. Lozinšek, H. P. A. Mercier, D. S. Brock, B. Žemva, G. J. Schrobilgen: Coordination of KrF_2 to a Naked Metal Cation, Mg^{2+} . *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56 (2017), 6251–6254
- [33] Sh. Sh. Nabiev, V. B. Sokolov, S. N. Spirin, B. B. Chaivanov: Synthesis and Spectral Properties of Hexafluoroaurates. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 85 (2011), 1931–1941
- [34] J. R. DeBackere, G. J. Schrobilgen: A Homoleptic KrF_2 Complex, $[\text{Hg}(\text{KrF}_2)_8][\text{AsF}_6]_2 \cdot 2\text{HF}$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 (2018), 13167–13171
- [35] M. Lozinšek, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen: Mixed Noble-Gas Compounds of Krypton(II) and Xenon(VI); $[\text{F}_5\text{Xe}(\text{FKrF})\text{AsF}_6]$ and $[\text{F}_5\text{Xe}(\text{FXeF})_2\text{AsF}_6]$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60 (2021), doi: 10.1002/anie.202014682
- [36] M. R. Bortolus, H. P. A. Mercier, B. Nguyen, G. J. Schrobilgen: Syntheses and Characterizations of the Mixed Noble-Gas Compounds, $[\text{FKr}^{\text{II}}\text{Xe}^{\text{VI}}\text{F}][\text{AsF}_6] \cdot 0.5\text{Kr}^{\text{II}}\text{F}_2 \cdot 2\text{HF}$, $([\text{Kr}^{\text{II}}\text{F}_3]^- [\text{AsF}_6]^-)_2 \cdot \text{Xe}^{\text{VI}}\text{F}_4$, and $\text{Xe}^{\text{VI}}\text{F}_4 \cdot \text{Kr}^{\text{II}}\text{F}_2$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60 (2021), doi: 10.1002/anie.202102205
- [37] V. D. Klimov, V. N. Prusakov, V. B. Sokolov: The reaction of krypton difluoride with xenon hexafluoride in nonaqueous solvents. *Dokl. Chem.*, 217 (1974), 549–551
- [38] E. Jacob, D. Lentz, K. Seppelt, A. Simon: Edelgasverbindungen mit dem Liganden $-\text{OTeF}_5$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 472 (1981), 7–25
- [39] V. N. Prusakov, V. B. Sokolov: Krypton difluoride. *At. Energy*, 31 (1971), 990–999
- [40] M. Lozinšek, G. J. Schrobilgen: Complexes and co-crystals of krypton difluoride. *Book of abstracts, 18th European Symposium on Fluorine Chemistry*, Aug. 2016, Kijev, Ukrajina, str. 68
- [41] D. Lentz, K. Seppelt: $\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_6$, A Deep-Colored Noble Gas Compound, and $\text{O}=\text{Xe}(\text{OTeF}_5)_4$ —The Existence of $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979), 66–67
- [42] J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen: Krypton Bis[pentafluoro-oxotellurate(VI)], $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$, the First Example of a Kr–O Bond. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989), 1576–1578
- [43] 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
- [44] G. J. Schrobilgen: The Fluoro(perfluoroalkyl-nitrile)noble-gas(II) Cations, $\text{R}_f\text{C}\equiv\text{N}-\text{NgF}^+$ ($\text{Ng} = \text{Kr}$ or Xe ; $\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, n-\text{C}_3\text{F}_7$), and the Fluoro(trifluoro-s-triazine)xenon(II) Cation, $s-\text{C}_3\text{F}_3\text{N}_2\text{N}-\text{XeF}^+$; Novel Noble Gas–Nitrogen Bonds. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988), 1506–1508
- [45] R. Hoffmann: Hi O Silver. *Am. Sci.*, 89 (2001), 311–313: »And Žemva used Kr^{2+} (in KrF_2) to react with AgF_2 in anhydrous HF in the presence of XeF_6 to make $\text{XeF}_5^+ \text{AgF}_4^-$. What a startling list of reagents!«
- [46] K. Lutar, A. Jesih, B. Žemva: On the synthesis of Xenon (VI) fluoroargentate (III). *Rev. Chim. Miner.*, 23 (1986), 565–571