

Photochemie von Übergangsmetallatomen; Reaktionen mit molekularem Wasserstoff und mit Methan in Tiefemperatur-Matrices

Von Geoffrey A. Ozin*, John G. McCaffrey und J. Mark Parnis

Reaktionen von Metallatomen mit molekularem Wasserstoff und mit Alkanen haben Modellcharakter für kompliziertere, über Metallatome ablaufende Umsetzungen in Lösung, auf Trägern und auf Oberflächen. Wegen ihres klaren Verlaufs eignen sich solche Reaktionen besonders für grundlegende experimentelle und theoretische Untersuchungen. Dieser Beitrag befaßt sich mit dem Verhalten von Übergangsmetallatomen im Grundzustand und in elektronisch angeregten Zuständen gegenüber Wasserstoff, Methan und Ethan, und zwar in Tiefemperatur-Matrices. Die Untersuchungen liefern eine Fülle von Informationen über Strukturen, Elektronenzustände, Reaktivität und Selektivität und helfen, die Faktoren zu erkennen, von denen die chemischen Reaktionen dieser Spezies gelenkt werden. Im folgenden berichten wir über experimentelle Ergebnisse, vor allem mit Silber-, Kupfer- und Eisenatomen. Dabei werden wir die Faktoren diskutieren, die maßgeblich zum Verständnis der beobachteten physikalischen und chemischen Verhaltensweise beitragen.

1. Einleitung

Wie kann es eine Photochemie von Metallatomen geben? Dies ist eine durchaus berechtigte Frage für einen präparativ arbeitenden Metallorganiker. Man könnte ihm entgegen, daß je nach elektronischem Zustand eines Metallatoms unterschiedliche chemische Reaktivitäten zu erwarten seien. Diese allgemeine Feststellung läßt sich leicht durch thermodynamische und kinetische Betrachtungen stützen, wenngleich die genaue Natur der resultierenden Produkte nicht so leicht vorhersehbar ist. Um die photochemischen Prozesse verstehen zu können, die durch Absorption von UV-Licht oder sichtbarem Licht in matrixisolierten Metallatomen und deren Reaktionspartnern bei tiefer Temperatur ausgelöst werden, sind elektronen-, schwingungs- und ESR-spektroskopische Untersuchungen an den Zwischen- und Endprodukten erforderlich.

In den vergangenen zehn Jahren hat sich die Chemie der Übergangsmetalle in der Dampfphase enorm entwickelt, obwohl sich das Interesse ausschließlich auf die chemische Reaktivität von Metallatomen im Grundzustand in kondensierter Phase konzentrierte^[1]. Die entsprechende Photochemie dieser kondensierten Systeme wurde erst in den letzten Jahren untersucht^[2]. Es sei jedoch daran erinnert, daß photochemische Untersuchungen an Quecksilber- und Cadmiumatomen bereits 1922 durchgeführt wurden. Damals entdeckten *Cario* und *Franck*^[3], daß photoangeregte Quecksilberatome ($\lambda = 253.7$ nm) mit molekularem Wasserstoff unter Bildung von Wasserstoffatomen reagieren. Über die Gasphasenreaktionen von $^1\text{P}_1$ - und $^3\text{P}_1$ -Quecksilber- und -Cadmiumatomen mit Wasserstoff, Methan, Alkanen und Alkenen liegt eine Fülle von Daten vor^[4,5]; Ergebnisse der entsprechenden Reaktionen mit elektronisch angeregten Magnesium- und Zinkatomen wurden kürzlich zusammengefaßt^[5].

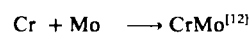
Bis vor kurzem beschränkten sich die Untersuchungen elektronisch angeregter Metallatome in der Gasphase allerdings auf relativ flüchtige Metalle, und es wurden nur wenige Spezies (Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Metalle der Zinkgruppe) studiert^[5]. Neue Methoden wie Laserverdampfung und Molekularstrahl-Technik machten jedoch eine Vielzahl anderer Metalle für Untersuchungen zugänglich. Chemisch interessante reaktive Zwischenstufen wie RMH oder HMH wurden aber selbst mit der hochempfindlichen Technik der laserinduzierten Fluoreszenz noch nicht nachgewiesen – vermutlich aufgrund der Instabilität und Flüchtigkeit und/oder der niedrigen Konzentrationen dieser Spezies.

In diesem Beitrag beschreiben wir die Anwendung von Matrixisoliations-Techniken zur Untersuchung der photochemischen Reaktionen von Übergangsmetallatomen. Bevor wir mit unseren Studien begannen^[6], lagen unseres Wissens noch keine Ergebnisse auf diesem Gebiet vor.

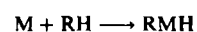
Bei der Technik der Matrixisoliations-Spektroskopie (MIS) fungieren sehr kalte Feststoffe als Medien zur Stabilisierung relativ großer Anteile reaktiver Spezies über längere Zeiträume^[7]. Oftmals ist die Wechselwirkung zwischen der molekularen Gastspezies und der Wirtmatrix so schwach, daß die Elektronen-, Schwingungs- und ESR-Spektren nur unwesentlich von den erwarteten Spektren abweichen. Die Spektrenvorhersagen basieren auf einem einfachen Modell, dem nicht-rotierende, aber gasförmige und im Gleichgewichtszustand befindliche Spezies mit inneren Freiheitsgraden (außer denen der Rotation) zugrundeliegen. Daher dient die niedrige Temperatur der Matrix nicht nur zur Stabilisierung der relevanten molekularen Spezies, sondern auch zur Vereinfachung der Spektren. Die Anzahl der Spezies, die mit der MIS-Technik untersucht werden kann, ist sehr groß und wird nur durch die Notwendigkeit eingeschränkt, daß die Spezies oder ein geeigneter photochemisch erzeugter Vorläufer als Gas entstehen muß. Bei den geringen Substanzmengen, die für MIS-Untersuchungen benötigt werden – zwischen 10^{-6} und

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, J. M. Parnis
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Canada)

Viele Reaktionen mit Metallatomen im Grundzustand lassen sich im Temperaturbereich von 4.2 bis 40 K durchführen. In diesen Fällen können niedrige Energiebarrieren (0 bis 5 kcal/mol) mit Hilfe der Translationsenergien der Metallatome, der Matrix/Ligand-Kondensationsenergien und der Strahlungsenergien der Metallquelle überwunden werden. Die Hauptprodukte dieser reaktiven Systeme entstehen meistens durch einfache „Orbital-Mixing“-Prozesse mit niedrigen Aktivierungsenergien; Beispiele sind



Reaktionen, bei denen Metallatome im Grundzustand einen Bindungsbruch induzieren, laufen normalerweise jedoch nicht zwischen 4.2 und 40 K ab^[13]. Ein Beispiel hierfür ist die oxidative Addition an eine C–H-Bindung:



Dieser Beitrag befaßt sich vornehmlich mit Liganden, die bei 4,2 bis 40 K nicht mit Metallatomen im Grundzustand reagieren. Die umfangreiche Photochemie von matrixisolierten Molekülen wurde kürzlich in einer Übersicht beschrieben^[14] und wird daher nicht behandelt.

Die grundlegenden physikalischen und chemischen Mechanismen, die zur Fluoreszenzlöschung der niedrigsten angeregten Zustände M^* und M^{**} eines Metallatoms durch RH ($R=H$ oder CH_3) führen, lassen sich verallgemeinert anhand eines Energieschemas darstellen. Abbildung 1 zeigt, daß die Reaktion von M im Grundzustand mit RH unter Bildung des Insertionsprodukts RMH im allgemeinen so stark endotherm ist, daß sie zwischen 4.2 und 40 K nicht mit meßbarer Geschwindigkeit abläuft. Ganz anders kann die Situation jedoch für elektronisch angeregte Zustände M^* und M^{**} sein. Wenn keine unüberwindlichen sterischen Barrieren, Spinauswahl-Einschränkungen und/oder Beschränkungen hinsichtlich der Orbital-symmetrie existieren, wird die Reaktion von M^* oder M^{**} zu RMH exotherm oder zumindest thermoneutral, und ihre Aktivierungsenergie wird vernachlässigbar oder klein. Die Reaktion wird daher bei 4.2 bis 40 K mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich gehen. Ob RMH direkt im elektronischen Grundzustand oder in einem angeregten Zustand (der bezüglich einer Fragmentierung instabil sein kann) gebildet wird, hängt stark vom Mechanismus der chemischen Quenchkvorgänge von M^* und M^{**} ab, der durch Korrelation der Zustände von Metallatom und Reaktant mit den elektronischen Zuständen des Produkts bestimmt ist^[15].

An einem anderen chemischen Quenchprozeß von M^* , der mit der RMH-Insertion konkurrieren kann, ist eine Schwingungsrelaxation der Matrixatome oder -moleküle in unmittelbarer Umgebung von M^* beteiligt (Jahn-Teller-Effekt, Exciplex-Bildung), die den Übergang (strahlungslos und/oder unter Aussendung von Strahlung) von M^* in den Grundzustand nach sich zieht. Die Erzeugung eines schwingungsangeregten „Käfig-Komplexes“ im Grundzustand – durch einen Franck-Condon-Übergang vom relaxierten angeregten Zustand – bewirkt eine Destabilisierung. Diese kann die Triebkraft für eine photoinduzierte Diffusion von M-Atomen im Grundzustand und sukzessive Aggregation zu M_2 , M_3 , M_4 , etc. sein (Abb. 1). M^* kann aber auch strahlungslos in einen elektronisch angeregten Zustand M^{**} geringerer Energie relaxieren. Die dabei an die Matrix abgegebene Energie dürfte eine „lokale Aufweichung“ des Käfigs verursachen, die zur Diffusion von M^{**} (M^{**} ist z. B. ein langlebiger, mobiler, angeregter Zustand) und zu Reaktionen von M^{**} mit M zu M_2 , M_3 , etc. führt (Abb. 1). Das Phänomen der Photoaggregation von Metallatomen unter Beteiligung von Atomen im Grundzustand und in angeregten Zuständen wurde für Cu-, Ag-, Cr-, Mo- und Rh-Atome beschrieben^[6].

Ein davon abweichendes Verhalten wurde kürzlich bei Gasphasenuntersuchungen der Quenchvorgänge elektronisch angeregter Metallatome mit Alkanen oder molekularem Wasserstoff beobachtet; es handelte sich um Erdalkalimetallatome und Atome von Metallen der Zinkgruppe (2. bzw. 12. Gruppe des Periodensystems). Diese Reaktionen verlaufen wie die analogen Prozesse mit elektronisch angeregten Übergangsmetallatomen in Tieftemperatur-Matrices. Aus den Produkten der Gasphasenreaktionen lassen sich drei Quenchvorgänge ableiten:

A) Photosensibilisierung:

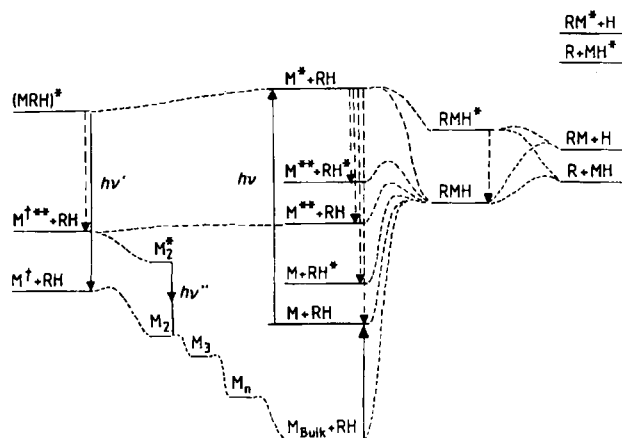
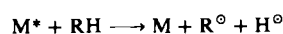
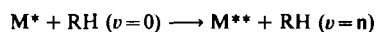


Abb. 1. Energieschema für Reaktionen von Metallatomen im Grundzustand und im angeregten Zustand mit Alkanen und mit molekularem Wasserstoff ($R = H$) in kondensierter Phase. Mobile Metallatome sind mit M' bezeichnet; Sternchen kennzeichnen elektronisch angeregte und/oder schwingungsangeregte Spezies; M_{auflk} bedeutet kompaktes Metall [26].

B) Abstraktion oder Insertion/Fragmentierung:



C) Energietransfer:



Der chemische Quenchvorgang des ersten angeregten Zustands 1P_1 bestimmter Metallatome der 2. und 12. Gruppe durch H_2 , CH_4 und andere Alkane resultiert vermutlich aus einer direkten kovalenten Wechselwirkung zwischen den beteiligten Atomen und Molekülen^[4,5,16,17]. Man kann sich die Reaktionen als Querverbindungen zwischen Potentialflächen vorstellen; diese Flächen korrelieren die getrennten Reaktanten in ihren elektronischen Ausgangszuständen mit den passenden elektronischen Zuständen des reaktiven Komplexes und der Endprodukte. Die Reaktion kann, muß aber nicht adiabatisch sein, d. h. es kann mehr als nur eine Potentialfläche beteiligt sein.

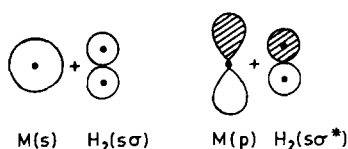


Abb. 2. Schematische Wiedergabe der Orbitalwechselwirkungen, die beim Quenchen von Metallatomen in angeregten P-Zuständen durch molekularen Wasserstoff von Bedeutung sind.

Callear et al.^[4b] und Breckenridge et al.^[16,17] haben einen side-on-Angriff des angeregten Metallatoms auf den Wasserstoff oder eine C–H-Bindung eines Alkans in Betracht gezogen. Die kovalenten Wechselwirkungen, die im Anfangsstadium einer solchen Reaktion von Bedeutung sein sollten, sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Die angeregten elektronischen Zustände leiten sich hier von einer ns^0np^1 - oder ns^1np^1 -Konfiguration ab. In diesem Fall stehen die leeren oder einfach besetzten s- und p-Atomorbitale des Metalls für eine Bindung mit den antibindenden Molekülorbitalen σ^* von H_2 bzw. RH zur Verfügung. Da σ^* von H_2 oder RH nicht besetzt ist, dürfte die Wechselwirkung mit dem einfach besetzten p-Orbital des Metallatoms vermutlich zum Ladungstransfer vom Metallatom zum antibindenden Orbital von H_2 bzw. RH führen. Das σ -Orbital von H_2 und RH ist jedoch doppelt besetzt, und daher ist zu erwarten, daß die Bindungswechselwirkung $M(s) + RH(\sigma)$ zu einem Elektronendichte-Transfer vom bindenden MO von H_2 bzw. RH zum Metallatom führt. Diese bindenden Wechselwirkungen zwischen Metall und H_2 bzw. RH verlaufen synergetisch und schwächen die H–H- bzw. R–H-Bindung. Diese Betrachtungsweise kann sich für die Entschlüsselung von Reaktivitätsmustern verschiedener elektronischer Zustände der Übergangsmetallatome als sehr hilfreich erweisen, denn die Vielzahl der Terme, die sich von einer $(n-1)d^xns^y np^z$ -Konfiguration ableiten, wird generell viel komplizierter sein als die Terme für Metallatome des s- und p-Blocks.

Im folgenden werden wir kurz einige ausgewählte physikalische und chemische Aspekte der Photochemie von matrixisolierten Übergangsmetallatomen und ihren Reaktionsprodukten aufzeigen, vor allem am Beispiel der Umsetzungen elektronisch angeregter Mn-, Fe-, Cu- und Ag-

Atome mit Wasserstoff-, Methan- und Ethanmolekülen. Für detailliertere Informationen sei auf die Originalliteratur verwiesen.

2. Photoinsertion und Photoaggregation als Konkurrenzreaktionen in den Systemen Cu/CH_4 , Cu/C_2H_6 , Ag/CH_4 und Ag/C_2H_6

In den vier betrachteten Systemen klingen die Atomabsorptionslinien bei Photoanregung (290 bis 350 nm) der vielen Komponenten des $^2P \rightarrow ^2S$ -Resonanzübergangs der Cu- und Ag-Atome in der Matrix rasch ab. Untersuchungen der Konzentrationsabnahme der Cu-Atome während der Photolyse zeigen sowohl für CH_4 ^[2c,18] als auch für C_2H_6 ^[19], daß die Quantenausbeute der chemischen Reaktion von der Photolysedauer unabhängig und für CH_4 -, C_2H_6 -, CD_4 - und CH_2D_2 -Matrices annähernd konstant ist. Für die Systeme Cu/CH_4 und Cu/C_2H_6 gibt es keine spektroskopischen Anhaltspunkte für eine konkurrierende Photoaggregation, die zur Bildung von Cu_2 , Cu_3 , etc. führen würde. Ferner gab es weder in der CH_4 - noch in der C_2H_6 -Matrix Hinweise auf eine sich der Relaxation ($^2P \rightarrow ^2D$) anschließende Fluoreszenz ($^2D \rightarrow ^2S$), die in Edelgas-Matrices beobachtet werden kann^[20]. Aus UV/VIS-spektroskopischen und photochemischen Untersuchungen in Verbindung mit IR- und ESR- sowie Isotopenmarkierungsstudien (1H -, 2H - und ^{13}C -Spezies) geht folgendes hervor: Die photochemische Reaktion von Cu-Atomen mit CH_4 und C_2H_6 wird von einem Insertionsschritt unter Bildung von $RCuH$ eingeleitet, das hauptsächlich zu $R + CuH$ fragmentiert (siehe Abschnitt 3). Da man annehmen kann, daß bei der Umsetzung zwischen Alkan und angeregtem Cu-Atom der zunächst gebildete 2P -Zustand direkt reagiert, können die Systeme Cu/CH_4 und Cu/C_2H_6 als Kontrollsysteme dienen. Wir werden uns nun den entsprechenden photochemischen Reaktionen der Systeme Ag/CH_4 und Ag/C_2H_6 zuwenden^[21].

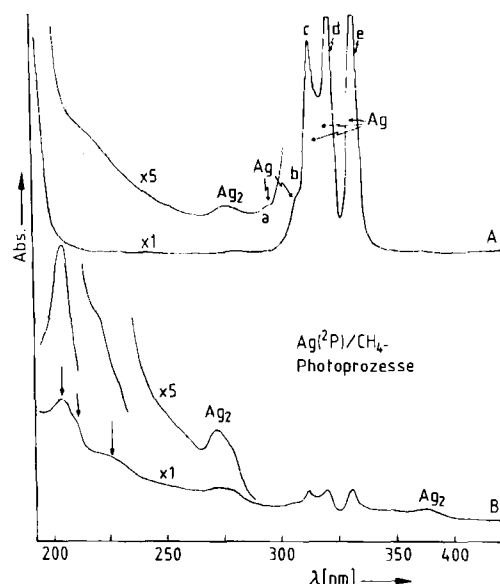


Abb. 3. UV/VIS-Spektrum des Systems $Ag(^2P)/CH_4$. Aus dem Spektrum geht die Konkurrenz von Photoinsertion und Photodimerisierung bei 320-nm-Bestrahlung hervor. Das Spektrum zeigt Absorptionen von Ag (Maxima a–e) und Ag_2 ; die geraden Pfeile weisen auf die Absorptionen von CH_3 und AgH hin. A) Spektrum vor der Photoanregung, B) Spektrum nach der Photoanregung.

Absorptions-, Emissions-, IR- und ESR-Spektroskopie ergaben, daß im System Ag/CH₄ eine Insertion unter Bildung von CH₃AgH stattfindet, das zu CH₃ + AgH fragmentiert; daneben bildet sich Ag₂ (Abb. 3). Es ist schwierig, den Anteil von Photoinsertion und Photodimerisierung anhand der UV/VIS-Spektren quantitativ zu bestimmen. Unter gleichen Photolysebedingungen verschwanden jedoch die Signale der Ag-Atome im System Ag/CH₄ rund 60% schneller als die Signale der Cu-Atome im System Cu/CH₄. Hinsichtlich der Photodimerisierungsausbeuten scheint die Situation bei Ag/C₂H₆ annähernd gleich wie bei Ag/CH₄ zu sein; allerdings ist die Abnahme der Ag-Konzentration mit der Zeit bei 305-, 320- und 347-nm-Anregung (Hauptkomponenten der Ag-Resonanzabsorption (²P←²S)) kleiner und nähert sich den Werten für Ag/Kr-Matrices (Abb. 4).

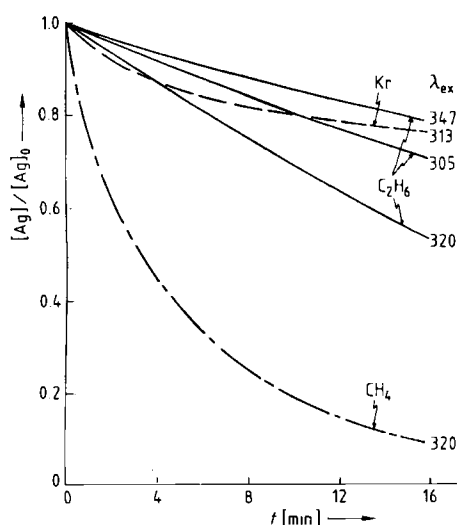


Abb. 4. Graphische Darstellung des Quenchverhaltens von Ag(²P) in Kr-, CH₄- und C₂H₆-Matrices bei 12 K. λ_{ex} = Anregungswellenlänge. Alle Experimente wurden unter gleichen Konzentrationsbedingungen durchgeführt.

Im folgenden werden wir versuchen, eine allgemeine Erklärung für die beschriebenen Beobachtungen hinsichtlich der Energien und des dynamischen Verhaltens der ²P- und ²D-Zustände sowie der Käfigstrukturen von Cu- und Ag-Atomen in CH₄- und C₂H₆-Matrices zu liefern.

2.1. Käfigstrukturen von Cu- und Ag-Atomen in festem CH₄

Das Phasendiagramm *p*/*T* von festem CH₄ ist für den Bereich von 0 bis 35 K und 0 bis 5 bar gut dokumentiert^[22]. In diesem Bereich gibt es eine ungeordnete Phase (Phase I), eine partiell geordnete Phase (Phase II) und zwei geordnete Phasen (Phase III und IV), die nur oberhalb 1 bar existieren. In Phase II, die bei niedrigen Drücken zwischen 10 und 20 K vorliegt und daher für unsere Diskussion von Bedeutung ist, befinden sich die Kohlenstoffatome in einem kubisch flächenzentrierten Gitter mit der Raumgruppe *Fm*3c. Drei Viertel der Moleküle sind geordnet (*D*_{2d}-Symmetrie), ein Viertel ist fehlgeordnet (0-Symmetrie).

Der Ersatz eines geordneten CH₄-Moleküls durch ein Metallatom führt zu drei verschiedenen Wechselwirkun-

gen mit nächsten Nachbarn (M···CH₄): Zweimal sind geordnete CH₄-Moleküle (über Flächen und Ecken), einmal sind fehlgeordnete CH₄-Moleküle beteiligt. Letztere können mit dem Metallatom über Flächen, Kanten und Ecken wechselwirken. Als Alternative kann die M···CH₄-Wechselwirkung zum Einfrieren der rotationsbedingten Fehlorderungen in den 0-Lagen führen, wobei das CH₄-Molekül in einer bezüglich des Metallatoms bevorzugten Lage „eingefangen“ wird.

Im Gegensatz dazu führt der Ersatz eines fehlgeordneten CH₄-Moleküls durch ein Metallatom zu nur einer einzigen Art von nachbarschaftlicher Wechselwirkung (über eine zweizählige Kante). Ähnliche, sich nur im Detail unterscheidende Betrachtungen können auch für das Gitter von festem C₂H₆ im Bereich von 10 bis 20 K angestellt werden.

Bei der Untersuchung der Multiplett-Strukturen (²P←²S) von Cu- und Ag-Atomen in CH₄- und C₂H₆-Matrices erkennt man fünf Hauptkomponenten. Studien bei variabler Temperatur ergaben, daß sich diese Gruppe von fünf Linien in eine Dreier- und eine Zweiergruppe aufteilen läßt, die ihren Ursprung in zwei unterschiedlichen Orientierungen in der Matrix haben.

Wahrscheinlich ersetzt das Cu-Atom in der CH₄-Matrix ein fehlgeordnetes CH₄-Molekül und tritt folglich hauptsächlich über die Kanten mit den benachbarten CH₄-Molekülen in Wechselwirkung, während das Ag-Atom die Stelle eines geordneten CH₄-Moleküls einnimmt und deshalb über Flächen, Kanten und Ecken mit den benachbarten CH₄-Molekülen wechselwirken kann. Derartige Betrachtungen sind für die Diskussion von energetischen Aspekten, dynamischem Verhalten und Reaktivität der in CH₄- und C₂H₆-Matrices photoangeregten Metallatome von Bedeutung (siehe Abschnitt 2.3 und 10).

2.2. Insertion in C–H- und C–C-Bindungen

Bei der Insertion in C–H-Bindungen wird in allen Fällen eine Fragmentierung des Intermediats RMH beobachtet. Dabei entstehen hauptsächlich R + MH^[2b, 18, 19]. Die Spaltung von RMH ist in der C₂H₆-Matrix stärker ausgeprägt als in der CH₄-Matrix, und zwar sowohl für Cu- als auch für Ag-Atome (²P←²S). Es ist schwierig, diese Ergebnisse auf der Basis der unterschiedlichen C–H- und C–C-Bindungsenergien oder der unterschiedlichen Symmetrieeinschränkungen in C₂H₆- und CH₄-Matrices zu erklären. Wir müssen für den Angriff der Cu(²P)- und Ag(²P)-Atome auf die C–C-Bindung von C₂H₆ eine sterische Hinderung in Betracht ziehen, die für die Insertion in eine C–H-Bindung keine Rolle zu spielen scheint. Daher sollte man erwarten, daß bei einem side-on-Angriff der Cu(²P)-Atome auf die C–H-Bindungen sowohl von CH₄ als auch von C₂H₆ die beiden ähnlichen Bindungswechselwirkungen Cu(4s⁰) + RH(σ) und Cu(4p¹) + RH(σ*) beteiligt sind, die in einem synergetischen Aktivierungsprozeß zur Schwächung der C–H-Bindungen führen sollten. Als Konsequenz müßten, wie sich experimentell durch Bestimmung der Konzentrationsabnahme der Metallatome im Verlauf der Photolyse ergab (siehe Abb. 4), annähernd gleiche Quantenausbeuten erzielt werden.

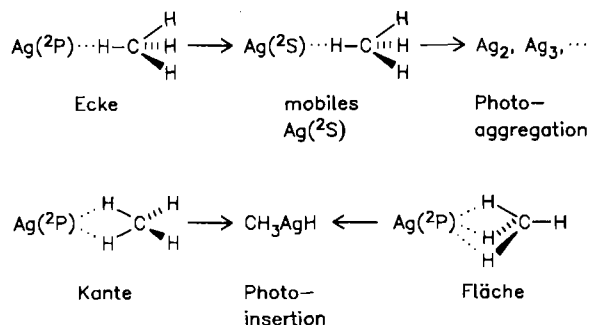
2.3. Photoinsertion und Photodimerisierung

Die ausschließlich beobachtete Photoinsertion von $\text{Cu}(^2\text{P})$ in CH_4 - und C_2H_6 -Matrices und die Konkurrenz von Photoinsertion und Photodimerisierung von $\text{Ag}(^2\text{P})$ in CH_4 - und C_2H_6 -Matrices können auf Unterschiede in der Käfiggeometrie und dem Relaxationsverhalten dieser Metallatome und Matrices zurückgeführt werden. Bei Ag ist die Destabilisierung, die durch die Bildung von Ag-Käfigkomplexen im „Grundzustand“ mit der relaxierten ^2P -Konfiguration des angeregten Zustands hervorgerufen wird, die Triebkraft für die photoinduzierte Diffusion der Ag-Atome^[6]. Im Gegensatz dazu wird die photoangeregte Diffusion der $\text{Cu}(^2\text{P})$ -Atome durch strahlungslose Übergänge $^2\text{P} \rightarrow ^2\text{D}$ hervorgerufen, wobei ein langlebiges $\text{Cu}(^2\text{D})$ -Atom mit $\text{Cu}(^2\text{S})$ -Atomen reagieren kann, die fast im Grundzustand vorliegen^[20,23]. Bei Cu ist der ^2D -Zustand folglich sowohl an der photoinduzierten Diffusion als auch an der Dimerisierung direkt beteiligt. Dehnt man diese Gedankengänge, die $\text{Cu}(^2\text{P})$ - und $\text{Ag}(^2\text{P})$ -Atome in Edelgas-Matrices betreffen, auf CH_4 - und C_2H_6 -Matrices aus, so kann man folgendes annehmen:

A) Der ^2P -Zustand ist bei Cu- und Ag-Atomen für die Insertion in die C–H-Bindung über eine side-on-Annäherung maßgeblich.

B) Bei Cu ist das unter Bildung von RCuH inserierende $\text{Cu}(^2\text{P})$ -Atom in der bevorzugten Käfiggeometrie (hauptsächlich werden fehlgeordnete CH_4 -Moleküle gegen Cu ausgetauscht, siehe Abschnitt 2.1) vorwiegend den C-H-Kanten der CH_4 - oder C_2H_6 -Moleküle benachbart. Der ^2D -Zustand wird in diesem Schema niemals besetzt, so daß die Photodimerisierung vollständig unterdrückt wird.

C) Bei Ag ist die Käfiggeometrie so, daß das $\text{Ag}(^2\text{P})$ -Atom sowohl über die Flächen als auch über die Kanten und Ecken mit den CH_4 -Molekülen wechselwirken kann (hauptsächlich werden geordnete CH_4 -Moleküle ersetzt). Wenn man annimmt, daß die Annäherung an eine Ecke keine Insertion ermöglicht, kann man anfangen zu verstehen, wie die Wechselwirkung mit Kanten und Flächen zur Photoinsertion, die mit Ecken dagegen zur Photoaggregation führt (Schema 1).



Schema 1.

Jetzt müssen wir noch erklären, warum sich das $\text{Ag}(^2\text{P})$ -Atom leichter in die C–H-Bindung von CH_4 als in die C–H-Bindung von C_2H_6 einschiebt, obwohl die Geschwindigkeiten der konkurrierenden Photodimerisierungsreaktionen annähernd gleich zu sein scheinen (Abschnitt 2). Eine logische Erklärung hierfür liefert ein Ver-

gleich der Anzahl von reaktiven und nicht-reaktiven Lagen in den Systemen Ag/CH_4 und $\text{Ag}/\text{C}_2\text{H}_6$. Bei Ag/CH_4 können alle Wechselwirkungen über Flächen und Kanten zur Insertion führen, während bei $\text{Ag}/\text{C}_2\text{H}_6$ wegen der von uns angenommenen sterischen Hinderung beim Angriff auf die C–C-Bindung nur 25% der Flächen- und 50% der Kantenanordnungen für eine Insertion geeignet sind. Auf diese Weise kann verstanden werden, warum C–H-Insertion von $\text{Ag}(^2\text{P})$ in C_2H_6 weniger effizient ist als in CH_4 , wenngleich sicherlich auch noch andere Faktoren eine Rolle spielen dürften.

3. Fragmentierung von CH_3CuH bei der Matrix-Reaktion von $\text{Cu}(^2\text{P})$ mit CH_4

Verfolgt man die $^2\text{P} \leftarrow ^2\text{S}$ -Photoreaktion des Cu-Atoms in CH_4 -Matrices bei 12 K, so kann man im UV/VIS- oder ESR-Spektrum (Abb. 5) das rasche Verschwinden der Cu-Resonanzen unter gleichzeitiger Bildung von CH_3CuH , CH_3 , CuH , CH_3Cu und H beobachten^[18]. Eingehende kinetische und spektroskopische Untersuchungen des Systems Cu/CH_4 zeigen: 1) Die Quantenausbeuten für die Reaktion in CH_4 , CD_4 und CH_2D_2 sind gleich. 2) Die Quantenausbeuten sind im Bereich von 12 bis 25 K temperaturunabhängig. 3) Die Cu-Emission ($^2\text{D} \rightarrow ^2\text{S}$) und die

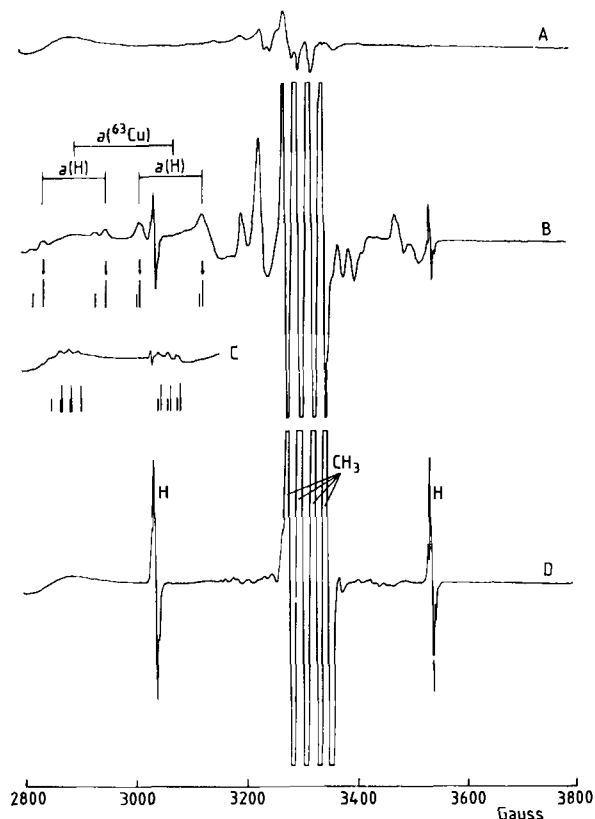


Abb. 5. ESR-Spektren, aus denen die Veränderungen durch 320-nm-Bestrahlung einer Cu/CH_4 -Matrix ($\approx 1/10^4$) bei 12 K hervorgehen. A) Frisch hergestellte Matrix; B) nach 2 min Bestrahlung; D) nach 15 min Bestrahlung. Die schwachen Signale bei 3300 G in (A) stammen von Matrixverunreinigungen (hauptsächlich $\text{Cu}(\text{O}_2)$); C) Cu/CD_4 ($\approx 1/10^4$) nach 2 min Bestrahlung (Ausschnitt). – Im oberen Strichspektrum wurden diejenigen Linien von (B) mit Pfeilen markiert, die zur Messung der Hyperfein-Aufspaltungskonstanten $a(^{63}\text{Cu})$ und $a(\text{H})$ herangezogen wurden. Die Positionen aller anderen Linien (^{65}Cu -Hyperfein- sowie H- und D-Superhyperfeinaufspaltung) wurden mit Standardmethoden berechnet. Oberes Strichspektrum: CH_3CuH ; unteres Strichspektrum: CD_3CuD . Mikrowellenfrequenz: 9.280 GHz.

Photoaggregation, die in Edelgas-Matrices beobachtet werden, bleiben in CH_4 völlig aus. 4) Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer durchläuft die CH_3CuH -Konzentration ein Maximum und fällt dann auf Null ab (vgl. Abb. 7). Gleichzeitig nehmen die Konzentrationen von $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ und $\text{CH}_3\text{Cu} + \text{H}$ ständig zu und erreichen bei sehr langer Bestrahlungsdauer einen konstanten Wert, wobei das erste Reaktantenpaar gegenüber dem zweiten mit $> 20:1$ bevorzugt ist. 5) Das Verhältnis $[\text{CuH}]/[\text{CuD}]$ ist für die Reaktion $\text{Cu}(^2\text{P})/\text{CH}_2\text{D}_2$ gleich Eins, d. h. weder Bildung noch Fragmentierung von CH_2DCuD und CHD_2CuH zeigen einen meßbaren kinetischen Isotopeneffekt. Das Verhältnis wurde IR-spektroskopisch gemessen; die Absorptionen wurden für die zweiatomigen, reduzierten Massen korrigiert. 6) Beim Tempern (12–40 K) der Cu/CH_4 -Matrixes, die $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ und $\text{CH}_3\text{Cu} + \text{H}$ enthalten, entsteht CH_3CuH , das sich oberhalb von 40 K zersetzt.

Von besonderem Interesse ist der Entstehungsweg der Fragmente $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ sowie $\text{CH}_3\text{Cu} + \text{H}$ im System $\text{Cu}(^2\text{P})/\text{CH}_4$. Die breite Absorption mit Zentrum bei ca. 350 nm wurde mit CH_3CuH in Verbindung gebracht^[2c, 18]. Wie aus einer Kombination von Elektronen- mit Schwingungs- und ESR-Spektroskopie ersichtlich wird, führt eine Anregung innerhalb dieser Absorption zum schnellen Abklingen aller CH_3CuH -Banden und der gleichzeitigen Bildung von CH_3 , CuH , CH_3Cu , H und Cu . Typische UV/VIS-Daten dieser Photofragmentierung sind in Abbildung 6 wiedergegeben. IR-spektroskopische Beobachtungen der Zu- und Abnahme des Intermediats und der Endprodukte ließen vermuten, daß die Reaktion in zwei Stufen abläuft, wobei die Fragmente $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ und $\text{CH}_3\text{Cu} + \text{H}$ ausschließlich durch Photolyse des Zwischenprodukts CH_3CuH gebildet werden. Diese Vermutung wird durch die Beobachtung gestützt, daß sich die Produktverteilung bei der 350-nm-Photolyse von CH_3CuH nicht von derjeni-

gen unterscheidet, die bei Bestrahlung ($\lambda = 305\text{--}325\text{ nm}$) der Cu -Atome in CH_4 entsteht, mit der einzigen Ausnahme, daß im ersten Fall auch noch Cu -Atome zurückgebildet werden.

Das Auftauchen und Verschwinden der ESR-Signale von Cu , CH_3 und CH_3CuH ^[28] wurde eingehend studiert, um den Bildungsweg der Endprodukte zu bestätigen. Die Kurven (Abb. 7) wurden über numerische Integration von Differentialgleichungen für Bildung und Zerfall dieser drei Spezies berechnet; sie stimmen sehr gut mit den experimentellen Befunden überein. Die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderungen aller photochemisch aktiven Spezies wurde zur Protonenabsorptionsgeschwindigkeit und zur Quanteneffizienz der chemischen Reaktion in Beziehung gesetzt. Aufgrund dieser Analyse war klar, daß der Anteil der Endprodukte, dessen Bildung nur von der CH_3CuH -Konzentration abhängt, mehr als 90% beträgt. Nur ein kleiner Anteil ($< 10\%$) könnte aus einem Abstraktions- oder Fragmentierungsprozeß resultieren, der direkt zur Bildung von $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ führt. Daher gilt es als sicher, daß die Reaktion von photoangeregten ($^2\text{P} \leftarrow ^2\text{S}$) Cu -Atomen in CH_4 -Matrixes in zwei Stufen abläuft: Zunächst bildet sich CH_3CuH , das anschließend in die beobachteten Fragmente zerfällt.

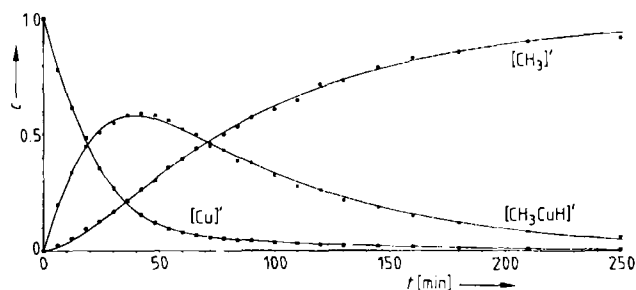


Abb. 7. Anteile an Cu , CH_3CuH und CH_3 während der Photolyse bei 305 nm. Die Punkte repräsentieren die experimentellen ESR-Daten; die durchgezogenen Linien sind berechnet [18]. t ist die Photolysezeit.

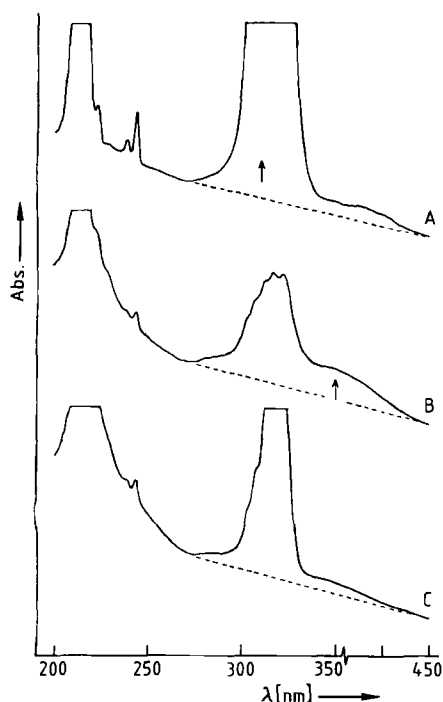


Abb. 6. UV/VIS-Spektrum einer Cu/CH_4 -Matrix; A) frisch hergestellt; B) nach 60 min partieller Photolyse bei 305 nm; C) nach 45 min anschließender Photolyse bei 350 nm.

Um mehr über den für die Fragmentierung maßgeblichen Zustand (oder Zustände) zu erfahren, wurden SCF-X α -SW-MO-Berechnungen für ein lineares CH_3CuH -Molekül durchgeführt (Abb. 8)^[24]. Die X α -Berechnungen zeigen für $\text{C}-\text{Cu}-\text{H}$ einen $2a_1$ - σ -Bindungszustand niedriger Energie, auf den zwei besetzte, nahezu entartete $2e$ - und $3e$ -Zustände folgen, die nahezu den reinen $d_{x^2-y^2,xy}$ - und $d_{xz,yz}$ -Orbitalen des Kupfers entsprechen. Daran schließen sich wiederum zwei nahezu entartete Zustände ($3a_1$ und $4a_1$) mit einem einzigen Elektron an. CH_3CuH hat folglich den elektronischen Grundzustand 2A_1 . Die Beschreibung der $3a_1$ - und $4a_1$ -Valenzorbitale ist interessant: $3a_1$ hat hauptsächlich $\text{Cu}-\text{H}$ - σ -Bindungscharakter mit einer Knotenebene zwischen Cu und C , während $4a_1$ hauptsächlich $\text{Cu}-\text{C}$ - σ -Bindungscharakter und eine Knotenebene zwischen Cu und H hat. Diese Berechnungen zeigen, daß die Anregung von CH_3CuH bei 350 nm mit einer Promotion eines bindenden σ -Elektrons aus dem Orbital $2a_1$ in eines der beiden nahezu entarteten $3a_1/4a_1$ -Orbitale mit antibindendem σ^* -Charakter bezogen auf $\text{Cu}-\text{C}$ bzw. $\text{Cu}-\text{H}$ verbunden ist (Abb. 8). Falls CH_3CuH in diesen elektronisch angeregten Zuständen 2A_1 linear ist, beginnen wir zu

verstehen, warum die Photolyse von Cu-Atomen in CH_4 -Matrices bei 305–325 nm nicht nur zur Bildung von CH_3CuH , sondern auch zu dessen Zerfall führt.

Aus den vorhandenen Daten geht nicht unmittelbar hervor, wie die Cu-Atome bei der Photofragmentierung von CH_3CuH entstehen: über eine konzertierte reduktive Eliminierung (wie sie bei der Photolyse von nicht-linearem $\text{CH}_3\text{FeH}^{[25]}$ bei 420 nm beobachtet wird, siehe Abschnitt 5) unter Bildung von Cu und CH_4 , oder durch vollständige Photodissoziation unter Bildung von $\text{Cu} + \text{CH}_3 + \text{H}$.

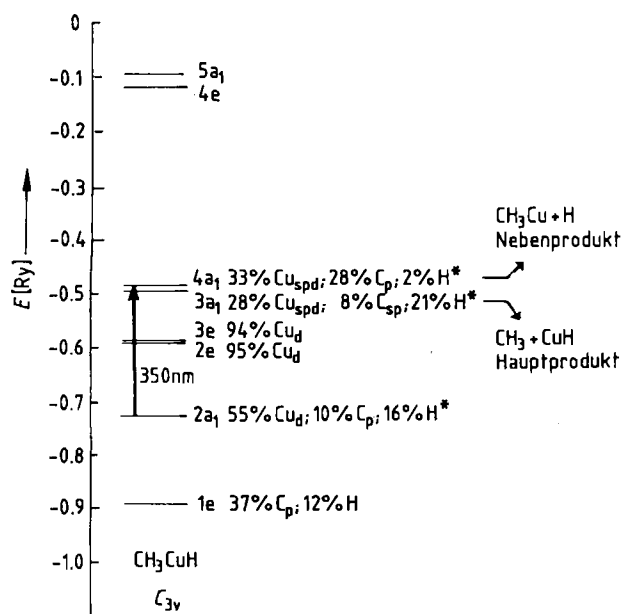


Abb. 8. SCF-X α -SW-MO-Schema für lineares CH_3CuH im Grundzustand (C_{3v} -Symmetrie; $\alpha_{\text{Cu}} = 0.70697$, $\alpha_{\text{C}} = 0.75928$, $\alpha_{\text{H}} = 0.77725$, $r_{\text{Cu}-\text{C}} = 1.94 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}-\text{H}} = 1.49 \text{ \AA}$, $r_{\text{C}-\text{H}} = 1.12 \text{ \AA}$). Die berechneten partiellen Beiträge zu den MOs sind im Energieniveau-Schema ebenso enthalten wie die für die sekundäre Photolyse von CH_3CuH vermutete Anregung bei 350 nm. Das HOMO ($4a_1$ -Orbital) enthält ein einziges ungepaartes Elektron; daraus resultiert für lineares CH_3CuH ein 2A_1 -Grundzustand.

Aufschlüsse über die Reaktivität von atomarem Cu gegenüber CH_4 lassen sich aus Symmetriebetrachtungen gewinnen, die auf Korrelationen von elektronischen Zuständen basieren. In einem einfachen Modell für die Reaktion $\text{Cu} + \text{CH}_4$ wird die side-on-Annäherung (C_{2v} -Symmetrie) des Cu-Atoms an das CH_4 -Molekül, gefolgt von der Insertion in eine C–H-Bindung unter Bildung von CH_3CuH (C_s -Symmetrie), betrachtet. Die Bindungswechselwirkungen $\text{Cu} \cdots \text{CH}_4$, die in einem synergetischen Aktivierungsprozeß zur Schwächung der C–H-Bindungen führen, wurden in Abschnitt 2.3 beschrieben. Die Symmetriespezies der elektronischen Zustände von CH_3CuH , die adiabatisch aus den ursprünglichen Elektronenzuständen 2S , 2D , 2P von Cu und 1A_1 von CH_4 entstehen, lassen sich nach bekannten Korrelationsprinzipien ableiten. Auf die gleiche Weise ist auch eine Korrelation zwischen CH_3CuH und $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ möglich, und die adiabatisch aus den spezifizierten Cu- und CH_4 -Zuständen entstehenden Elektronenzustände von $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ können ermittelt werden. Abbildung 9 zeigt ein derartiges Korrelationsdiagramm. Dieses Diagramm ist die Basis für eine qualitative Diskussion der

Photoinsertion von Cu in CH_4 und der sich anschließenden Dissoziation von CH_3CuH zu den Produkten $\text{CH}_3 + \text{CuH}$. Die Reihenfolge und die relativen Energien der Elektronenzustände, die für $\text{Cu} + \text{CH}_4$ und $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ im Korrelationsdiagramm gezeigt sind, wurden aus UV/VIS-Daten entnommen. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, daß die Reaktanten $\text{Cu} + \text{CH}_4$ im elektronischen Grundzustand mit den Produkten im elektronischen Grundzustand korrelierbar sind. Die Reaktion ist jedoch endotherm (38.5 kcal/mol) und läuft zwischen $\text{Cu}(^2S)$ und CH_4 bei 12 K nicht ab. Die Reaktionen zwischen $\text{Cu}(^2D)$ oder $\text{Cu}(^2P)$ und CH_4 im elektronischen Grundzustand führen zu den Produkten $\text{CH}_3 + \text{CuH}$, und zwar in einer Kombination von Grundzustand und elektronisch angeregtem Zustand, die in Abbildung 9 mit $^1\Sigma^+ + ^2A_1$ gekennzeichnet ist. Diese Kombination der elektronischen Zustände ist schätzungsweise um 15 kcal/mol energiereicher als die am höchsten liegende Kombination der Reaktantenzustände $\text{Cu}(^2P) + \text{CH}_4(^1A_1)$, und folglich sind alle in diesem Diagramm betrachteten adiabatischen Reaktionswege mindestens um 15 kcal/mol endotherm. Zugleich sind die nicht-adiabatischen Reaktionswege, die von $\text{Cu}(^2D) + \text{CH}_4(^1A_1)$ und $\text{Cu}(^2P) + \text{CH}_4(^1A_1)$ zu $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ im elektronischen Grundzustand führen, annähernd thermoneutral bzw. exotherm. Vom energetischen Standpunkt aus und ohne Berücksichtigung des adiabatischen Charakters kann die Reaktion bei 12 K entweder vom direkt angeregten 2P - oder vom energetisch niedriger liegenden 2D -Zustand von $\text{Cu}(^2D_{3/2})$ stattfinden.

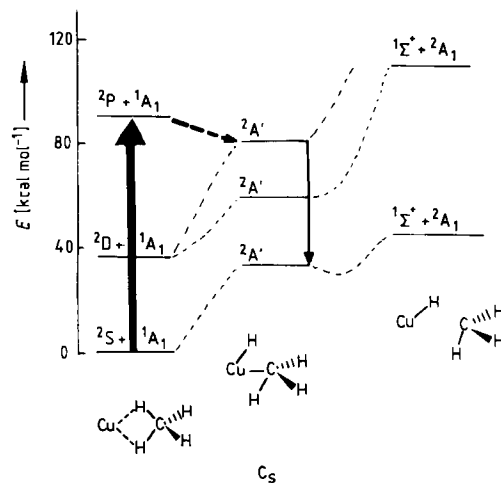


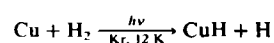
Abb. 9. Qualitatives Zustandsdiagramm für die Reaktion $\text{Cu} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CuH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CuH}$.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß der ursprünglich aus $\text{Cu}(^2P) + \text{CH}_4(^1A_1)$ gebildete angeregte Zustand von CH_3CuH adiabatisch mit den energetisch nicht zugänglichen, angeregten Zuständen von $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ korrelierbar ist. Er ist aber aus Symmetriegründen mit den Grundzuständen von $\text{CH}_3 + \text{CuH}$ nicht direkt korrelierbar. Folglich muß die Reaktion über einen nicht-adiabatischen Übergang ablaufen. Dieser Prozeß entspricht einer elektronischen Relaxation von CH_3CuH aus dem angeregten Ausgangszustand in den elektronischen Grundzustand.

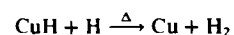
4. Thermische reduktive Eliminierung:

Die Matrix-Reaktion $\text{CuH} + \text{H} \xrightarrow{h\nu} \text{Cu} + \text{H}_2$

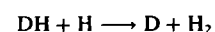
Die photochemische Reaktion von angeregten Cu-Atomen ($\lambda = 310\text{--}320\text{ nm}$) mit H_2 in Kr- und Xe-Matrices bei 12 K zeigt einige interessante Unterschiede zu den entsprechenden Reaktionen von Mn- und Fe-Atomen^[26]. Wie anhand von IR- und ESR-Spektren bei Umsetzungen mit deuterierten Spezies (H_2 , D_2 , H_2/D_2 und HD) festgestellt wurde^[27], findet eine photoinduzierte Reaktion der Cu-Atome statt, die nach pseudo-erster Ordnung verläuft und zu signifikanten Anteilen an matrixgebundenen CuH-Molekülen und H-Atomen führt. Die Existenz eines geringen kinetischen Isotopeneffekts ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.16$) für den chemischen Quenchvorgang der photoangeregten Cu-Atome durch H_2 und D_2 und ein für die Reaktion von photoangeregten Cu-Atomen mit HD beobachtetes Verhältnis $[\text{H}]/[\text{D}]$ von 2 : 1 belegen, daß die Aktivierungsenergie nicht besonders groß sein kann. Dieser Befund spricht für einen side-on-Angriff^[4] des angeregten Cu-Atoms auf die H–H-Bindung von H_2 :



Die Resonanzanregung $^2\text{P} \leftarrow ^2\text{S}$ der Cu-Atome bei 310 nm in H_2/Kr -Matrices ($\approx 1/10$) bei 12 K führt folglich zu einer Mischung von immobilisierten Cu–H-Molekülen und H-Atomen, die zwar physisch getrennt, aber doch so günstig angeordnet sind, daß sie in Umkehrung des photochemischen Schritts miteinander reagieren:



Eine derartige Reaktion ist von großem theoretischem Interesse, da für den Grundzustand z. B. von NiH eine Instabilität bezüglich eines Angriffs von H-Atomen vorhergesagt wird; je nach der Geometrie der Annäherung soll entweder NiH_2 oder $\text{Ni} + \text{H}_2$ entstehen^[28]. Bei dieser Untersuchung wurde keine Aktivierungsenergie entlang den postulierten Reaktionskoordinaten gefunden. Es ist auch interessant, sich zu erinnern, daß diese Reaktion ein Analogon der klassischen Gasphasen-Austauschreaktion ist:

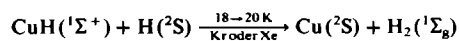


Vorsichtiges Tempern der Matrices mit $\text{CuH} + \text{H}$ bei 18–20 K führt zur Rückbildung signifikanter Anteile an Cu-Atomen, die am Auftreten der bei 310 nm zentrierten Cu-Resonanz ($^2\text{P} \leftarrow ^2\text{S}$) erkannt wird^[27b]. Bis zu 50% der ursprünglich vorhandenen Cu-Atome können durch dieses Tempern zurückerhalten werden; der rückgewonnene Anteil hängt maßgeblich von der Wahl der Cu/ H_2 /Edelgas-Konzentrationen in der Matrix, des Matrixträgers und der Temperatur ab, bei der $\text{CuH} + \text{H}$ photolytisch erzeugt werden.

Der Befund, daß bei 12–18 K nicht alle ursprünglich vorhandenen Cu-Atome zurückgewonnen werden, läßt sich durch eine konkurrierende Rekombination der H-Atome zu H_2 erklären; nicht-umgesetztes CuH bleibt zurück. Diese Vorstellung scheint am wahrscheinlichsten zu sein, denn Diffusion und Agglomeration von Cu-Atomen

sind in Kr/ H_2 - und Xe/ H_2 -Matrices bei 12–20 K vernachlässigbar langsam. Die Rückbildung der Cu-Atome folgt bezogen auf die Reaktanten $\text{CuH} + \text{H}$ recht gut einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung und zeigt einen matrixabhängigen kinetischen Isotopeneffekt [$(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{Kr}} \approx 3$; $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{Xe}} \approx 6$]. Die Reaktion scheint diffusionskontrolliert zu verlaufen, und es existiert eine kleine, aber meßbare Aktivierungsenergie, deren Größe in der Reihe $\text{Ar} > \text{Kr} > \text{Xe}$ abnimmt.

Die Rückbildung der Cu-Atome kommt anscheinend durch folgende thermische Reaktion zustande,



die als Umkehrung der photochemischen Reaktion zwischen $\text{Cu}(^2\text{P})$ -Atomen und molekularem $\text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$ ^[27] angesehen werden kann. Sorgfältig durchgeführte IR- und ESR-Experimente gaben keinen überzeugenden Hinweis auf ein Intermediat der Zusammensetzung CuH_2 . Folglich kann noch nicht gesagt werden, ob die oben beschriebene Reaktion über eine instabile Kupferdihydrid-Spezies oder über die Abstraktion eines H-Atoms abläuft. Dennoch ist es ziemlich sicher, daß die Aktivierungsenergie für die Bildung von $\text{Cu} + \text{H}_2$ aus $\text{CuH} + \text{H}$ nicht größer ist als etwa 40 kcal/mol, wobei ein Teil oder die gesamte Energie auf die thermische Diffusion der H-Atome in festem Kr oder Xe bei 18–20 K und/oder auf die für die Reaktion erforderliche Reorientierung der CuH-Spezies zum H-Atom entfällt.

Obwohl die Geometrien, die Potentialflächen für verschiedene Zustände und die Korrelation von Atom- und Molekülzuständen für CuH_2 , $\text{CuH} + \text{H}$ und $\text{Cu} + \text{H}_2$ erst noch bestätigt werden müssen – sie dürften nicht völlig mit denen des entsprechenden Nickel-Wasserstoff-Systems^[28] übereinstimmen –, so geht doch aus den Ergebnissen unserer Studie klar hervor, daß die Reaktion $\text{CuH} + \text{H} \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2$ nur eine kleine oder gar keine Barriere aufweist und energetisch ständig „bergab“ verläuft.

5. Photoinsertion ohne Fragmentierung:

Die Matrix-Reaktion $\text{M} + \text{CH}_4 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{MH}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$)

In diesem Abschnitt beschreiben wir die photochemische Reaktion von elektronisch angeregten Fe- und Mn-Atomen mit Methan in einer Methan-Matrix. Beide Metallatom-Systeme reagieren ähnlich. Die Elektronenspektren von in Methan-Matrices isolierten Fe- und Mn-Atomen ($\text{M}/\text{CH}_4 = 1/10^4$) bei 12 K können leicht den korrespondierenden Gasphasenspektren zugeordnet werden^[29,30]. Bestrahlung bei 285 nm (Resonanzübergang von Mn^[26]: $^6\text{P}, 3\text{d}^5 4\text{s}^1 4\text{p}^1 \leftarrow ^6\text{S}, 3\text{d}^5 4\text{s}^2$) und bei 300 nm (Resonanzübergang von Fe^[25]: $^5\text{P}_3, 3\text{d}^6 4\text{s}^1 4\text{p}^1 \leftarrow ^5\text{D}_4, 3\text{d}^6 4\text{s}^2$) in reinen Methan-Matrices führt zum Abklingen dieser Absorptionen und zur Zunahme von schwachen Banden bei 300–339 bzw. 420 nm (Abb. 10). IR-Experimente unter gleichen Konzentrationsbedingungen zeigten für Mn/ CH_4 und Fe/ CH_4 die Zunahme von Maxima bei 285 bzw. 300 nm während der Bestrahlung. (Frequenzen siehe ^[25,26]).

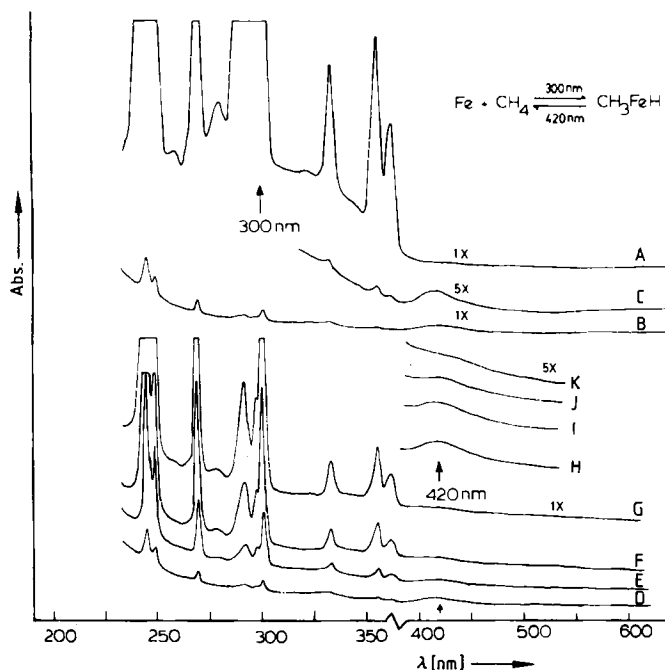


Abb. 10. UV/VIS-Spektren einer Fe/CH₄-Matrix (1/10⁴) bei 12 K; A) frisch hergestellt; B) nach 30 min Photolyse bei 300 nm; C) fünffache Spreizung von (B) im Bereich 300–600 nm; D)–G) Proben wie in (B) nach 0, 2, 7 und 12 min Photolyse bei 420 nm; H)–K) fünffache Spreizung von (D)–(G) im Bereich 370–540 nm [25].

IR-Spektren des Systems Mn/CH₄ sind in Abbildung 11 wiedergegeben. Abgesehen von den unterschiedlichen Bandenlagen sind die Photolyseprodukte der Systeme Mn/CH₄ und Fe/CH₄ einander ähnlich. Dies wird besonders deutlich, wenn man berücksichtigt, daß sich die IR-Banden für ein lineares Molekül (C_{3v}) in zwei Gruppen

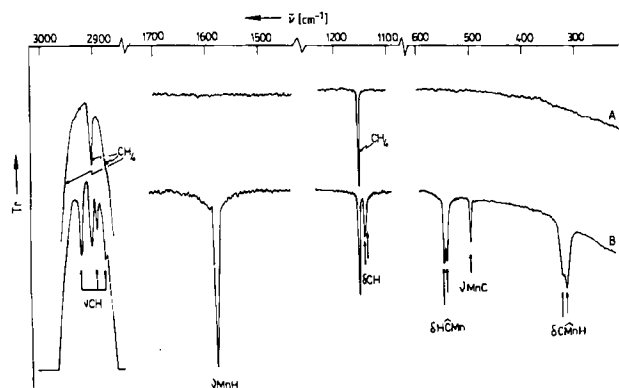


Abb. 11. IR-Spektren einer Mn/CH₄-Matrix (1/10⁴) bei 12 K; A) die frisch hergestellte Matrix zeigt nur CH₄-Banden; B) nach 120 min Photolyse bei 285 nm sind Banden des Produkts CH₃MnH zu sehen [32]. Tr. = Transmission.

einteilen lassen – in solche, die von symmetrischen Streck- und Deformationsschwingungen herrühren (A₁), und solche, die sich von zweifach entarteten Moden (E) ableiten. In den Spektren der beiden Systeme erscheinen die A₁-Moden als scharfe Singulets, während die E-Moden zu Dubletts aufgespalten sind. Dieses Muster legt eine gewinkelte Geometrie für die durch Bestrahlung von Mn- und Fe-Atomen in Methan-Matrices entstehenden Produkte CH₃MH nahe^[25,26]. Die IR-Daten geben keinerlei Anhaltspunkte, daß das intermediäre CH₃MH (M = Mn oder Fe)

während der Photolyse bei der Resonanzfrequenz fragmentiert. Es sei daran erinnert, daß im System Cu/CH₄ die Fragmentierungsprodukte auftauchen. Diese auffälligen Unterschiede scheinen von der Überlappung einer dissoziativen Molekülabsorption des Produkts CH₃MH (M = Cu) mit der atomaren Absorption herzuführen; diese Überlappung ist bei den Systemen mit M = Fe und Mn nicht vorhanden.

6. Photoreduktive Eliminierung:

Die Matrix-Reaktion $\text{CH}_3\text{MH} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_4 + \text{M}$
(M = Mn, Fe)

Wie in Abschnitt 5 erwähnt und für Eisen in Abbildung 10 dargestellt, führt die Photolyse bei den Resonanzfrequenzen der Fe- und Mn-Atome in einer Methan-Matrix zur Zunahme der schwachen Absorptionen in den Elektronenspektren bei 310 bzw. 420 nm. Bei 420-nm-Bestrahlung bilden sich im Fe-System die Fe-Atomabsorptionen vollständig zurück; bei der entsprechenden Anregung im Mn-System (bei 320 nm) ist es nur ein Teil der ursprünglich vorhandenen Mn-Atome. Anregungen bei diesen Wellenlängen führen auch zur Abnahme der IR-Banden der Insertionsprodukte CH₃MH. Aus diesen Ergebnissen können wir folgern, daß diese schwachen UV/VIS-Banden von einem dissoziativen Molekülzustand von CH₃MH herrühren. Besonders erwähnenswert ist, daß diese IR-Studien sowie auch ESR-Experimente keine Anhaltspunkte für das Auftreten irgendwelcher Fragmente wie CH₃[•], CH₃M[•] und H[•] während der Dissoziation geben. Folglich scheint die Dissoziation von CH₃MH für M = Mn oder Fe als Rückreaktion der Photolyse abzulaufen, d.h. es entstehen nur das Metallatom und ein Methan-Molekül. Über die Natur dieser angeregten Zustände von CH₃MH ist nichts bekannt; vermutlich ist der Anteil an antibindenden Wechselwirkungen zwischen dem Metallatom und den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen groß. Um die unterschiedliche Photodissoziation der Insertionsprodukte von Mn und Fe einerseits und Cu andererseits verstehen zu können, sind detaillierte quantenmechanische Berechnungen erforderlich.

7. Photoinsertion von Metallatomen in molekularen Wasserstoff:

Die Matrix-Reaktion $\text{Fe} + \text{H}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{FeH}_2$

Die Elektronenspektren von Eisenatomen in Wasserstoff/Edelgas-Matrices (1/10) können unmittelbar mit den Spektren von Eisenatomen in der Gasphase korreliert werden^[29]. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Fe-Atome während der 307-nm-Photolyse (⁵P₃, 3d⁶4s¹4p¹ ← ⁵D₄, 3d⁶4s²) umsetzen, hängt nach Art eines Lambert-Beer-Gesetzes vom Photonenfluß ab und ist bei 12 K in H₂/Xe etwa fünfmal größer als in D₂/Xe^[30]. Die Absorptionen der Photolyseprodukte erscheinen in H₂/Xe-Matrices bei 400, 419 und 441 nm (Abb. 12). Durch entsprechende IR-Experimente konnte die in H₂/Xe-Matrices bei 1636 und 323 und in D₂/Xe-Matrices bei 1188 und 232 cm⁻¹ absorbierende Eisen-Wasserstoff-Spezies identifiziert werden

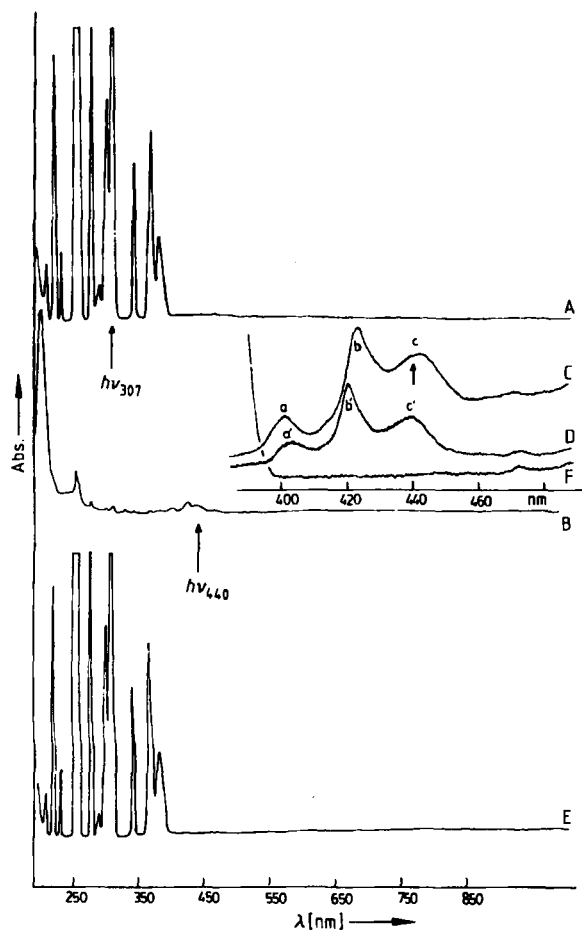


Abb. 12. Elektronenspektren einer Fe/H₂/Xe-Matrix ($\approx 1/10^3/10^4$) bei 12 K; A) frisch hergestellt; B) nach 45 min Photolyse bei 307 nm (Fe); C) Spreizung von (B) im Bereich 380–480 nm; D) Spreizung des Spektrums von Fe/D₂/Xe $\approx 1/10^3/10^4$ im Bereich 380–480 nm; E) Probe (B) nach 15 min Photolyse bei 440 nm (FeH₂); F) Spreizung von (E) im Bereich 380–480 nm. Die Banden der Produkte FeH₂ bzw. FeD₂ sind mit a, b, c bzw. a', b' und c' gekennzeichnet [30].

(Abb. 13). Die analogen Experimente in HD/Xe-Matrizes zeigen die Streck- und Deformationsschwingungen bei 1665, 1198 und 280 cm⁻¹. Dieses Muster läßt eher auf ein Insertionsprodukt FeHD schließen als auf einen Komplex Fe(DH) mit molekularem Wasserstoff und gibt somit Aufschluß über den photochemischen Reaktionsweg zu Eisendihydrid. Die schwachen, mit a und a' gekennzeichneten Banden bei 1660 und 1204 cm⁻¹ (Abb. 13), die den FeH₂- bzw. FeD₂-Gruppierungen zuzuordnen sind und die etwas höhere Frequenzen haben als die asymmetrischen ν FeH₂- und ν FeD₂-Streckschwingungen, *fehlen* in FeHD. Somit sind sie wohl den symmetrischen Streckschwingungen ν FeH₂ und ν FeD₂ zuzuordnen und nicht etwa einem sekundären Effekt, der aus der Lage der Eisendihydrid-Moleküle in der Matrix resultiert. Damit liefern diese Banden Anhaltspunkte für eine nicht-lineare Geometrie der Eisen-Wasserstoff-Spezies. Die mit b und b' gekennzeichneten schwachen Schultern (Abb. 13) deuten dagegen auf Matrixeffekte von FeH₂ bzw. FeD₂ hin und wurden entsprechend zugeordnet. Das Intensitätsverhältnis der FeH₂-Streckschwingungen im IR-Spektrum ist gegeben durch:

$$I_{B2}/I_{A1} = \tan^2 \frac{\phi}{2} \frac{m_{Fe} + 2m_H \sin^2 \frac{\phi}{2}}{m_{Fe} + 2m_H \cos^2 \frac{\phi}{2}}$$

Für FeH₂ ergibt sich daraus ein Wert von 120° für den Bindungswinkel ϕ . Die entsprechenden IR-Spektren von gemischten Matrices Fe/H₂/D₂/Xe zeigen nur die Absorptionen von FeH₂ und FeD₂. Wie aus der Abwesenheit von FeHD hervorgeht, gibt es keine Anhaltspunkte für eine Gleichverteilung. In H₂/D₂/Xe-Matrizes wird bevorzugt FeH₂ gebildet – das Verhältnis FeH₂/FeD₂ beträgt 5.76/1 (aus den Streckschwingungen ermittelt, Abb. 13 E).

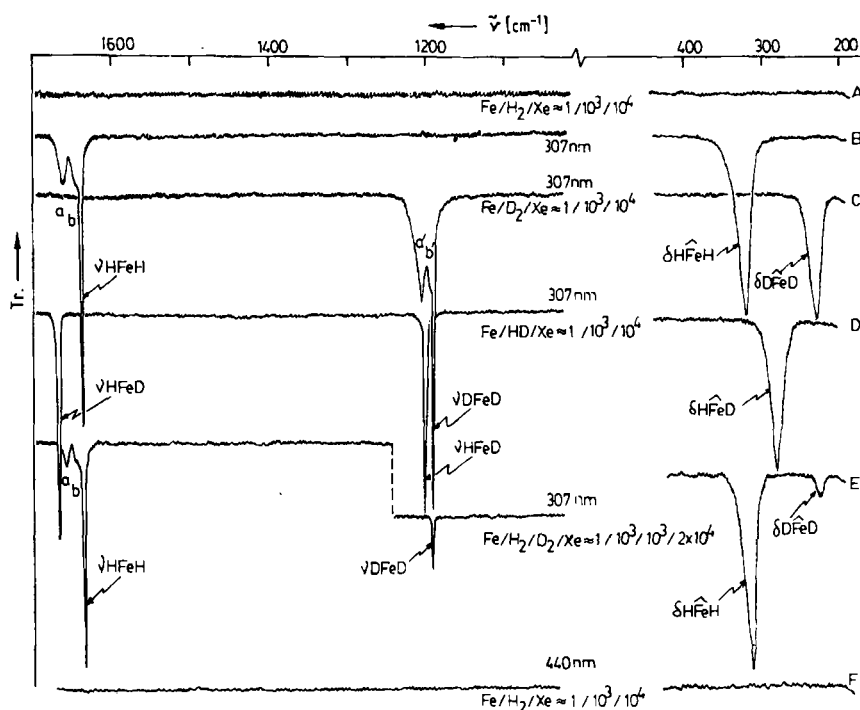
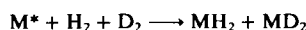


Abb. 13. IR-Spektren einer Fe/H₂/Xe-Matrix ($\approx 1/10^3/10^4$) bei 12 K; A) frisch hergestellt; B) nach 120 min Photolyse bei 307 nm (Fe); C) wie (B) für Fe/D₂/Xe ($\approx 1/10^3/10^4$); D) wie (B) für Fe/HD/Xe ($\approx 1/10^3/10^4$); E) Fe/H₂/D₂/Xe ($\approx 1/10^3/10^3/2 \times 10^4$); F) Probe (B) nach 30 min Photolyse bei 440 nm (FeH₂). Die Streck- und Deformationsschwingungen von FeH₂, FeD₂ und FeHD sind gekennzeichnet [30]. a, a', b, b' siehe Text.

Diese Beobachtung spiegelt sowohl den ca. fünfmal größeren Verlustanteil der bei 307 nm photoangeregten Eisenatome als auch das unterschiedliche Quenchverhalten dieser angeregten Atome mit D₂ und H₂ in Xe-Matrices wider (siehe Abschnitt 8). Es ist zu beachten, daß die Zeitabhängigkeit der Produktkonzentrationen für eine Insertionsreaktion pseudo-erster Ordnung



gegeben ist durch

$$[MH_2] = \frac{k_H}{k_H + k_D} [M_0] \left(\exp \left[-\frac{1}{2} (k_H + k_D) t \right] - 1 \right)$$

$$[MD_2] = \frac{k_D}{k_H + k_D} [M_0] \left(\exp \left[-\frac{1}{2} (k_H + k_D) t \right] - 1 \right)$$

Somit ist

$$k_H/k_D = [MH_2]/[MD_2]$$

Diese Beobachtungen lassen die Existenz einer Aktivierungsbarriere für den Insertionsprozeß vermuten. Unter Berücksichtigung der niedrigen Reaktionstemperaturen (Nullpunktsenergie und möglicherweise Korrekturen für Tunneleffekte) läßt das für die Fe*/H₂(D₂)-Reaktion beobachtete Verhältnis $k_H/k_D = 5-6$ auf einen Wert von 1.11–1.13 bei Raumtemperatur schließen. Dies deutet auf eine geringfügige Streckung der H–H-Bindung in einer Art „frühen“ Übergangszustand und auf eine vermutlich niedrige Aktivierungsenergie für die Insertion hin. Diese Beobachtungen stehen in Einklang 1) mit theoretischen Untersuchungen der oxidativen Addition von H₂ an [Pt(PH₃)₂], die eine Streckung der H–H-Bindung im Übergangszustand um 0–18% und eine Aktivierungsenergie von 2–16 kcal/mol in einem reaktantenähnlichen Übergangszustand nahelegen^[31], 2) mit experimentellen Daten für die H₂-Addition an das Metallzentrum von Komplexen des Typs ML_n, die ein Verhältnis $k_H/k_D = 1.2-1.3$ zeigen^[32], und 3) mit den Neutronenbeugungsdaten für die H–H-Bindungslänge in [W(CO)₃(PiPr₃)₂(η²-H₂)], dem ersten Beispiel eines Komplexes mit molekularem Wasserstoff als Liganden. Die Bindungslänge beträgt hier 0.84 Å und ist damit größer als in gasförmigem H₂ (0.74 Å)^[33]. Schließlich gaben die IR-Experimente keine Anhaltspunkte für FeH oder FeH_x (x ≥ 3)^[30], und bei analogen ESR-Untersuchungen wurden keine Hinweise auf H-Atome gefunden.

Alle diese Ergebnisse aus spektroskopischen und kinetischen Untersuchungen lassen auf eine konzertierte Insertion eines bei 307 nm photoangeregten Fe-Atoms in die H–H-Bindung von H₂ unter Bildung von nicht-linearem FeH₂ schließen. Die Beteiligung eines Komplexes Fe(H₂) mit molekularem Wasserstoff konnte ebensowenig nachgewiesen werden^[34] wie eine konkurrierende H-Abstraktion, sekundäre Photolysekanäle oder die Bildung höherer Eisenhydride FeH_x (x ≥ 3) (siehe Schema 2). Ähnliche, jedoch nicht völlig gleiche Effekte wurden auch im System Mn/H₂/Edelgas gefunden^[35].

8. Photoreduktive Eliminierung:

Die Matrix-Reaktion FeH₂ $\xrightarrow{h\nu}$ Fe + H₂

Dieser Abschnitt beschreibt kurz die 440-nm-Photoreaktivität des Insertionsprodukts FeH₂, das in hoher Ausbeute und Reinheit unter streng mononuclearen Bedingungen durch 307-nm-Anregung von Fe-Atomen in Anwesenheit von H₂ in Tieftemperatur-Matrices erzeugt wurde^[30].

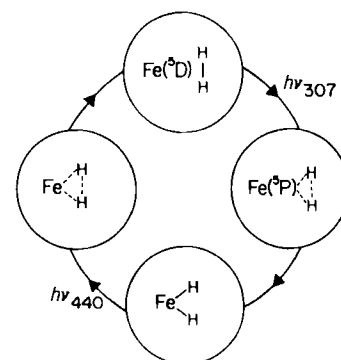
Die Elektronenspektren zeigen das Abklingen der FeH₂-Absorptionen mit zunehmender Dauer der Bestrahlung bei 440 nm (Abb. 12, 13). Besonders erwähnenswert ist die gleichzeitige Bildung von atomarem Eisen, die an der stetigen Zunahme der Fe-Resonanzen erkannt wird (Abb. 12 E). Während der Photodissoziation von FeH₂ werden keine für FeH, H oder FeH_x (x ≥ 3) charakteristischen IR- oder ESR-Banden beobachtet. Außerdem läuft der Abklingprozeß für FeH₂ und FeD₂ unter Bildung von Fe-Atomen nahezu quantitativ ab (Abb. 12 A, E), folgt einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung und zeigt keinen meßbaren kinetischen Isotopeneffekt.

Diese Beobachtungen sprechen für eine *konzertierte reduktive Eliminierung* von Fe-Atomen und H₂ aus bei 440 nm photoangeregtem FeH₂, die keine Aktivierungsenergie erfordert. Intermediate wie FeH, H, Fe(H₂) oder FeH_x (x ≥ 3) dürften bei dieser Reaktion höchstens eine untergeordnete Rolle spielen, da sie nicht nachgewiesen werden konnten. Auch hier zeigt das System Mn/H₂/Edelgas wieder ähnliche Effekte^[35].

Es ist daher zu vermuten, daß die Photoanregung von FeH₂ bei 440 nm zur Besetzung eines niedrig liegenden Elektronenzustands führt, der zwischen den Fe–H-Bindungen antibindenden und bezüglich der H–H-Bindung bindenden Charakter hat. Bei einer nicht-linearen Konfiguration stimmt dieser Zustand möglicherweise mit einem Dreizentren-Übergangszustand überein oder ist einem solchen zumindest recht ähnlich:

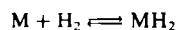


Ein derartiger Komplex könnte für die leichte und konzertierte reduktive Eliminierung von H₂ aus FeH₂ maßgeblich sein. Dieser Vorgang läuft vielleicht auf die gleiche Weise ab, wie er für die photoinduzierte reduktive Eliminierung von H₂ aus den Komplexen [(η⁵-C₅H₅)₂MoH₂], [IrClH₂(PPh₃)₃] und [IrH₃(PPh₃)₃] postuliert wird^[36].



Schema 2.

Die Photoinsertion von Fe-Atomen in eine H–H-Bindung ermöglichte die erste Synthese von FeH_2 und ist zugleich das erste Beispiel für eine „ligandenfreie“ reversible Reaktionsfolge



bestehend aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung (Schema 2) – einem der wichtigsten Schritte in der homogenen und heterogenen Katalyse unter Beteiligung von molekularem Wasserstoff.

9. SCF-X α -SW-MO-Berechnungen für nicht-lineares FeH_2 : Bedeutung für die photoreduktive Eliminierung

Um das Verständnis der „ligandenfreien“ photoreduktiven Eliminierung zu vertiefen, wurden die Elektronenstrukturen einiger Übergangsmetall-dihydride mit der SCF-X α -SW-Methode berechnet. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 14 das MO-Schema für FeH_2 (Winkel H-Fe-H 120° , geschätzt aufgrund der IR-Intensität) wiedergegeben.

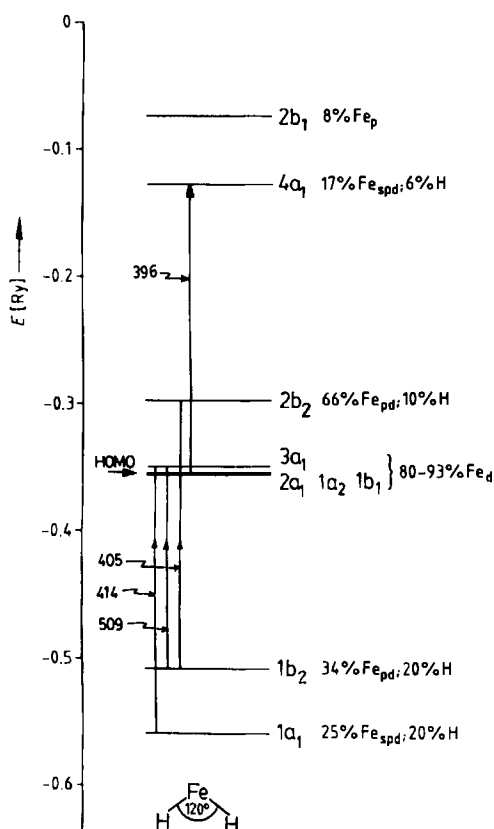


Abb. 14. SCF-X α -SW-MO-Schema für nicht-lineares FeH_2 im Grundzustand (C_{2v} -Symmetrie; $\alpha_{\text{Fe}} = 0.71151$, $\alpha_{\text{H}} = 0.77725$, $r_{\text{Fe-H}} = 1.77 \text{ \AA}$, H-Fe-H = 120°). Die berechneten partiellen Beiträge zu den MOs sind im Energieniveauschema ebenso enthalten wie die Anregungen im Bereich von 400–500 nm, die vermutlich für die beobachteten optischen Übergänge in dieser Region und die photoreduktive Eliminierung maßgeblich sind [26].

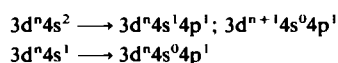
Es ist zu beachten, daß die Elektronenspektren von FeH_2 mindestens drei niederenergetische Absorptionen bei etwa 400, 419 und 441 nm zeigen und daß die Anregung im Bereich jeder dieser Absorptionen zur Bildung von Fe-

Atomen und H_2 führt. Die optischen Übergänge, die laut Berechnung in diesen Energiebereich fallen, sind in Abbildung 14 dargestellt. Demnach sind höchstens vier Übergänge möglich, und zwar bei 396, 405, 414 und 509 nm. Die beiden letzten Anregungen verlaufen über die Promotion von bindenden σ -Elektronen von FeH_2 in lokalisierte 3d-Orbitale von Fe und sollten bei der reduktiven Eliminierung von Fe und H_2 keine Rolle spielen. Die Anregung bei 396 nm führt zu einer Promotion von lokalisierten 3d-Elektronen von Fe in ein antibindendes σ^* -Orbital von FeH_2 . Sie könnte für die Fe/ H_2 -Eliminierung ausschlaggebend sein. Bei der Anregung bei 405 nm wird dagegen ein bindendes σ -Elektron von FeH_2 in ein antibindendes σ^* -Orbital befördert, und auch dieser Vorgang könnte die photoreduktive Eliminierung begünstigen. Möglicherweise ähneln einer oder mehrere dieser angeregten Zustände dem Dreizentren-Übergangszustand, der für die niedrige Aktivierungsenergie und die konzertierte reduktive Eliminierung von Fe und H_2 aus FeH_2 maßgeblich ist (siehe Abschnitt 8). Weitere Arbeiten zur Deutung dieser interessanten Ergebnisse sind noch im Gange.

10. Faktoren, die die Reaktivität von elektronisch angeregten Metallatomen in Tieftemperatur-Matrices beeinflussen

Welche Faktoren bestimmen nun das Reaktivitätsmuster von elektronisch angeregten Metallatomen der ersten Übergangsreihe, wenn diese mit ihren potentiellen Liganden in Tieftemperatur-Matrices vorliegen? Als erstes Beispiel werden wir – unter Berücksichtigung des experimentellen Kenntnisstands – die Photoinsertion mit Methan und molekularem Wasserstoff betrachten, bei der sich kovalente chemische Bindungen bilden.

Bisher handelte es sich bei den angeregten Metallatomen um folgende Typen:



CH_4 hatte dabei entweder eine $s^1 p^1$ - oder eine $s^0 p^1$ -Konfiguration.

Die einfach besetzten 4s- und 4p-Metallorbitale stehen für eine Bindung mit den bindenden σ - und den antibindenden σ^* -Molekülorbitalen von CH_4 zur Verfügung. Da das σ -Niveau von CH_4 vollständig besetzt ist, kann man erwarten, daß die Wechselwirkung $\text{M}^*(3d/4s) + \text{CH}_4(\sigma)$ zu einem Elektronendichtetransfer vom $1t_2$ -MO von CH_4 zu den 3d/4s-Atomorbitalen des angeregten Metallatoms führt. Das σ^* -Niveau von CH_4 ist jedoch unbesetzt; es könnte ein Ladungsdichtetransfer vom einfach besetzten 4p-AO des angeregten Metallatoms zum $2a_1$ -MO von CH_4 resultieren. Diese kombinierten Wechselwirkungen arbeiten synergetisch und führen insgesamt zu einer Schwächung der C–H-Bindung. Sicherlich spielt die Symmetrie-Übereinstimmung der Metallatom-Valenzorbitale im angeregten Zustand mit den Orbitalen $\sigma(1t_2)$ und $\sigma^*(2a_1)$ von CH_4 im Grundzustand eine wichtige Rolle für das Verständnis des Reaktivitätsmusters. Unter den Metallen der ersten Übergangsreihe reagieren photoangeregte^[2a, 21] Ti-, V-, Cr- und Ni-Atome bei tiefen Temperaturen nicht

mit CH_4 , während Mn-, Fe-, Co-, Cu- und Zn-Atome die Insertionsprodukte CH_3MH bilden^[2a,26]. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für die Reaktionen mit H_2 beobachtet^[26]. Diese Befunde können qualitativ verstanden werden, wenn man die relativen Energien der 3d-, 4s- und 4p-Atomorbitale der angeregten Metallatome und die der $1t_2$ - und $2a_1$ -Molekülorbitale von CH_4 im Grundzustand betrachtet. Abbildung 15 zeigt die nach der SCF-X α -Methode berechneten Energieniveaus innerhalb der ersten Übergangsreihe^[26]. Die Energieniveaus wurden für angeregte Zustände der Konfiguration $3d^n 4s^1 4p^1$ berechnet; nur für Cr, Ni und Cu wurde die $3d^{n+1} 4s^0 4p^1$ -Konfiguration zugrunde gelegt, die für diese Metalle zutrifft. Abbildung 15 zeigt deutlich, daß die für alle angeregten Metallatome nahezu konstanten Energiewerte der 4p-Niveaus sowie deren Nachbarschaft zum $2a_1$ -Energieniveau von CH_4 für relativ ähnliche $\text{M}^*(4p) \rightarrow \text{CH}_4(\sigma^*)$ -Wechselwirkungen aller Metalle der ersten Übergangsreihe sprechen. Betrachtet man jedoch den Energieunterschied zwischen $\text{M}^*(3d/4s)$ und $\text{CH}_4(1t_2)$, so unterscheiden sich die Metalle drastisch voneinander. Geht man von Sc zu Zn, so werden die 3d- und 4s-Orbitale immer stabiler und nähern sich dem $1t_2$ -Energieniveau von CH_4 . Dadurch wird die Wechselwirkung stärker, und vermutlich intensiviert sich der Ladungstransfer von CH_4 nach M^* .

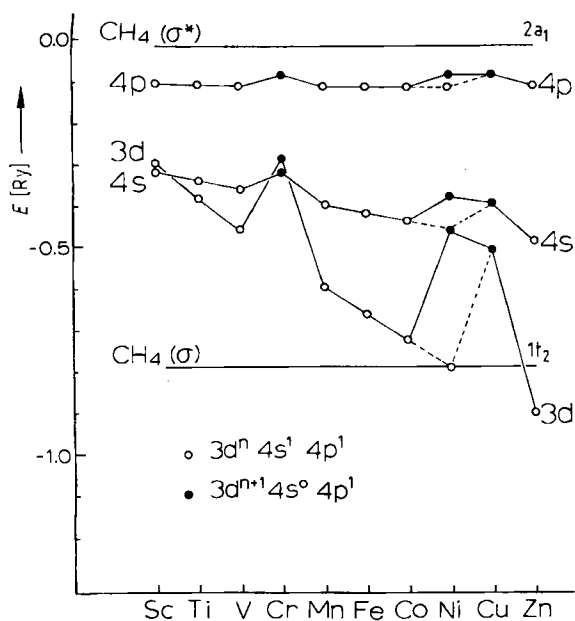


Abb. 15. Orbitalenergien von CH_4 im Grundzustand und von Metallen der ersten Übergangsreihe in niedrig liegenden angeregten Zuständen.

Cr und Cu haben im Grundzustand sowohl in der Gasphase als auch in der Matrix die Elektronenkonfiguration $3d^n+1 4s^1 4p^0$. Ni hat zwar in der Gasphase die Konfiguration $3d^8 4s^2 4p^0$, doch wandelt sich diese Konfiguration in der Edelgas-Matrix zu $3d^9 4s^1 4p^0$ um^[37]. Dies ist auch in CH_4 - und H_2 /Edelgas-Matrices der Fall. Dieser Befund hat wichtige Konsequenzen, wenn wir den angeregten $3d^8 4s^1 4p^1$ -Zustand von Ni (gepunktete Linie in Abb. 15) mit dem angeregten $3d^9 4s^0 4p^1$ -Zustand vergleichen (durchgezogene Linie in Abb. 15). Im ersten Fall würde man erwarten, daß die stärkere Annäherung der 3d- und 4s-Niveaus von Ni^* an das $1t_2$ -Niveau von CH_4 zur Bil-

dung von Reaktionsprodukten führt, so wie es bei Mn, Fe, Co, Cu und Zn beobachtet wird. Im zweiten Fall könnte eine – im Vergleich zum eben besprochenen angeregten Zustand und den angeregten Zuständen von Mn, Fe und Co – starke Destabilisierung der 3d- und 4s-Niveaus zu anomalem Verhalten von Ni führen. Damit könnte man auch erklären, daß bei der Photoanregung von Ni in CH_4 -Matrix keine Reaktionsprodukte entstehen^[38].

Diese Diskussion sollte nur als vorläufiger Versuch aufgefaßt werden, um die Reaktivitätsmuster von elektronisch angeregten Metallatomen der ersten Übergangsreihe mit CH_4 zu verstehen. Ähnliche Gedankengänge lassen sich auch auf die bisherigen Ergebnisse von Reaktionen mit H_2 übertragen^[26]. Sicherlich muß noch sehr viel Arbeit auf diesem interessanten Gebiet investiert werden, bevor alle Aspekte der Reaktionen ausgewählter photoangeregter Metallatome mit H_2 und CH_4 bei tiefen Temperaturen völlig zu verstehen sind.

11. Schlußbetrachtung und Ausblick

Wir haben anhand von experimentellen Ergebnissen die Typen von Photoprozessen dargelegt, die zwischen Metallatomen in angeregten Zuständen und Wasserstoff, Methan und Ethan in Tieftemperatur-Matrices ablaufen können. Auch das photochemische und thermische Verhalten der Intermediate wurde betrachtet, da sie häufig für die Korrelation der elektronisch angeregten Metallatome mit den Reaktionsprodukten von Bedeutung sind. Bis heute kennt man die photooxidative Addition, die Photoaggregation, die photoreduktive Eliminierung und die Photofragmentierung; die meisten dieser Reaktionen wurden bisher mit Metallen im elektronischen Grundzustand noch nicht beobachtet.

Im Falle von Methan und molekularem Wasserstoff hat diese Art der Photochemie zu neuartigen ligandenfreien Insertionsprodukten des Typs CH_3MH und MH_2 sowie zu Fragmenten wie CH_3M und MH geführt. Aufgrund ihrer einfachen Zusammensetzung sind diese Spezies für eingehende spektroskopische und photochemische Studien sowie Strukturuntersuchungen im Zusammenhang mit quantenchemischen Berechnungen hervorragend geeignet. Damit ergeben sich neue Möglichkeiten für die Konzeption von Modellen zum Studium der Chemisorption und Desorption von CH_4 und H_2 an Metalloberflächen sowie – bei Abwesenheit zusätzlicher Liganden – für die Sondierung der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung von CH_4 und H_2 im Verlauf homogenkatalytischer Prozesse.

In Zukunft dürften sich die Untersuchungen auf die photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften von Übergangsmetallatomen und kleinen Metallclustern in angeregten Zuständen sowie auf die Reaktionen von RM_nH und M_nH_2 ($n=1,2,3,\dots$) mit Liganden wie N_2 , CO und C_2H_4 konzentrieren. Ziel dieser Untersuchungen ist es, ligandenfreie Modelle für die reaktiven Intermediate der homogen- und heterogenkatalytischen Hydrierung und Alkylierung kleiner Moleküle bereitzustellen.

Wir danken dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada's Operating and Strategic Energy

Eingegangen am 11. März,
veränderte Fassung am 10. Juni 1986 [A 600]
Übersetzt von Dr. Annette Schier, Weinheim

- [1] G. A. Ozin, M. P. Andrews, L. F. Nazar, C. F. Francis, *Coord. Chem. Rev.* **48** (1983) 203; G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *Angew. Chem.* **95** (1983) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 674.
- [2] a) W. E. Billups, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7393; b) G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *ibid.* **103** (1981) 1574; c) G. A. Ozin, J. M. Parnis, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto in H. Grunewald (Hrsg.): *Chemistry for the Future*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 99–105.
- [3] G. Cario, J. Franck, *Z. Phys.* **11** (1922) 161.
- [4] a) J. G. Calvert, J. N. Pitts: *Photochemistry*, Wiley, New York 1966, Kap. 2; b) A. B. Callear, J. C. McGurk, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69** (1973) 97; c) W. H. Breckenridge, A. M. Renlund, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1474, 1484; **83** (1979) 303.
- [5] W. H. Breckenridge in A. Fontijn, M. A. A. Clyne (Hrsg.): *Reactions of Small Transient Species*, Academic Press, London 1983, zit. Lit.
- [6] a) H. Huber, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 155; b) G. A. Ozin, *Symp. Faraday Soc.* **14** (1980) 7; c) G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *ACS Symp. Ser.* **211** (1983) 303, zit. Lit.
- [7] M. Moskovits, G. A. Ozin (Hrsg.): *Cryochemistry*, Wiley, New York 1976, zit. Lit.
- [8] G. A. Ozin, E. P. Kundig, D. F. McIntosh, M. Moskovits, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7234.
- [9] G. A. Ozin, H. Huber, E. P. Kundig, M. Moskovits, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 332.
- [10] G. A. Ozin, A. J. L. Hanlan, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2848, 2857.
- [11] G. A. Ozin, H. Huber, D. F. McIntosh, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 3070.
- [12] G. A. Ozin, W. Klotzbucher, H. Kolari, J. G. Norman, Jr., *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2871.
- [13] G. A. Ozin, W. Klotzbucher, S. A. Mitchell, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 3063; G. A. Ozin, H. Huber, P. McKenzie, S. A. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1548.
- [14] R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **85** (1985) 77.
- [15] R. J. Donovan, *Prog. React. Kinet.* **10** (1979) 253.
- [16] N. Adams, W. H. Breckenridge, J. Simons, *Chem. Phys.* **56** (1981) 327.
- [17] R. Blickensderfer, K. Jordon, N. Adams, W. H. Breckenridge, *J. Phys. Chem.* **86** (1983) 1930.
- [18] J. M. Parnis, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8169.
- [19] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *Angew. Chem.* **94** (1982) 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 211; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 369.
- [20] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 473.
- [21] G. A. Ozin, H. X. Huber, J. Garcia-Prieto, unveröffentlicht.
- [22] K. J. Lushington, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 3843; F. D. Medina, *Chem. Phys. Lett.* **85** (1982) 91; W. Press, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2597, zit. Lit.
- [23] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Farrell, G. A. Kenney-Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7702.
- [24] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, unveröffentlicht.
- [25] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7351.
- [26] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, D. F. McIntosh, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 111.
- [27] a) G. A. Ozin, J. Garcia-Prieto, S. A. Mitchell, *Angew. Chem.* **94** (1982) 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 380; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 785; b) G. A. Ozin, C. Gracie, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 643.
- [28] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 5682, zit. Lit.
- [29] C. Moore, *Natl. Bur. Stand. (US) Circ.* **1949**, No. 467.
- [30] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 645.
- [31] K. Kitura, S. Obara, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2891; A. Sevin, *Nouv. J. Chim.* **5** (1981) 233; J. O. Noell, P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4578; J. Low, W. A. Goddard, III, *ibid.* **106** (1984) 8321.
- [32] P. B. Chock, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3511.
- [33] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. H. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 451.
- [34] G. J. Kubas, R. R. Ryan, P. J. Vergamini, H. Wasserman, *ACS Meeting Seattle 1983*, Paper 229 (Neutronenbeugungsanalyse von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{t}\text{Bu})_3)_2(\eta^2\text{-H}_2)]$).
- [35] G. A. Ozin, J. G. McCaffrey, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 807.
- [36] G. L. Geoffroy, R. J. Pierantozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8054; G. L. Geoffroy, M. G. Bradley, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 2410.
- [37] B. Breithaupt, J. E. Hulse, D. M. Kolb, H. H. Rothermund, W. Schroeder, W. Schrittenlacher, *Chem. Phys. Lett.* **95** (1983) 513.
- [38] Interessanterweise wurde diese Matrix-Reaktion zuerst von G. A. Ozin, H. Huber, W. Troglar, D. Tyler und H. B. Gray am Californian Institute of Technology (Caltech) im Januar 1977 versucht.