

# Fra køleskabe til hårspray – miljøkemi bag ozonlaget og klimaforandringer

**Hvor Montreal-protokollen systematiserede udfasningen af CFC-gasserne for at beskytte stratosfærens ozonlag imod en fremtidig katastrofe, viser internationalt forskningssamarbejde stadig vejen til forbedringer, nu med det globale klima på hoveddagsordenen**

*Af Mads P. Sulbæk Andersen, Department of Chemistry, University of California, Irvine, USA og Ole John Nielsen, Center for Atmospheric Research (CCAR), Kemisk Institut, Københavns Universitet*

Fokuseret forskning og miljøpolitisk vilje kan føre til økonomisk og praktisk entrepriser med gevinster for industrien, miljøet og alle os andre. Det er Montreal-protokollen, der sidste år havde 20 års jubilæum, et enestående eksempel på. Verdenssamfundet samledes d. 16. september 1987 og vedtog at beskytte ozonlaget ved at udfase en række halogenerede kulbrinter, CFC-gasser, der vurderedes som ansvarlige for nedbrydningen af ozonlaget.

Ved FN's Klimakonference i København i slutningen af 2009 står vi over for et gigantisk miljømæssigt problem og med den udfordring at skulle udforme en ny global klimaaftale. Montreal-protokollen, og de efterfølgende revisioner, er en udpræget succeshistorie for sådanne globale aftaler, og erfaringerne herfra må ikke glemmes.

Vigtigt er det, at en ny klimaaftale omfatter alle drivhusgasser, og her finder aftalerne om både klimaet og ozonlaget en videnskabelig fællesvej. Den menneskeskabte drivhuseffekt skyldes hovedsageligt kuldioxid ( $\text{CO}_2$ ), men bidraget fra  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  og halogenerede kulbrinter er sammenligneligt med bidraget fra  $\text{CO}_2$ . Mens reguleringer af  $\text{CO}_2$ -udslippet er helt afgørende, giver det også god mening at inddrage de øvrige drivhusgasser.

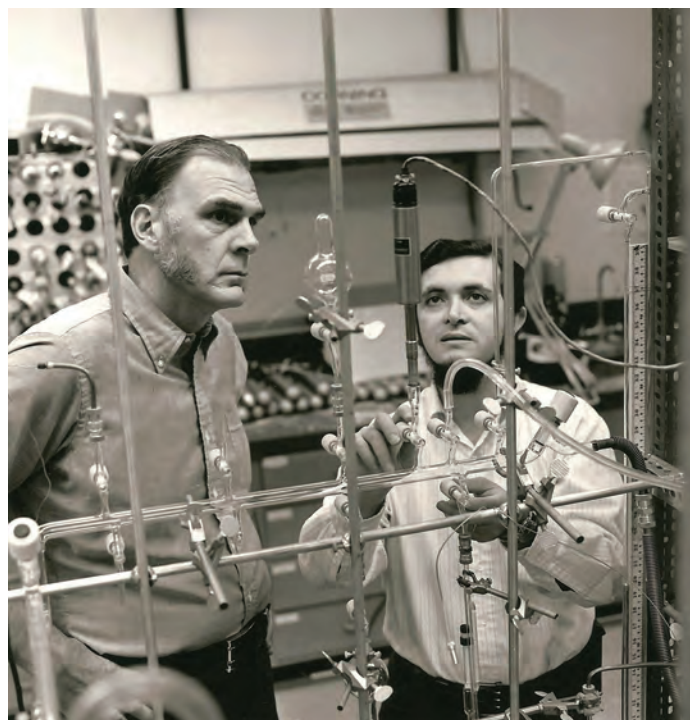
Studiet af de halogenerede kulbrinter og deres atmosfærekemiske egenskaber er et aktivt forskningsområde, der har en interessant historie. På Københavns Center for Atmosfæreforskning (CCAR), og i samarbejde med kollegaer i bl.a. USA, beskæftiger vi os med atmosfæreforskning relateret til klimaproblematikken og de halogenerede kulbrinter.

## **"Forsøgene går godt, men det ser ud til at verden nok går under"**

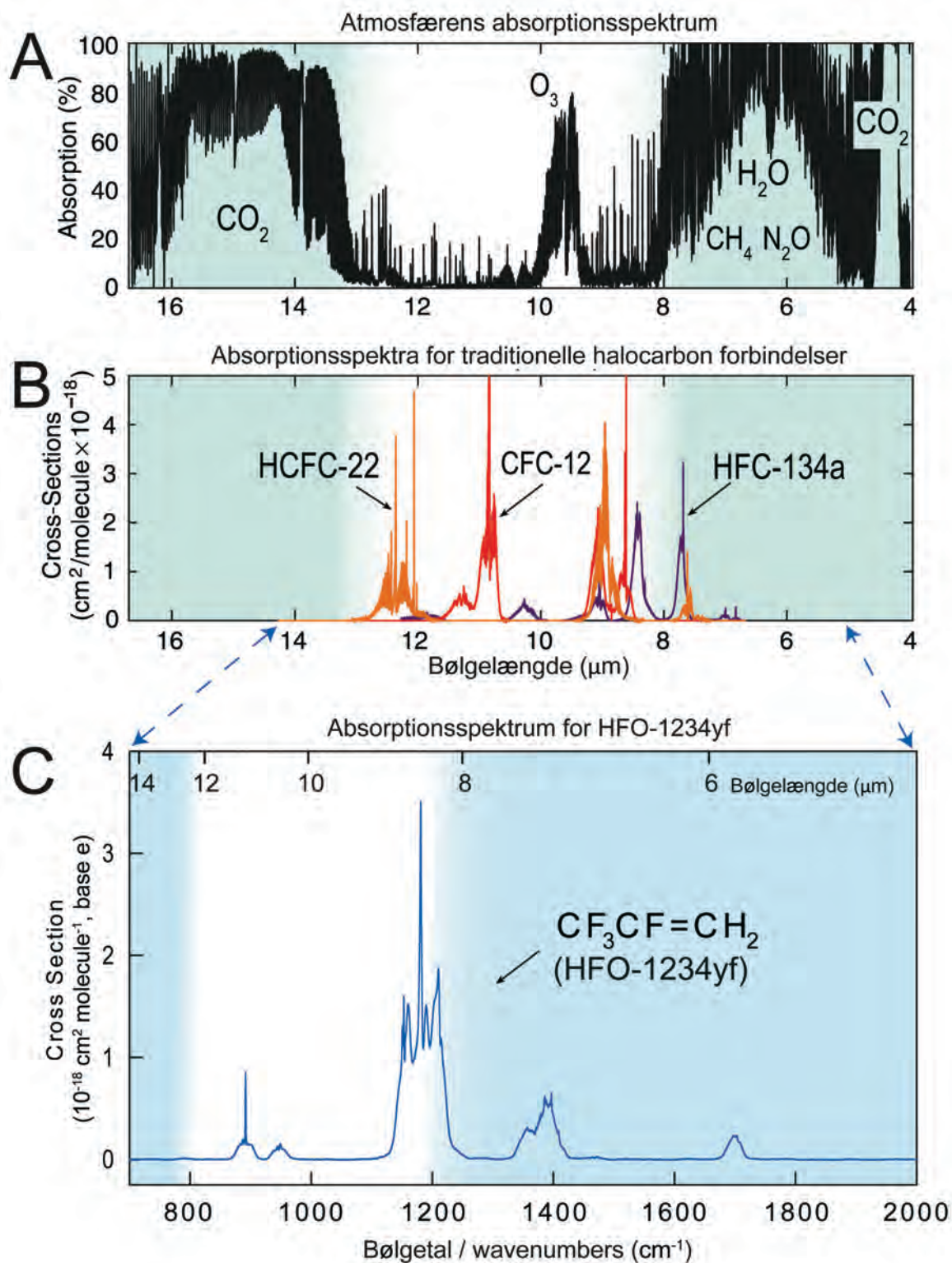
CFC-gasserne (chloro-fluoro-carbon) blev udviklet af Thomas Midgley i 1930 i en søgen efter en ugiftig og ufarlig erstatning for flydende ammoniak som kølemiddel i køleskabe - et arbejde, som han i 1937 modtog den eftertragtede Perkin Medalje (Society of Chemical Industry) for. Efterfølgende blev disse forbindelser i vid udstrækning benyttet som drivmiddel i sprayflasker, som rensningsmiddel, i skum/plast-fabrikation og ikke mindst som kølemiddel i køleskabe og aircondition. Mere end et kvart århundrede senere hører professor F. Sherwood Rowland et foredrag i Fort Lauderdale, Florida. Foredraget præsenterede nye data fra James Lovelock, en britisk forsker, som havde udviklet en ny og meget følsom gaskromatografisk metode til at måle sporstoffer i atmosfæren (electron capture detection). Lovelock havde bl.a. observeret CFC-11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) i atmosfæren, og næsten

hele den mængde CFC man havde dokumentation for at have produceret, kunne man nu finde i atmosfæren. På det tidspunkt var den årlige produktion (og udledning) af CFC-forbindelserne på ca. 1 mio. ton, og man anså dem for kemisk og biologisk inerte. Forelæsningen konkluderede, at disse forbindelser ville være harmløse i atmosfæren. Rowland indså, at forbindelserne kunne blive nedbrudt af kortbølgestrålingen i stratosfæren, mere end 10 km over jordens overflade.

Over de næste tre måneder beregnede Rowland og hans postdoc Mario Molina, at CFC-forbindelser, frigivet til luften ved jordens overflade, i løbet af et par årtier ville kunne blive transporteret op til stratosfæren, hvor de kunne nedbrydes af ultraviolet stråling. Denne nedbrydning ville frigive chloratomer, der straks reagerer med ozon og igangsætter en katalytisk nedbrydningsproces af ozonlaget. Det stratosfæriske ozonlag beskytter alt liv på jordens overflade, fra bakterier til mennesker, imod solens skadelige UV-stråling. Da Rowlands kone en



Figur 1. Professor F. Sherwood Rowland og M. J. Molina i laboratoriet på universitetet i Irvine, Californien, 1975.



Figur 2. Fra toppen af: A) Atmosfærens infrarøde absorptionsspektrum (0 repræsenterer ingen absorption og 100% repræsenterer komplet absorption af stråling). B) Absorption cross-sections for halogenerede kulbrinter i det infrarøde atmosfæriske vindue, der ligger mellem de næsten mælkede regioner, hvor CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> og N<sub>2</sub>O absorberer kraftigt. C) Infrarødt spektrum for CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>, målt i laboratoriet på Københavns Universitet og Ford Motor Company. Efter [6,8].

sen aften ringede til laboratoriet og spurgte, hvordan arbejdet gik, forklarede Rowland tørt: "Forsøgene går godt, men det ser ud til at verden nok går under". Beregningsresultaterne var materiale til en ren gys: Hvis udledningen af CFC-gasserne

fortsatte, ville en stor del af ozonlaget blive nedbrudt og alle levende organismer blive udsat for store mængder skadelig UV-stråling.

Rowland og Molina publicerede deres resultater i *Nature* det ►



følgende år [1], og kort tid efter blev deres konklusion eftervist af Paul Crutzen, en meteorolog der arbejdede ved det nationale center for atmosfæreforskning (NOAA) i Boulder, Colorado, USA. Fra 1976 blev ikke-essentiell brug af CFC i aerosol-sprayflasker forbudt i USA, men i resten af verden blev CFC-gasserne stadig benyttet i vidt omfang. Samtidig iværksatte industrien, regeringer og adskillige forskere verden over en storstilet indsats for at afvise teorien omkring CFC-gassernes nedbrydning af ozonlaget. Teorien fik dog nye beviser fra en uventet kant, et meget koldt sted.

Halley Bay Stationen på Antarktis, som blev drevet af British Antarctic Survey (BAS), havde i årtier udført målinger af atmosfærens ozonkoncentration. Men spektrografen, som var et Dobson UV-spektrometer, var blevet programmeret til at se bort fra u hensigtsmæssige lave eller høje målinger ("outliers"). I 1984 besluttede Joseph C. Farman og hans kollegaer at se de ubehandlede data fra Dobson-spektrometret igennem. Året efter publicerede de en artikel i *Nature* [2], der viste at ozonlaget over Sydpolen i slutningen af september måned nu var 40% tyndere end normalen. Med satellitmålinger, der året efter kunne eftervise en udtynding, fik fænomenet hurtigt den populære betegnelse "ozonhullet".

Disse "synlige" om end kun begyndende tegn på en miljømæssig katastrofe galvaniserede den internationale politiske vilje til at udfase brugen af CFC-gasserne. Et klassisk eksempel på forsigtighedsprincippet brug blev dermed grundlagt, og den første aftale, der foreskrev kraftige reduktioner i produktion og brug af CFC-forbindelser blev vedtaget i 1987 i Montreal, Canada. I de efterfølgende år er protokollens reguleringer af ozonnedbrydende forbindelser blevet strammet adskillige gange ved deltagerlandenes møder, bl.a. i København i 1992.

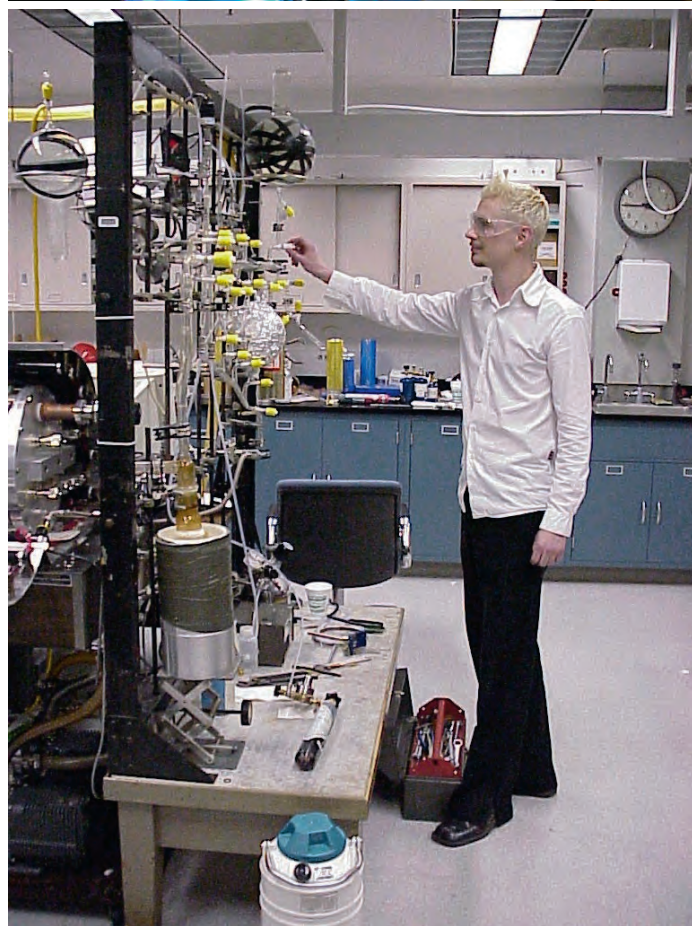
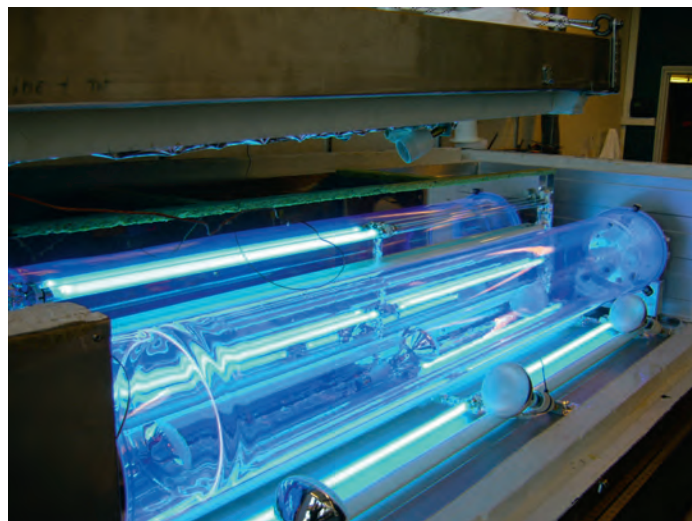
I 1995 modtog Rowland og Molina sammen med Paul J. Crutzen Nobelprisen i kemi for deres forskning, der viste, hvordan CFC-forbindelserne kunne nedbryde ozonlaget. Efter de sidste årtiers udbredelse af ozonhullet, er virkningerne af Montreal-protokollen nu begyndt at vise sig, og det vurderes at ozonlagets udtynding vil være udbedret i midten af dette århundrede.

## Halogenerede kulbrinter – ozonlag og klima

De akademiske forskningsmiljøer og industrien fandt hurtigt frem til en løsning på CFC-forbindelserne. Ved at introducere hydrogenatomer i de ellers fuldt fluorerede og chlorerede forbindelser kunne man nedsætte forbindelsernes levetid i atmosfæren. Dermed ville forbindelserne blive nedbrudt, før hovedparten kunne nå at blive transporteret til stratosfærens ozonlag. Førstegenerations afløsningsforbindelserne, hydrochlorofluorcarbon (HCFC), som stadig er i brug, indeholder stadig chlor-substituent. De kan derfor bidrage til ozonlagets nedbrydning, om end mindre end CFC-gasserne, for hvilke der ikke findes nogen nedbrydningsmekanisme i den nedre atmosfære. HCFC-gasserne blev efterfølgende afløst af 2. generations hydrofluorcarbon (HFC)-afløsningsforbindelserne, som ikke indeholder chloratomer, og derfor ikke har indvirkning på ozonlaget.

Selvom Lovelock ikke var først til at påpege CFC-gassernes skadelig indvirkning på ozonlaget deltog han med en tidlig løftet pegefinger mht. gassernes rolle i klimadebatten [3]. Dette blev fulgt op af Ramanathan, Cicerone og deres kolleger [4,5], hvis beregninger viste, at halogenerede forbindelser, såsom CFC, HCFC og HFCer, også kunne bidrage til den menneskeskabte globale opvarmning. Disse forbindelser absorberer varmestråling i det, man kalder "atmosfærens vindue" (figur 2A). Dette "vindue" består af et spektralt område i atmosfærens absorptionsspektrum, hvor  $\text{CO}_2$ , vanddamp og de øvrige naturlige drivhusgasser ikke absorberer langbølget varmestråling. Varme kan dermed undslippe jordens atmosfære, hvorved temperaturen af jordens overflade naturligt reguleres. På figur

2B kan man se, hvordan udvalgte CFC-, HCFC- og HFC-forbindelser netop absorberer varmestråling i det "atmosfæriske vindue". Sammenlignet molekyle med molekyle kan halogenerede kulstofforbindelser være mange tusind gange mere effektive til at absorbere jordens varmestråling end  $\text{CO}_2$ . Et mål for en forbindelses potentielle indvirkning og bidrag til global opvarmning er *det globale opvarmningspotentiale*, GWP (global warming potential), der beskriver den relative effekt af et kg af en given forbindelse ift. udslip af et kg  $\text{CO}_2$ . F.eks. er CFC-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ), HCFC-22 ( $\text{CHClF}_2$ ) og HFC-134a ( $\text{CH}_2\text{FCF}_3$ ) henholdsvis 10720, 2270 og 1420 gange så effektive til at absorbere varmestråling som  $\text{CO}_2$  [6].



Figur 3. Den fotokemiske reaktor på Kemisk Institut, Københavns Universitet, og Mads Sulbæk Andersen ved reaktoren hos Ford Motor Company i Michigan, USA.

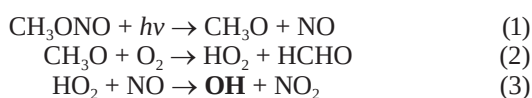
Montreal-protokollen kræver en fuldstændig udfasning af HCFC-forbindelser i 2030. HFC-forbindelserne er ikke underlagt restriktioner under Montreal-protokollen, men er dog underlagt Kyoto klimaaf-talen. Der foregår en fokuseret indsats for at finde nye forbindelser med lavere bidrag til den globale opvarmning og uden risiko for at skade ozonlaget.

### Den atmosfæriske levetid af tredje generation

For at analysere, og om muligt forbedre, de kemiske og miljømæssige egenskaber ved de halogenerede kulstofforbindelser har forskere ved CCAR i en lang årrække samarbejdet med virksomheder og forskningsgrupper rundt om i verden. Globale virksomheder som Honeywell Inc., Dupont og 3M er de største producenter af disse halogenerede forbindelser. Ny-syntetiserede forbindelser bliver sendt til de atmosfærekemiske laboratorier i Danmark og USA for at blive undersøgt. Bl.a. blev HFC-134, som nu findes i airconditionssystemer verden over, i 1990'erne undersøgt i et samarbejde med kollegaer på Ford Motor Company [7]. EU har besluttet at udfase brugen af visse HFC-forbindelser. En ny serie af afløser til HFC-forbindelser i aircondition omfatter halogenerede alkener, strukturelt bygget op omkring propen ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Vi har undersøgt de atmosfærekemiske egenskaber for bl.a.  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf) i samarbejde med Honeywell Inc.

De eksperimentelle opstillinger, som bliver benyttet i vores atmosfærekemiske studier, står på hhv. Københavns Universitet og hos Ford Motor Company i Michigan, U.S.A. De består af såkaldte smogkamre: en 100-140 liter glasbeholder, hvori gasfasereaktioner i atmosfæren kan studeres. Reaktionen initieres vha. almindelige solarielamper, og ændringer i koncentrationerne af reaktanter og produkter følges vha. infrarød spektroskopi. På den måde kan hastighedskonstanter og reaktionsprodukter for en lang række fluorerede kulbrinter og de deraf afledte forbindelser studeres. Disse fundamentale data er nødvendige for at undersøge den atmosfæriske levetid og graden af global opvarmning, der ville kunne tilskrives den enkelte forbindelse, hvis den befandt sig i atmosfæren.

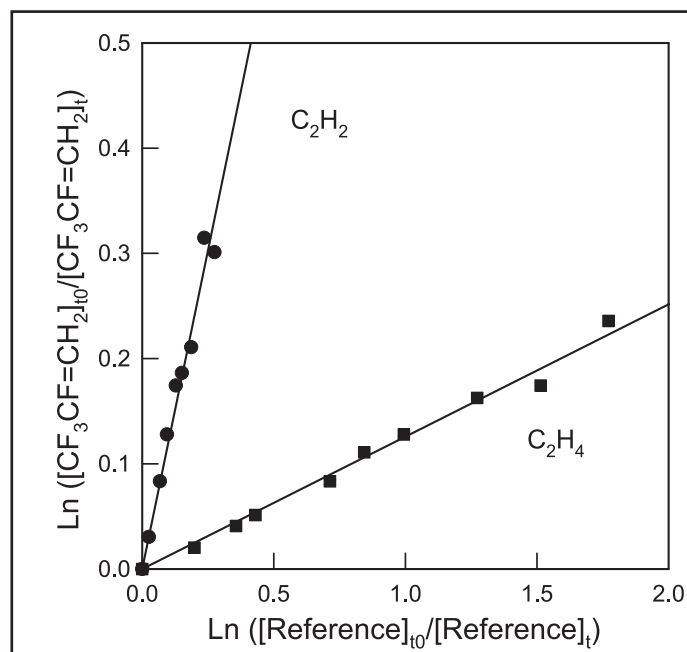
Den atmosfæriske levetid,  $\tau$ , for en given forbindelse er bestemt af reaktionen med OH-radikaler og kan estimeres som  $\tau = 1/(k_{\text{OH}} [\text{OH}])$ , hvor  $k_{\text{OH}}$  er hastighedskonstanten for reaktionen mellem OH og den pågældende forbindelse, og  $[\text{OH}]$  er den globale gennemsnitskoncentration af OH-radikaler, som er  $10^6$  molekyler/ $\text{cm}^3$ . Der dannes OH-radikaler i smogkammeret ved fotolyse af metylnitrit,  $\text{CH}_3\text{ONO}$ , under tilstedeværelse af NO:



Smogkammeret indeholdt endvidere en referenceforbindelse, hvis hastighedskonstant for reaktion med OH er kendt. Ved at følge nedbrydningen af den halogenerede forbindelse relativt til referencen kan man bestemme den nye hastighedskonstant.

På figur 4 ses eksperimentelle data for  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf). Herudfra kan man konkludere, at hastighedskonstanten,  $k(\text{OH} + \text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2)$ , er  $(1.05 \pm 0.17) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Det svarer til en levetid på ca. 11 dage i atmosfæren, hvilket er væsentlig kortere end den forbindelse HFO-1234yf primært skal afløse: HFC-134a med en atmosfærisk levetid på 14 år (CFC-12 har en levetid på 100 år, mens HCFC-22 har en levetid på 12 år).

For at kunne sige noget om en forbindelses evne til at absorbere varmestråling måler man forbindelsens absorptionsspektrum. Figur 2C viser det infrarøde spektrum for  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ . Man kan se at  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ , ligesom de øvrige halogenerede kulbrinter, absorberer i det atmosfæriske vindue. Hvis man



Figur 4. Nedbrydning af  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (HFO-1234yf) relativt til  $\text{C}_2\text{H}_4$  og  $\text{C}_2\text{H}_2$  efter eksponering med OH-radikaler i luft [8].

integrerer arealet under kurven, får man et udtryk for den effektive absorption, beregnet som en IR absorption cross section (på  $(1.63 \pm 0.09) \times 10^{-16} \text{ cm molecule}^{-1}$  ( $800\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ ). Man kan bruge en metode beskrevet af Pinnock *et al.* [9], til at beregne en umiddelbar opvarmning (*instantaneous forcings*) for  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  på  $0.26 \text{ W m}^{-2} \text{ ppb}^{-1}$ . Endelig kan vi beregne et halocarbon global warming potential, HGWP for  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  (relativt til CFC-11):

$$\text{HGWP}_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2} = \left( \frac{IF_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2}}{IF_{\text{CFC-11}}} \right) \left( \frac{\tau_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2} M_{\text{CFC-11}}}{\tau_{\text{CFC-11}} M_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2}} \right) \left( \frac{1 - \exp(-t/\tau_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2})}{1 - \exp(-t/\tau_{\text{CFC-11}})} \right)$$

hvor  $IF_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2}$ ,  $IF_{\text{CFC-11}}$ ,  $M_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2}$ ,  $M_{\text{CFC-11}}$ ,  $\tau_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2}$ , og  $\tau_{\text{CFC-11}}$  er *instantaneous forcings*, molekylmasserne, de atmosfæriske levetider for henholdsvis  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  og CFC-11, og  $t$  er tidshorisonten over hvilken klimaeffekten er integreret. Vi finder her at HGWP for  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  ift. CFC-11 er  $7.6 \times 10^{-4}$  integreret over 100 år. GWP for CFC-11 relativt til  $\text{CO}_2$ , er 4600 integreret over 100 år [6]. Det følger heraf, at GWP for  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  relativt til  $\text{CO}_2$ , er ca. 4 integreret over en tidshorisont på 100 år. Vi kan derfor konkludere at  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  har et meget lille GWP, langt mindre end HFC-134a (1420), og forbindelsen vil ikke bidrage til den globale opvarmning i nogen væsentlig grad.

Som følge af disse resultater har de kemiske virksomheder Honeywell og Dupont besluttet at producere HFO-1234yf som den næste generation køleforbindelse og afløser for HFC-134a.

### Historierne gentager sig

En løsning på verdens klima- og energisituation kan kun findes gennem målrettet forskning og politisk vilje til at finde nye bæredygtige energiformer, der indebærer ingen eller minimal udledning af  $\text{CO}_2$ . Ved at omlægge produktionen og brugen af CFC-, HCFC- og HFC-gasserne til forbindelser med mindre virkning på det globale klima, sparer man ikke kun miljøet for en unødvendig belastning, man "køber" også tid til at løse de teknologiske udfordringer ved udviklingen af et nyt verdensomspændende lav- $\text{CO}_2$ -emissions-energisystem.

Udviklingen af de første CFC-forbindelser til HFC-forbindelserne indebar en udfasning af chlor som substituent i disse



forbindelser. Forskere på CCAR undersøger en ny og kontroversiel type halogenerede forbindelser som igen indeholder chloratomer ( $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCl}$ ). Tanken er, at med en tilstrækkelig kort atmosfærisk levetid og de rette absorptionsmæssige egenskaber, kan en sådan forbindelse have et lavere samlet miljømæssigt fodaftryk end de nuværende hydrofluorocarbon- og fluorocarbon-forbindelser.

Trekvart århundrede er passeret og verdensomspændende forskningssamarbejder viser stadig vejen til nye forbindelser med miljømæssige forbedringer. Perkin Medaljen, som Thomas Midgley modtog i 1937 for udviklingen af CFC-gasserne, blev i år givet til Ian Shankland fra Honeywell for hans banebrydende arbejde med alternativer til CFC-forbindelserne. Ian Shankland er direktør for Honeywells teknologi afdeling i Buffalo, USA og er en nær samarbejdspartner for CCAR.

Det vil tage mange årtier, før ozonlaget har genfundet den fotokemiske-katalytiske balance det havde før CFC-gasserne fandt vejen til stratosfæren. Pga. den såkaldte lag-time i de klima-atmosfæriske processer vil selv de kraftigste tiltag i bestræbelserne på at mindske den menneskeskabte globale opvarmning først manifestere sig efter årtier, og snarere århundreder. Derfor er det vigtigt, at man husker, hvad Montreal-protokollen viste os – nemlig at man ikke bør tøve, når det kommer til vigtigheden af agtpågivenhed og tidlig indgriben.

## E-mail-adresser

Ole John Nielsen: [ojn@kiku.dk](mailto:ojn@kiku.dk)

Mads Sulbæk Andersen: [mads@sulbaek.dk](mailto:mads@sulbaek.dk)

Dr. Mads Sulbæk Andersen er uddannet på Københavns Universitet og arbejder nu hos Professor F. Sherwood Rowland på University of California, Irvine, hvor han forsker i halogenerede forbindelser og deres virkning på atmosfæren. Professor Ole John Nielsen fik sidste år tildelt Nobels Fredspris som han delte sammen med ca. 2500 andre forskere i kraft af hans bidrag til IPCC's rapporter.

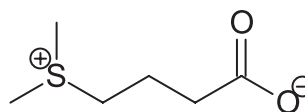
## Referencer

1. M. J. Molina and F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810-812 (1974).
2. Farman, J.C., et al. (1985). "Large Losses of Total Ozone in Antarctica Reveal Seasonal ClOx/NOx Interaction." *Nature* 315: 207-10.
3. J. E. Lovelock, "Atmospheric Halocarbons and Stratospheric Ozone." *Nature*, 25, 292-94 (1974).
4. V. Ramanathan, et al. (1985). "Trace Gas Trends and Their Potential Role in Climate Change." *J. Geophysical Research* 90: 5547-66
5. R. E. Dickinson, R. J. Cicerone "Future Global Warming from Atmospheric Trace Gases." *Nature* 319: 109-1, (1986).
6. IPCC/TEAP, 2005: Special Report on Safeguarding the Ozone Layer and the Climate System, Issues related to Hydrofluorocarbons and Perfluorocarbons. Cambridge University Press, U.K., 2005
7. T.J. Wallington, M.D. Hurley, J.M. Fracheboud, J.J. Orlando, G.S. Tyn-dall, J. Sehested, T.E. Mögelberg, O.J. Nielsen: "Role of excited alkoxy radicals in trifluoro acetic acid formation during atmospheric degradation of HFC-134", *J. Phys. Chem.*, 100, 18116 (1996).
8. O.J. Nielsen, M.S. Javadi, M.P. Sulbæk Andersen, M.D. Hurley, T.J. Wallington, R. Singh Atmospheric chemistry of  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ : Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions with Cl atoms, OH radicals, and  $\text{O}_3$ , *Chemical Physics Letters* 439 (2007) 18-22
9. S. Pinnock, M.D. Hurley, K.P. Shine, T.J. Wallington, T.J. Smyth, *J. Geophys. Res.* 100 (1995) 23227

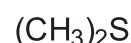
## Nyt om...

### ... Svovlforbindelse er spisetidssignal

Alger, der lever på koralrev, producerer 3-dimetylsulfoniopropionat (DMSP), som bliver frigjort i vandet, når plankton spiser algerne. Forskere ved California State University, Chico har vist, at DMSP tiltrækker planktonspisende fisk. De trak plastisksække, der enten frigav DMSP eller destilleret vand langs revet, det viste sig, at sække med DSMP tiltrak store stimer af fisk, hvori-mod vandsækkene ingen effekt havde.



DMSP



Dimethylsulfid

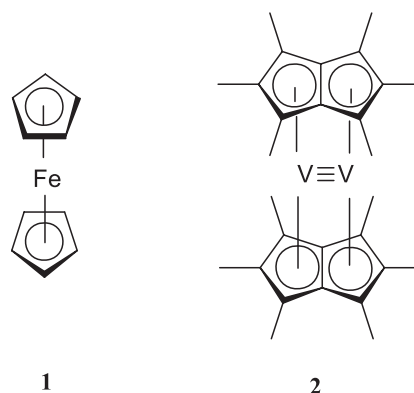
Det er kendt, at DMSP også har betydning for skydannelsen, idet det nedbrydes af marine mikrober til dimethylsulfid, der frigives til atmosfæren.

Carl Th.

Supptime Signal, *Science*, 319, 2008, side 1356

### ....Dobbelte metallocener

Metallocener som ferrocen 1, hvor et jernatom sidder i en sandwich mellem to cyclopentadienringe, har længe været kendt. Man har nu lavet "dobbelte" metallocener 2, hvor 2 metalatomer sidder i en sandwich mellem to kondenserede cyclopentadienringe.



1

2

Man har lavet komplekser af V, Cr, Mn, Co og Ni, hvori-mod Fe ikke synes at danne noget kompleks. V-komplekset synes at indeholde en usædvanlig V-V-tripelbinding, hvori-mod der i Ni-komplekset ikke synes at være nogen binding mellem Ni-atomerne. Komplekserne kan dannes ud fra hexamethylpentalen og metalchlorid.

Carl Th.

Double Metallocenes of the First-Row Complexes Transition Metals, *Journal the American Chemical Society* 130, 2008, 15662.