

- [6] H. Auweter, D. Horn, *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *105*, 399–409.
- [7] H. Wiese, D. Horn, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6429–6443.
- [8] H. Wiese, D. Horn, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1589–1597.
- [9] K. A. Vaynberg, N. J. Wagner, R. Sharma, P. Martic, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *205*, 131–140.
- [10] K. Gaier, A. Angerhofer, H. C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 103–109.
- [11] „Spectroscopy“: G. Britton in *Carotenoids, Vol. 1 B* (Hrsg.: G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander), Birkhäuser, Basel, **1995**, S. 13–62.
- [12] J. Foresman, M. Head-Gordon, J. Pople, M. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135–149.
- [13] M. C. Zerner, ZINDO program, QTP, University of Florida, Gainesville, FL; siehe auch: M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 589–599.
- [14] Die DFT-Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Paket des quantenchemischen Instituts der Technischen Universität Karlsruhe durchgeführt (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.); dabei verwendeten wir das gradientenkorrigierte B-P86-Dichtefunktional (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8825) und einen SV(P)-Basissatz (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835).
- [15] C. Sterling, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 1224–1228.
- [16] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [17] L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, **1969**, S. 423–424.

Struktur der Partikel können durch die Wachstumsbedingungen wie Abscheidungsgeschwindigkeit und Oberflächentemperatur kontrolliert werden.<sup>[6]</sup> Es ist somit von großem Interesse, ob Oberflächen(photo)reaktionen durch Manipulation der elektronischen und geometrischen Struktur der Metallpartikel kontrolliert werden können.

Aufgrund der ökonomischen und ökologischen Wichtigkeit der effizienteren Nutzung von Erdgas wurde die thermische Aktivierung der C-H-Bindungen von Methan intensiv untersucht. Insbesondere die Umsetzung zu Methanol und anderen Kohlenwasserstoffen ist von großem Interesse.<sup>[7]</sup> Bezuglich der photochemischen Aktivierung wurde kürzlich entdeckt, daß auf Pt(111)- und Pd(111)-Einkristalloberflächen adsorbiertes Methan mit 193-nm-ArF-Excimer-Laserlicht (6.4 eV) dissoziiert werden kann,<sup>[8–10]</sup> obwohl Methan in der Gasphase nur Licht kürzerer Wellenlängen als 145 nm (8.55 eV) absorbiert.<sup>[11]</sup> Diese starke Verschiebung von mehr als 2.1 eV ist überraschend, wenn man berücksichtigt, daß die Energie der Bindung an die Oberfläche nur 230–250 meV beträgt. Bisherigen Experimenten zufolge spielen die elektronischen Zustände der Metalloberfläche eine wichtige Rolle bei der Anregung von Methan.<sup>[9, 12]</sup> Es unterscheiden sich Photoreaktionseffizienz und photoinduzierte Dynamik bei Pd(111) und Pt(111) als Ergebnis der Unterschiede in der elektronischen Oberflächenstruktur.<sup>[10]</sup>

Kann Methan auch auf Übergangsmetallclustern photodissoziiert werden? Wie hängt dann die Photochemie von der Clustergröße ab? Dies sind Fragen, mit denen wir uns im folgenden beschäftigen wollen. Wir benutzten für die Untersuchungen einen gut charakterisierten Modellkatalysator aus Pd-Clustern verschiedener Größe, die auf einem epitaktisch gewachsenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film auf NiAl(110) deponiert waren.<sup>[13–15]</sup> Es konnte gezeigt werden, daß die Adsorptionszustände und die Photoreaktionen (bei  $\lambda = 193$  nm) von Methan stark von der Clustergröße abhängen.

Die Experimente wurden in einer Edelstahl-Ultrahochvakuum(UHV)-Kammer durchgeführt, die mit SPA-LEED-(Spot Profile Analysis-Low Energy Electron Diffraction), AES- (Auger-Elektronen-Spektroskopie), XPS- (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie), XAES- (Röntgen-Auger-Elektronen-Spektroskopie) und TPD-Detektoren (temperaturprogrammierte Desorption) ausgestattet war. Der Basisdruck während der Experimente war kleiner  $5 \times 10^{-11}$  mbar.<sup>[16]</sup> Die NiAl(110)-terminierte Einkristalloberfläche wurde mit konventionellen Methoden gereinigt. Ein epitaktischer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film von 5 Å Dicke wurde durch Oxidation des NiAl-Kristalls in  $6 \times 10^{-6}$  mbar Sauerstoffatmosphäre bei 500 K und Ausheilen bei 1100 K erhalten. Für die Experimente wurde die Probe mit flüssigem Helium auf 40 K gekühlt. Die Laserbestrahlung wurde mit einem Breitband-Excimer-Laser ( $\lambda = 193$  nm) mit einer Energiedichte von  $2.5 \text{ mJ cm}^{-2}$  pro Puls bei einer Wiederholrate von 4 Hz durchgeführt.

Pd-Atome wurden in einem kommerziellen Ofen durch Elektronenbeschuß von einem Pd-Draht verdampft. Sie wurden bei Raumtemperatur (300 K) auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film abgeschieden und wuchsen dort als dreidimensionale Cluster auf, die vorwiegend (111)-Terrassen bilden.<sup>[15]</sup> Die Cluster, die in dieser Studie untersucht wurden, hatten mittlere Durch-

## Photochemie von Methan auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modellkatalysatoren: Kontrolle der Photochemie auf Übergangsmetalloberflächen\*\*

Kazuo Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto,  
Margarethe Kampling, Katharina Al-Shamery und  
Hans-Joachim Freund\*

Professor Manfred Baerns zum 65. Geburtstag gewidmet

Nanostrukturierte Übergangsmetallpartikel spielen eine wichtige Rolle unter den katalytisch aktiven Substanzen und haben viele einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften. Diese hängen von der Größe und der Struktur der Partikel ab.<sup>[1–3]</sup> Beispielsweise ändern sich die elektronische Struktur von Pd-Partikeln und die Wechselwirkung mit Adsorbaten wie CO drastisch mit der Teilchengröße.<sup>[4, 5]</sup> Die Teilchengröße und damit die geometrische und elektronische

[\*] Prof. Dr. H.-J. Freund, Dip.-Phys. M. Kampling,  
Prof. Dr. K. Al-Shamery  
Fritz-Haber Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, D-14195 Berlin  
Fax: (+49) 30-8413-4101  
E-mail: freund@fhi-berlin.mpg.de

Dr. K. Watanabe, Prof. Dr. Y. Matsumoto  
Institute for Molecular Science, Okazaki, 444-8585 (Japan)  
und  
The Graduate University for Advanced Studies, Hayama, Kanagawa,  
240-0193 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen NEDO International Joint Research Grant on Photon and Electron Controlled Surface Processes unterstützt.

messer von  $37 \pm 16 \text{ \AA}$  (abgeschiedene Pd-Schicht von  $1.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$  nach Schwingquarzaugenmessung),  $49 \pm 10 \text{ \AA}$  (Pd-Schicht von  $2.1 \pm 0.4 \text{ \AA}$ ),  $65 \pm 10 \text{ \AA}$  (Pd-Schicht von  $3.5 \pm 0.7 \text{ \AA}$ ) und  $73 \pm 10 \text{ \AA}$  (Pd-Schicht von  $7 \pm 1.4 \text{ \AA}$ ), wie durch SPA-LEED-Messungen bestimmt wurde.

Abbildung 1 zeigt die TPD-Spektren für deuteriertes Methan ( $m/z$  20,  $\text{CD}_4$ ) von Pd-Clustern belegt mit  $0.5 \text{ L}$ <sup>[17]</sup>  $\text{CD}_4$  bei  $40 \text{ K}$ . Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die mittlere Dicke der abgeschiedenen Pd-Schicht. Die Tempe-

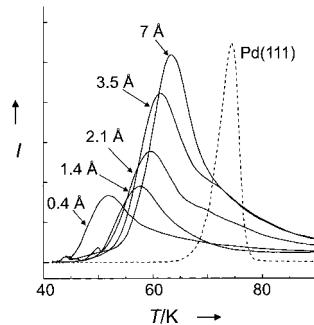


Abbildung 1. Serie von  $\text{CD}_4$ -TPD-Spektren ( $m/z$  20; durchgezogene Linien) von Pd-Clustern unterschiedlicher Größe auf einem dünnen, epitaktisch gewachsenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film auf NiAl(110). Die Probe wurde mit  $0.5 \text{ L}$   $\text{CD}_4$  bei  $40 \text{ K}$  belegt. Die Desorptionsmaxima sind bedingt durch molekulare Desorption,  $\text{CD}_4(\text{ads}) \rightarrow \text{CD}_4(\text{g})$ . Die Zahlen bezeichnen die mittlere Pd-Schichtdicke als Maß für die Clustergröße (siehe Text). Die gestrichelte Linie entspricht einem TPD-Spektrum einer Pd(111)-Einkristalloberfläche nach Belegung mit  $0.6 \text{ L}$   $\text{CD}_4$  in einer anderen Skala. Es wurden unterschiedliche Aufheizgeschwindigkeiten verwendet:  $0.5 \text{ K s}^{-1}$  für die Cluster und  $0.4 \text{ K s}^{-1}$  für den Pd(111)-Einkristall.

ratur, bei der das Maximum der Desorptionsgeschwindigkeit liegt, steigt mit der Clustergröße an (von  $52 \text{ K}$  für eine  $0.4\text{-\AA}$ -Pd-Schicht auf  $64 \text{ K}$  für eine  $7\text{-\AA}$ -Pd-Schicht), d. h., daß die Wechselwirkung von Methan mit den großen Clustern stärker ist. Die gestrichelte Linie entspricht dem TPD-Spektrum einer Pd(111)-Einkristalloberfläche, die mit  $0.6 \text{ L}$   $\text{CD}_4$  belegt ist.<sup>[18]</sup> Die Halbwertsbreiten der Banden in den Desorptionsspektren der Pd-Cluster sind größer als die der Bande der Pd(111)-Einkristalloberfläche. Außerdem haben die Banden lange Ausläufer zu hohen Temperaturen. Dies kommt wahrscheinlich von der Clustergrößenverteilung und der Inhomogenität der Clusteroberflächen im Vergleich zur wohlgeordneten Pd(111)-Einkristalloberfläche. Es wurde allerdings wie auf dem Einkristall keine dissoziative, sondern nur molekulare Adsorption beobachtet.

Atome und Moleküle mit einer geschlossenen Schale wie Edelgase und Methan adsorbieren aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkung, die durch eine dynamische Antwort der Metallelektronen auf Ladungsdichte-Fluktuationen im Adsorbat hervorgerufen wird, sehr schwach auf Metalloberflächen. Es ist bereits gezeigt worden, daß sich die Elektronendichte an der Fermi-Kante, welche für die Wechselwirkung hauptsächlich relevant ist, in dem hier untersuchten Größenbereich stark mit der Clustergröße ändert.<sup>[4]</sup> Der Anstieg der Temperatur, bei der das Maximum der Desorptionsgeschwindigkeit auftritt, kann somit leicht verstanden werden, da die großen Cluster mehr Elektronen für die dynamische Wechselwirkung bereithalten.

Abbildung 2 zeigt die TPD-Spektren von  $\text{CD}_3\text{H}$  ( $m/z$  19) nach 193-nm-ArF-Laserbestrahlung ( $1.5 \times 10^{19}$  Photonen pro  $\text{cm}^2$ ) der  $\text{CD}_4$ -bedeckten Clusterpräparate.<sup>[19]</sup> Bei den  $2.1\text{-},$

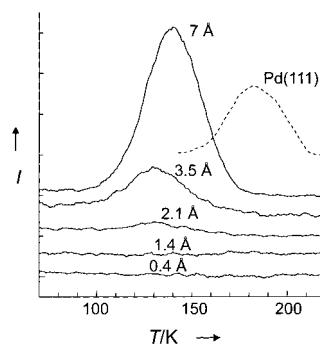


Abbildung 2. Serie von  $\text{CD}_3\text{H}$ -TPD-Spektren ( $m/z$  19; durchgezogene Linien) von mit  $0.5 \text{ L}$   $\text{CD}_4$  belegten Pd-Clustern unterschiedlicher Größe nach Laserbestrahlung mit  $1.5 \times 10^{19}$  Photonen pro  $\text{cm}^2$  bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$ . Die Desorptionsmaxima stammen von der rekombinativen Desorption von  $\text{CD}_3(\text{ads}) + \text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{CD}_3\text{H}(\text{g})$ . Die Zahlen bezeichnen die mittlere Pd-Schichtdicke als Maß für die Clustergröße (siehe Text). Die gestrichelte Linie entspricht einem TPD-Spektrum einer Pd(111)-Einkristalloberfläche nach Belegung mit  $1.1 \text{ L}$   $\text{CD}_4$  in einer anderen Skala. Es wurden unterschiedliche Aufheizgeschwindigkeiten verwendet:  $0.5 \text{ K s}^{-1}$  für die Cluster und  $0.9 \text{ K s}^{-1}$  für den Pd(111)-Einkristall.

$3.5\text{-}$  und  $7\text{-\AA}$ -Pd-Präparaten ist ein zweites Desorptionsmaximum bei  $140 \text{ K}$  zu erkennen, das ohne Bestrahlung nicht vorhanden ist. Dieses Maximum kann man einer rekombinativen Desorption von Methyl ( $\text{CD}_3$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}$ ) zuordnen,<sup>[20]</sup> d. h., daß Methan auf den Clustern mit Licht der Wellenlänge  $193 \text{ nm}$  photodissoziiert werden kann. Der Wasserstoff auf der Oberfläche stammt aus dem Restgas in der Kammer; da das Pd sehr gut Wasserstoff bindet, ist trotz des geringen Restgasdruckes viel Wasserstoff auf den Clustern vorhanden. Keine anderen Reaktionsprodukte außer denen der rekombinativen Desorption von  $\text{CD}_3 + \text{H/D}$  und  $\text{H/D} + \text{H/D}$  wurden in den TPD-Spektren nach Bestrahlung beobachtet.

In Abbildung 3a ist der relative Anteil  $\beta$  an rekombinativ desorbierendem  $\text{CD}_3\text{H}$  ( $\beta = B/A_0$ ,  $B$  = integrierte Fläche unter der  $\text{CD}_3\text{H}$ -Desorptionskurve nach der Bestrahlung,  $A_0$  = integrierte Fläche unter der  $\text{CD}_4$ -Desorptionskurve vor der Bestrahlung) als Funktion der mittleren Pd-Schichtdicke  $c$  aufgetragen. Diese Darstellung zeigt, daß die Photodissoziation nur auftritt, wenn die Clustergröße einen bestimmten Grenzwert überschreitet (mittlerer Clusterdurchmesser zwischen  $37$  und  $49 \text{ \AA}$ ). Jenseits dieses Grenzwertes steigt der relative Anteil an photodissoziertem Methan mit der Clustergröße.

Die Methanbedeckung wird nicht nur durch Photodissoziation, sondern auch durch Photodesorption verringert. Abbildung 3b zeigt eine Auftragung der relativen Abnahme der  $\text{CD}_4$ -Bedeckung  $\alpha$  ( $\alpha = 1 - A/A_0$ ,  $A_0$  = integrierte Fläche unter der  $\text{CD}_4$ -Desorptionskurve vor der Bestrahlung,  $A$  = integrierte Fläche unter der  $\text{CD}_4$ -Desorptionskurve nach der Bestrahlung mit  $1.5 \times 10^{19}$  Photonen pro  $\text{cm}^2$ ) als Funktion der mittleren Pd-Schichtdicke.<sup>[21]</sup> Die relative Abnahme der  $\text{CD}_4$ -Bedeckung steigt bei kleiner werdender Clustergröße an. Die geringe Abnahme bei den großen Clustern ( $\geq 40 \text{ \AA}$ ) läßt auf

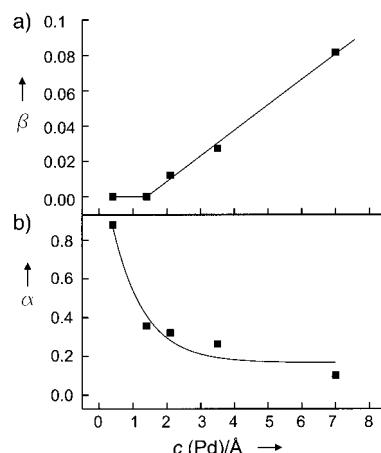


Abbildung 3. a) Darstellung des relativen Anteils  $\beta$  der CD<sub>3</sub>H-Desorption ( $\beta = B/A_0$ ,  $B$  = integrierte Fläche unter der CD<sub>3</sub>H-Desorptionskurve nach der Laserbestrahlung,  $A_0$  = integrierte Fläche unter der CD<sub>4</sub>-Desorptionskurve vor der Bestrahlung) als Funktion der mittleren Pd-Schichtdicke  $c$ ; b) Darstellung der relativen Abnahme der CD<sub>4</sub>-Bedeckung  $\alpha$  ( $\alpha = 1 - A/A_0$ ,  $A_0$  = integrierte Fläche unter der CD<sub>4</sub>-Desorptionskurve vor der Bestrahlung,  $A$  = integrierte Fläche unter der CD<sub>4</sub>-Desorptionskurve nach der Bestrahlung mit  $1.5 \times 10^{19}$  Photonen pro cm<sup>2</sup> bei 193 nm) als Funktion der mittleren Pd-Schichtdicke  $c$ . Mittlere Pd-Schichtdicken von 1.4, 2.1, 3.5 und 7 Å entsprechen mittleren Clustergrößen von 37, 49, 65 bzw. 73 Å (SPA-LEED-Messungen).

einen starken Vergiftungseffekt durch Methyldadsorbate schließen, die die Photoanregung löschen, wie bereits in Einkristallexperimenten festgestellt wurde.<sup>[22]</sup> Die Abnahme bei den kleinen Clustern ist hauptsächlich durch Photodesorption verursacht, da keine Photodissociation beobachtet werden konnte. Bei sehr kleinen Clustergrößen kann – angesichts der geringen Temperatur, bei der das Desorptionsmaximum liegt – thermisch induzierte Desorption eine Rolle spielen.

Warum kann Methan nach Adsorption auf den Pd-Clustern und auf der Pd(111)-Einkristalloberfläche mit 193-nm-Photonen angeregt werden, obwohl dies in der Gasphase nicht möglich ist? Anders als bei vielen Beispielen der Oberflächenphotochemie an Metalloberflächen konnte durch Messung des polarisationsabhängigen Wirkungsquerschnitts gezeigt werden, daß Methan auf Pt(111)- und Pd(111)-Oberflächen durch eine direkte elektronische Anregung innerhalb des Adsorbat-Substrat-Komplexes aktiviert wird.<sup>[10]</sup> Da die Stärke der Wechselwirkung von Methan mit den Pd-Clustern ähnlich ist wie die mit der Pd(111)-Einkristalloberfläche, kann man den gleichen Anregungsmechanismus für das Methan/Pd-Cluster-System annehmen.

Der angeregte Zustand des Methan/Pd-Cluster-Systems ist wahrscheinlich ein Ladungs-Transfer-Zustand CH<sub>4</sub><sup>δ+</sup> – M<sup>δ-</sup> (M = Metall,  $0 < \delta < 1$ ), in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ab-initio-Rechnungen für CH<sub>4</sub>/Pt <sub>$n$</sub> <sup>[23]</sup> und CH<sub>4</sub>/Pd <sub>$n$</sub> -Cluster<sup>[24]</sup> ( $n = 1$  – 10). Akinaga et al.<sup>[23, 24]</sup> berechneten die angeregten Zustände der Clusterniveaus für optimierte Grundzustandskonfigurationen. Der verantwortliche angeregte Zustand für die Dissoziation zu CH<sub>3</sub> + H wird durch eine Mischung des antibindenden Rydberg-Zustandes von Methan (10 eV oberhalb des HOMO von Methan in der Gasphase) mit unbesetzten elektronischen Zuständen des Metalls gebildet. Die Anregungsenergie für die Photodissociation wird mit zunehmender Zahl der Metallatome pro Cluster bis auf 10 auf ca. 7 eV verringert. Die Anregungsenergie hängt stark von der Clustergröße ab, da die Delokalisierung der Elektronen im Metall eine wichtige Rolle für die Stabilisierung des Ladungs-Transfer-Zustandes spielt.<sup>[23]</sup>

Ein anderer Weg, den Anregungsmechanismus zu verstehen, wurde kürzlich durch Slab-LDA-Rechnungen (Rechnungen mit periodischen Randbedingungen in der Lokale-Dichte-Näherung (LDA)) für das System CH<sub>4</sub>/Pd(111) aufgezeigt. Die Gleichgewichtshöhe  $z$  zwischen der Pd-Oberflächenebene und dem C-Kern wurde zu 3 Å berechnet.<sup>[25]</sup> Wenn ein kompletter Ladungstransfer zum Substrat im angeregten Zustand von Methan angenommen wird, wird der angeregte Zustand durch die Bildladungskräfte um 1.9 eV stabilisiert.<sup>[26]</sup> Das Ionisationspotential des physisorbierten Methans sollte dann um 1.9 eV zuzüglich der Austrittsarbeit von Pd(111) herabgesetzt sein. Nimmt man eine Austrittsarbeit von 5.6 eV<sup>[27]</sup> und ein Gasphasenionisationspotential von 12.6 eV<sup>[28]</sup> an, erhält man eine Anregungsenergie für den kompletten Ladungstransfer von 5.1 eV, der mit einem 6.4-eV-Photon durchaus erreicht werden könnte. Innerhalb dieses Modells kann die höhere Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation von Methan auf den größeren Clustern mit einem größeren Bildladungspotential aufgrund der stärkeren Wechselwirkung mit Methan erklärt werden.

Die Adsorptionszustände, die Photodissociation und die Photodesorption von Methan bei  $\lambda = 193$  nm auf Pd-Clustern unterschiedlicher Größe auf dünnen epitaktischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Filmen weisen eine starke Größenabhängigkeit und große Unterschiede zu den Verhältnissen auf einer Pd(111)-Einkristallfläche auf. Diese Ergebnisse zeigen, daß Metallcluster unterschiedlicher Größe und Form einen einzigartigen Weg bieten, um photochemische und thermische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen auf Metalloberflächen zu kontrollieren.

Eingegangen am 27. Januar,  
veränderte Fassung am 12. April 1999 [Z 12965]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2192 – 2194

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung • Heterogene Katalyse • Methan • Oberflächen • Palladium • Photochemie

- [1] H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 452 – 475.
- [2] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 1 – 111.
- [3] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231 – 326.
- [4] A. Sandell, J. Libuda, P. Brühwiler, S. Andersson, A. J. Maxwell, M. Bäumer, N. Mårtensson, H.-J. Freund, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, *14*, 1546 – 1551.
- [5] K. Wolter, O. Seiferth, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **1998**, *399*, 190 – 198.
- [6] M. Bäumer, J. Libuda, A. Sandell, H.-J. Freund, G. Graw, T. Bertrams, H. Neddermeyer, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1381 – 1386.
- [7] H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 235 – 244.
- [8] Y. A. Gruzdkov, K. Watanabe, K. Sawabe, Y. Matsumoto, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 243 – 247.
- [9] Y. Matsumoto, Y. A. Gruzdkov, K. Watanabe, K. Sawabe, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4775 – 4778.
- [10] K. Watanabe, Y. Matsumoto, *Surf. Sci.* **1997**, *390*, 250 – 255.
- [11] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 3, Van Nostrand Reinhold, New York, **1966**, S. 527.

- [12] K. Watanabe, K. Sawabe, Y. Matsumoto, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 1751–1754.
- [13] R. M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1991**, *259*, 235–252.
- [14] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, T. Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, *Surf. Sci.* **1994**, *318*, 61–73.
- [15] M. Bäumer, J. Libuda, H.-J. Freund in *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films* (Hrsg.: R. M. Lambert, G. Pacchioni), Kluwer, Dordrecht, **1997**, S. 61.
- [16] M. Menges, B. Baumeister, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, C. Fischer, P. Andresen, *Surf. Sci.* **1994**, *316*, 103–111.
- [17] 1 Langmuir (Symbol L) entspricht  $1 \times 10^{-6}$  s Torr =  $1.33 \times 10^{-6}$  s mbar.
- [18] Bei dieser Bedeckung wird eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -LEED-Überstruktur von  $\text{CD}_4$  auf  $\text{Pd}(111)$  beobachtet.<sup>[10]</sup>
- [19] Die typische Bestrahlungsbedingung war  $2.5 \text{ mJ cm}^{-2}$  pro Puls bei 4 Hz Wiederholrate und Einfall der Strahlung normal zur Oberfläche.
- [20] Die Messung wurde bei  $m/z$  19 ( $\text{CD}_3\text{H}$ ) statt bei  $m/z$  20 ( $\text{CD}_4$ ) durchgeführt, um die Desorption von anderen Teilen als der Probenoberfläche zu vermeiden. Wegen der hohen Wasserstoffabsorption von Palladium adsorbiert restliches  $\text{H}_2$  aus der UHV-Kammer dissoziativ auf den Pd-Clustern und bildet sogar bei Drücken unterhalb  $10^{-10}$  mbar Wasserstoffsorbate während des Experiments. Dies ermöglicht die hintergrundfreie Messung der rekombinativen Desorption von  $\text{CD}_3(\text{ads}) + \text{H}(\text{ads}) \rightarrow \text{CD}_3\text{H}(\text{g})$ .
- [21] Diese Abbildung zeigt das Verhältnis zwischen umgesetztem und nichtumgesetztem Methan nach Sättigung der Reaktion.
- [22] J. Yoshinobu, H. Ogasawara, M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2176–2179.
- [23] Y. Akinaga, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 415–424.
- [24] Y. Akinaga, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 11010–11017.
- [25] D. R. Jennison, persönliche Mitteilung.
- [26] D. R. Jennison, E. B. Stechel, A. R. Burns, Y. S. Li, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1995**, *101*, 22–30.
- [27] „Work function of Pd“: *Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL, **1997–1998**.
- [28] Der Bindungsenergie des HOMO von  $\text{CH}_4$  auf  $\text{Pt}(111)$  zufolge wird die Ionisierungsenergie nicht wesentlich durch die Adsorption beeinflusst (D. J. Alberas-Sloan, J. M. White, *Surf. Sci.* **1997**, *365*, 212–228).

## Synthese, Charakterisierung und Kristallstruktur von Cyclotrisilien: ein dreigliedriger Ring mit einer Si-Si-Doppelbindung\*\*

Masaaki Ichinohe, Tadahiro Matsuno und Akira Sekiguchi\*

Seit der Synthese von  $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$  ( $\text{Mes} = 2,4,6$ -Trimethylphenyl)<sup>[2]</sup> und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Ad}$  ( $\text{Ad} = 1$ -Adamantyl)<sup>[3]</sup> wurden mehrere Silcium- und Germaniumverbindungen mit Doppelbindungen synthetisiert.<sup>[1]</sup> Seitdem hat

[\*] Prof. Dr. A. Sekiguchi  
Department of Chemistry  
University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki 305-8571 (Japan)  
Fax: (+81) 298-53-4314  
E-mail: sekiguchi@staff.chem.tsukuba.ac.jp

Dr. M. Ichinohe, Dipl.-Chem. T. Matsuno  
Department of Chemistry, University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki 305-8571 (Japan)

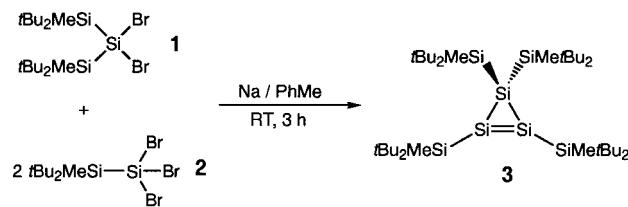
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Nr. 09239101, 10146208, 10304051) und von der TARA-Stiftung (Tsukuba Advanced Research Alliance) unterstützt.

sich die Zahl ungesättigter Verbindungen mit Elementen der Gruppe 14 explosionsartig erhöht.<sup>[1]</sup> 1996 wurden erstmals Verbindungen mit endocyclischen Si-Si-Doppelbindungen von Kira et al. beschrieben,<sup>[4]</sup> und zwei Jahre später berichteten Wiberg et al. über die Reaktion von Tetrakis(*tri-tert*-butylsilyl)tetrasilatetrahedran mit Iod.<sup>[5]</sup>

Wir beschrieben 1995 die erste erfolgreiche Synthese von Cyclotrigermenderivaten, die ein ungesättigtes, dreigliedriges Ringgerüst aufweisen und kristallstrukturanalytisch charakterisiert wurden.<sup>[6]</sup> Ebenfalls konnten wir zeigen, daß Cyclotrigermeniumionen zugänglich sind: Wir synthetisierten freie Germylkationen mit  $2\pi$ -Elektronensystemen durch Oxidation von Cyclotrigermen mit Trityltetraarylboraten (Trityl = Triphenylmethyl).<sup>[7]</sup> Cyclotrisilen ( $\text{R}_4\text{Si}_3$ ), ein dem Cyclopropen ( $\text{R}_4\text{C}_3$ ) und dem Cyclotrigermen ( $\text{R}_4\text{Ge}_3$ ) analoges Molekül, ist sehr interessant, da es einen dreigliedrigen, ungesättigten Ring enthält. Eine kürzlich von Kira et al. veröffentlichte Arbeit, in der die Synthese von Cyclotrisilen beschrieben wird, veranlaßte uns, unsere eigenen Ergebnisse über Cyclotrisilen zu publizieren.<sup>[8]</sup> Wir berichten hier über die erfolgreiche Synthese symmetrisch substituierter Cyclotrisilene sowie die erste röntgenstrukturanalytisch bestimmte Kristallstruktur eines Cyclotrisilenderivats.

Zur Synthese gespannter Moleküle wie Cyclotrigermen und Cyclotrisilen ist die Wahl einer geeigneten Schutzgruppe unabdingbar. Die Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen können zumeist durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Substituenten stabilisiert werden. Den Ergebnissen von Rechnungen zufolge, mit denen die elektronischen Einflüsse von Substituenten untersucht wurden, verringern elektropositive Substituenten wie Silylgruppen die Ringspannung in dreigliedrigen Ringen aus Elementen der Gruppe 14 beträchtlich.<sup>[9]</sup> Wir haben daher die *t*Bu<sub>2</sub>MeSi-Gruppe zum Schutz des Cyclotrisilengerüsts verwendet.

Die Reaktion von 2,2-Dibrom-1,1,3,3-tetra(*tert*-butyl)-1,3-dimethyltrisilan **1** (1 Äquiv.) und 2,2,2-Tribrom-1,1-di(*tert*-butyl)-1-methyldisilan **2** (2 Äquiv.) mit Natrium in Toluol führte sofort zu einer dunkelroten Lösung, die Tetrakis(*di-tert*-butylmethylsilyl)cyclotrisilen **3** enthielt (Schema 1). Der



Schema 1. Synthese von **3**.

Mechanismus der Bildung von **3** ist unbekannt, allerdings ist die *t*Bu<sub>2</sub>MeSi-Gruppe für die Bildung des Cyclotrisilengerüsts essentiell. Nur bei einer kurzen Reaktionszeit kann **3** isoliert werden; längere Reaktionszeiten könnten zu weitergehender Reduktion führen. Reines **3** wurde in Form rotorangefarbener Kristalle durch Umkristallisieren aus Hexan erhalten. Die Verbindung **3** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich, und sie wird sofort farblos, wenn sie der Luft ausgesetzt wird. Allerdings ist **3** thermisch stabil und schmilzt bei 207 °C ohne