

- [2] P. Schissel, J. Chem. Phys. 26, 1276 (1957).
- [3] M. Ackerman, F. E. Stafford u. J. Drowart, J. Chem. Phys. 33, 1784 (1960).
- [4] D. N. Travis u. R. F. Barrow, Proc. Chem. Soc. (London) 1962, 64.
- [5] B. Siegel, Quart. Rev. Chem. Soc. 19, 77 (1965).
- [6] D. M. Mann u. H. P. Broida, J. Chem. Phys. 55, 84 (1971).
- [7] F. Schoch u. E. Kay, J. Chem. Phys. 59, 718 (1973).
- [8] L. Brewer, B. A. King, J. L. Wang, B. Meyer u. G. F. Moore, J. Chem. Phys. 49, 5209 (1968).
- [9] L. Brewer u. J. L. F. Wang, J. Mol. Spectrosc. 40, 95 (1971).
- [10] L. Brewer u. C.-A. Chang, J. Chem. Phys. 56, 1728 (1972).
- [11] L. Brewer u. B. King, J. Chem. Phys. 53, 3981 (1970).
- [12] L. Andrews u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 47, 2905 (1967).
- [13] O. Schnepf, J. Phys. Chem. Solids 17, 188 (1961).
- [14] a) W. F. Cooper, G. A. Clarke u. C. R. Hare, J. Phys. Chem. 76, 2268 (1972), und dort zit. Lit.; b) P. Joyes u. M. Leleyter, J. Phys. B 6, 150 (1973).
- [15] B. Meyer: Low Temperature Spectroscopy. Elsevier, New York 1971; N. B. Hannay: Solid State Chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1967.
- [16] W. Weltner, persönliche Mitteilung.
- [17] J. F. L. Wang, Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley 1969.
- [18] T. A. Ford, W. Klotzbücher, D. McIntosh, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, noch unveröffentlicht.
- [19] H. Huber, E. P. Kündig, G. A. Ozin u. A. J. Poë, J. Amer. Chem. Soc. 97, 308 (1975).
- [20] A. J. Rest u. O. Crichton, persönliche Mitteilung.
- [21] S. E. Novick, P. B. Davies, T. R. Dyke u. W. Klemperer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8547 (1973).
- [22] L. Hanlan, H. Huber, B. R. McGarvey, E. P. Kündig u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [23] a) J. S. Ogden, Chem. Commun. 1971, 978; b) H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [24] H. Huber, E. P. Kündig u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5585 (1974).
- [25] L. Hanlan u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6324 (1974).
- [26] H. Huber, L. Hanlan, E. P. Kündig u. G. A. Ozin, noch unveröffentlicht.
- [27] E. Whittle, D. A. Dows u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 22, 1943 (1954); G. E. Ewing, W. E. Thompson u. G. C. Pimentel, ibid. 32, 927 (1960); M. J. Linewsky, ibid. 34, 587 (1961).
- [28] W. G. Fateley, H. A. Bent u. B. Crawford, J. Chem. Phys. 31, 204 (1959).
- [29] G. Bor u. L. Markó, Spectrochim. Acta 15, 747 (1959); K. Noack, ibid. 19, 1925 (1963); O. S. Mills u. G. Robinson, Proc. Chem. Soc. (London) 1959, 157.
- [30] W. Hieber u. H. Laqually, Z. Anorg. Chem. 251, 96 (1943); Z. Anorg. Allg. Chem. 245, 321 (1940).
- [31] a) L. Malatesta, G. Caglio u. M. Angoletta, Chem. Commun. 1970, 532; b) R. Whyman, J. Organometal. Chem. 24, C35 (1970); c) P. Chini u. S. Martinengo, Inorg. Chim. Acta 3, 21 (1969), und dort zit. Lit.
- [32] R. Whyman, Chem. Commun. 1970, 1194; J. C. S. Dalton 1972, 1375.
- [33] F. A. Cotton, L. Kruczynski, B. L. Shapiro u. L. F. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6191 (1972); J. G. Bullitt, F. A. Cotton u. T. J. Marks, ibid. 92, 2155 (1970).
- [34] W. P. Griffith u. A. J. Wickham, J. Chem. Soc. A 1969, 834.
- [35] a) E. P. Kündig u. G. A. Ozin, noch unveröffentlicht; b) J. J. Turner, persönliche Mitteilung.
- [36] O. Crichton, M. Poliakoff, A. J. Rest u. J. J. Turner, J. C. S. Dalton 1973, 1321.
- [37] A. Bos u. A. T. Howe, J. C. S. Faraday II, 70, 451 (1974).
- [38] M. A. Graham, M. Poliakoff u. J. J. Turner, J. Chem. Soc. A 1971, 2939.
- [39] P. A. Breeze u. J. J. Turner, J. Organometal. Chem. 44, C7 (1972).
- [40] H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson u. J. M. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2844 (1967), und dort zit. Lit.
- [41] E. P. Kündig u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3820 (1974).
- [42] J. Hulse u. M. Moskovits, noch unveröffentlicht.
- [43] M. I. Bruce, J. Organometal. Chem. 44, 209 (1972), und dort zit. Lit.
- [44] L. Andrews, J. Chem. Phys. 54, 4935 (1971); J. Phys. Chem. 73, 3922 (1969); R. R. Smardzewski u. L. Andrews, J. Chem. Phys. 57, 1327 (1972).
- [45] E. P. Kündig, D. McIntosh, M. Moskovits u. G. A. Ozin, noch unveröffentlicht.
- [46] E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, Nature Phys. Sci., im Druck.

## Photochemie in Matrices und ihre Relevanz für Synthesen mit Atomen<sup>[\*\*]</sup>

Von James J. Turner<sup>[\*]</sup>

### 1. Einleitung

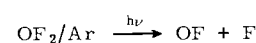
Ziel der hauptsächlich von Pimentel<sup>[1]</sup> entwickelten Matrix-Technik ist es, reaktive Teilchen in einer im großen Überschuß vorhandenen inerten, starren Matrix – meist bei sehr tiefen Temperaturen – zu isolieren. Die Teilchen können so in Ruhe spektroskopisch untersucht werden.

Am häufigsten bedient man sich hierzu der Schwingungs-, Elektronen- oder ESR-Spektroskopie, aber auch über Möß-

bauer-Untersuchungen und solche des magnetischen Circular-dichroismus wurde berichtet. In jedem Fall wird vorausgesetzt, daß die Matrix selbst das jeweilige spektroskopische Niveau der eingeschlossenen Teilchen nur wenig stört. Der Vergleich von Schwingungsspektren stabiler Moleküle in der Gasphase und in Matrices zeigt, daß diese Annahme hinreichend gültig ist. Daher sollten die Strukturen instabiler Spezies, die aus den Schwingungsspektren in Matrices abgeleitet wurden, im wesentlichen zutreffen.

Zur Erzeugung und Isolierung reaktiver Teilchen in einer Matrix gibt es eine Reihe von Methoden:

1. *In-situ-Photolyse einer stabilen Ausgangsverbindung*, z. B.

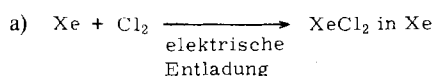


[\*] Prof. Dr. J. J. Turner  
Department of Inorganic Chemistry, The University  
Newcastle upon Tyne NE1 7RU (England)

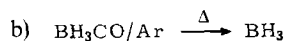
[\*\*] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).

Die Ausgangsverbindung  $\text{OF}_2$  wird, mit Argon verdünnt, aus der Gasphase auf ein kaltes Fenster ( $4^\circ\text{K}$ ) kondensiert und anschließend mit UV-Licht bestrahlt<sup>[2]</sup>.

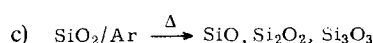
## 2. Abfangen aus der Gasphase, z. B.



Das Gas wird nach Verlassen der Entladungszone auf ein  $20^\circ\text{K}$  kaltes Fenster kondensiert;  $\text{XeCl}_2$  läßt sich sowohl durch IR-<sup>[3]</sup> als auch durch Raman-Spektroskopie<sup>[4]</sup> nachweisen.

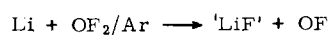
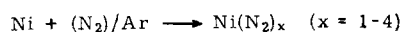
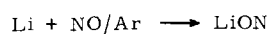


Kohlenmonoxid-Boran, vermischt mit Argon, strömt durch ein heißes Rohr und durch eine speziell konstruierte Düse. Die Entdeckung von  $\text{BH}_3$  durch thermische Zersetzung ist gewissermaßen ein Triumph der Matrix-Technik<sup>[5]</sup> im Hinblick auf die vielen vergeblichen Versuche, dieses Molekül zu isolieren.



Die aus einer Knudsen-Zelle strömenden Silicium-Sauerstoff-Spezies werden zusammen mit einem großen Überschuß Inertgas kondensiert<sup>[6]</sup>.

## 3. Atom-Reaktion, z. B.



Die hier zuerstgenannte Reaktion war die erste Synthese mit Metallatomen in Matrices<sup>[7]</sup>. Inzwischen hat es beträchtliche Fortschritte gegeben. Auch das zweite Beispiel ist eine einfache Additionsreaktion<sup>[8]</sup>, das dritte hingegen eine „Abspaltungsreaktion“<sup>[9]</sup>. Dabei bestätigt das IR-Spektrum des  $\text{OF}$ -Radikals seine frühere photochemische Erzeugung durch Arkell et al.<sup>[2]</sup>.

Im folgenden wenden wir uns der *photochemischen* Erzeugung instabiler Teilchen in einer Matrix, insbesondere unter dem Aspekt von Reaktionen mit Atomen, zu.

## 2. Photochemische Erzeugung instabiler Teilchen

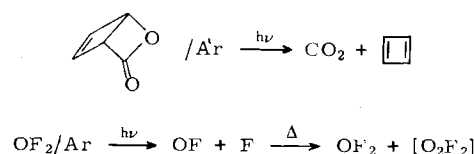
Hauptproblem der Matrix-Photochemie ist der „Käfig-Effekt“. Die Matrix, die eine isolierte Spezies umgibt, ist im allgemeinen undurchlässig für alle Teilchen außer den kleinsten Atomen wie C, H, N, O oder F. Die *photochemische* Methode führt daher nur dann zur Isolierung reaktiver Teilchen, wenn eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist:

1. Die erzeugten Teilchen sind stabil in bezug auf Rekombination; in diesem Fall ist es ohne Bedeutung, wenn die Photoprodukte benachbart in der Matrix vorliegen.
2. Eines der photochemisch erzeugten Produkte kann aus dem Käfig entweichen.

Im weiteren soll skizziert werden, wie prinzipiell photochemische Reaktionen in Matrices begünstigt werden können.

### 2.1. Photochemische Spaltung

Zwei Beispiele mögen dieses Prinzip erläutern.



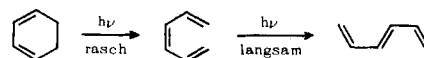
Die erste Reaktion zeigt die Darstellung des lange gesuchten Cyclobutadiens<sup>[10]</sup>; obwohl weder  $\text{CO}_2$  noch Cyclobutadien aus dem Käfig diffundieren können, sind die beiden Teilchen stabil bezüglich ihrer thermischen Rückreaktion.

Im zweiten Beispiel, das bereits in Abschnitt 1 erwähnt wurde, geht aus Gasphasen-Untersuchungen<sup>[11]</sup> hervor, daß F und OF fast ohne Aktivierungsenergie rekombinieren. Sie sind daher als Paar in der Matrix nicht beständig. Obwohl gasförmiges  $\text{OF}_2$  bei Wellenlängen bis zu 580 nm photolysierbar ist, konnten Arkell et al.<sup>[2]</sup> in der Matrix kein OF beobachten, wenn  $\lambda < 365 \text{ nm}$  war. Also braucht das F-Atom einen thermischen „Anstoß“, um den Argon-Käfig verlassen zu können. Ein Aufweichen der Argon-Matrix durch Erwärmen ermöglicht hingegen die Diffusion von F und OF und somit deren Rekombination; dabei findet man auch etwas  $\text{O}_2\text{F}_2$  als Folge von OF-OF-Rekombination.

Am Beispiel von Diazomethan ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) sowie von Chromylchlorid ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) läßt sich zeigen, daß der Käfig-Effekt die Isolierung reaktiver Teilchen verhindern kann. Im Gegensatz zu Erwartungen aufgrund von Gasphasen-Untersuchungen findet man bei der Photolyse in Matrices kein  $\text{CH}_2$  bzw.  $\text{CrO}_2\text{Cl}$ .  $\text{CH}_2$  und  $\text{N}_2$  rekombinieren, was die Photolyse in einer  $^{15}\text{N}_2$ -Matrix bestätigt<sup>[12]</sup>; wahrscheinlich rekombinieren auch  $\text{CrO}_2\text{Cl}$  und  $\text{Cl}$ <sup>[13]</sup>. Der Käfig-Effekt kann sich allerdings auch als nützlich erweisen. So führt z. B. die Vakuum-UV-Photolyse von  $\text{CHCl}_3$  in einer Argon-Matrix zur Isolierung von  $\text{CCl}_3$ <sup>[14]</sup>; wahrscheinlich diffundieren photochemisch erzeugte H-Atome schnell weg, während eventuell auch erzeugte Cl-Atome nicht entweichen können und mit  $\text{CCl}_2$  rekombinieren.

### 2.2. Photoisomerisierung

Für die Photoisomerisierung in Matrices gibt es nur wenige Anhaltspunkte, offensichtlich müssen Argumente und Schlußfolgerungen mit Zurückhaltung betrachtet werden. So ist beispielsweise die in festem Argon aufgefundene Reaktion

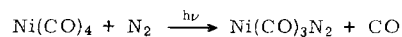
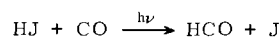


verschieden vom photochemischen Verhalten in Lösung<sup>[1]</sup>.

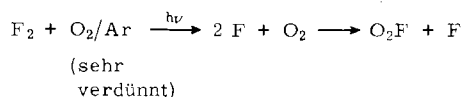
### 2.3. Bimolekulare Reaktion

Hierbei empfiehlt sich eine Einteilung in die Kategorien „Reaktive Matrix“ und „Tunneln“. Bei der ersten Gruppe ist die herkömmliche Matrix-Technik insofern ins Gegenteil verkehrt, als die Matrix aufgrund ihrer Reaktivität und nicht

wegen ihres inerten Verhaltens ausgewählt wird. Oft ist es ungeschickt oder auch unmöglich, eine reine reaktive Matrix zu benutzen, doch reicht ein Verhältnis von reaktiver zu inerten Matrix von 5:100 bis 10:100 gewöhnlich aus, um sicherzustellen, daß photochemisch erzeugte Fragmente in direkten Kontakt mit der reaktiven Matrix kommen. Beispiele für diese Technik sind<sup>[16, 17]</sup>:



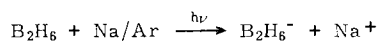
Der Begriff „Tunneln“ bedeutet einfach, daß mindestens eines der photochemisch erzeugten Teilchen durch die Matrix wandern muß, damit es mit dem Substrat reagieren kann; z. B.



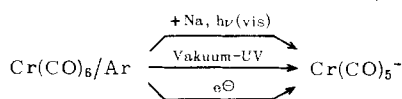
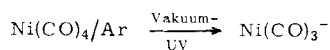
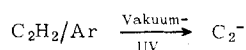
Dabei wandert das F-Atom durch das Argon, bis es auf ein O<sub>2</sub>-Molekül trifft<sup>[18]</sup>.

## 2.4. Elektronen-Transfer

Kasai et al.<sup>[19]</sup> benutzten diesen Reaktionstyp als erste bei der Erzeugung des Radikalanions B<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup>.



Die Abnahme an Na-Atomen sowie die Bildung von B<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>-</sup> wurden ESR-spektroskopisch verfolgt. Hervorzuheben ist, daß es sich um eine konzertierte Reaktion handelt, da das verwendete – sichtbare – Licht eine zu geringe Energie hat, um Natrium zu ionisieren. Anionen können auch durch Vakuum-UV-Photolyse erzeugt werden<sup>[20, 21]</sup> oder durch Elektronenbeschuß der kondensierenden Ausgangsverbindung<sup>[22]</sup>.



## 3. Bedeutung der Photochemie für Synthesen mit Metall-Atomen

Anhand zweier Beispiele seien zunächst einige Probleme son-  
diert.

Hinweise auf CH<sub>3</sub> fanden vor einigen Jahren Andrews und Pimentel<sup>[23]</sup> im IR-Spektrum eines Kokondensats von Li-Atomen und CH<sub>3</sub>I. Hingegen ergab die Vakuum-UV-Photolyse von CH<sub>4</sub>/Ar ein Methyl-Radikal mit anderem IR-Spektrum<sup>[24]</sup>. Weitere Untersuchungen zeigten, daß Pimentel et al. statt reinem CH<sub>3</sub> eher CH<sub>3</sub>...LiX stabilisiert hatten<sup>[25]</sup>. Rest und Turner<sup>[26]</sup> beschrieben die Erzeugung von Ni(CO)<sub>3</sub> durch Photolyse von Ni(CO)<sub>4</sub> in verschiedenen Matrices und

ordneten zwei CO-Streckschwingungen einem pyramidalen (C<sub>3v</sub>) Fragment zu. DeKock<sup>[27]</sup> synthetisierte später alle Komplexe Ni(CO)<sub>x</sub> (x=1–4) durch Kokondensation von Ni-Atomen und CO; für Ni(CO)<sub>3</sub> fand er so jedoch nur eine einzige IR-Bande. Es stellte sich heraus<sup>[28]</sup>, daß die schwächere der beiden Banden im Spektrum des Photolyseprodukts<sup>[26]</sup> von einer dimeren Spezies herrührte, was auf zu hohe Ni(CO)<sub>4</sub>-Konzentration in der Gasphase zurückzuführen ist.

Die Interpretation der experimentellen Befunde bedarf also äußerster Sorgfalt – sowohl bei der einen als auch bei der anderen Methode. Im allgemeinen hat jede jedoch ihre besonderen Vor- und Nachteile, auf die nun näher eingegangen werden soll.

### Isolierung

Ein wesentliches Problem bei Synthesen mit Metall-Atomen ist, daß man die Bildung von Teilchen mit mehr als nur einem Metall-Atom sehr schwer ausschließen kann – die Diffusion auf der kalten Oberfläche begünstigt Polymerisation<sup>[29]</sup>. Die photochemische Erzeugung löst das Problem durch Vorgabe hoher Verdünnung. Dennoch wurden sogar bei Verdünnungen wie 1:20000 Hinweise für die Bildung von Dimeren bei Photolyse gefunden<sup>[30]</sup>.

### Elektronenspektroskopie (UV, VIS)

Matrices, die durch Kondensation von Atomen hergestellt wurden, streuen in der Regel stark, und sogar wenn dies nicht zutrifft, enthalten sie häufig überschüssige Metallatome. In beiden Fällen ist es außerordentlich schwierig, Elektronenspektren der eingeschlossenen Spezies zu erhalten. Hingegen gelingt dies leicht bei photochemisch erzeugten Bruchstücken. Wichtig ist auch die Beziehung zwischen den photochemisch entstehenden Spezies und reaktiven Zwischenstufen in Lösungen.

### Stabile Ausgangsverbindung

Natürlich braucht man zur photochemischen Erzeugung reaktiver Teilchen eine Ausgangsverbindung, die hinreichend stabil und leicht handhabbar ist. Für Synthesereaktionen mit Atomen entfallen solche Einschränkungen.

### Käfig-Effekt

Wichtige Aspekte wurden bereits in Abschnitt 2 erörtert. Nachdrücklich sei darauf hingewiesen, daß große Bruchstücke normalerweise nicht direkt benachbart bleiben können, ohne daß Rückreaktion eintritt. So ist z. B. Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> als Quelle für Fe(CO)<sub>4</sub> wohl bekannt<sup>[31]</sup>; die Photolyse von Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in Tieftemperatur-Matrices<sup>[32]</sup> führt hingegen nur zu Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (verbrückt und unverbrückt). Bei der Synthese mit Atomen hat der Käfig-Effekt wenig Bedeutung, da die Bildung reaktiver Spezies auf der kalten, jedoch momentan fluiden Oberfläche erfolgt. Die weitere Abkühlung läßt darüber hinaus kleine Teilchen länger beweglich bleiben als große.

### Struktur

Der Einfluß der Matrix auf das Verhalten von darin eingeschlossenen Teilchen wurde gelegentlich schon angedeutet. Insbesondere fällt ins Gewicht, ob die in einer Matrix photochemisch erzeugten Spezies eine wesentlich andere geometrische Struktur aufweisen als in der Gasphase. So könnte etwa die Photolyse eines großen Moleküls Fragmente ergeben, die

wie von einem Schraubstock in der Matrix festgehalten werden und deshalb ihre Gleichgewichtsgeometrie nicht erreichen. Trotz dieser Möglichkeit gibt es keine Anzeichen dafür, daß die photochemische Erzeugung zu anderen Strukturen führt als die Synthese mit Atomen. Im nächsten Abschnitt werden einige spezifische Beispiele herausgegriffen.

#### 4. OF, Ni(CO)<sub>3</sub> und Co(CO)<sub>4</sub>

Die schon kritisch untersuchten Fälle OF und Ni(CO)<sub>3</sub> zeigen – nach Berücksichtigung einiger Fehler (!) – bei Erzeugung aus Atomen und durch Photolyse gleiche Ergebnisse. Crichton et al.<sup>[33]</sup> haben Co(CO)<sub>4</sub> durch Photolyse von Co(CO)<sub>3</sub>NO in einer CO-Matrix dargestellt und schließen aus den <sup>13</sup>CO-Banden, daß der Komplex C<sub>3v</sub>-Symmetrie hat. Ozin et al.<sup>[34]</sup> erhielten Co(CO)<sub>4</sub> durch Kokondensation von Co-Atomen und CO und ordnen sein Raman-Spektrum einer D<sub>2d</sub>-Struktur zu. Abbildung 1 vergleicht die IR- und Raman-Spektren, woraus klar hervorgeht, daß die Grundswingungen dieselben sind.

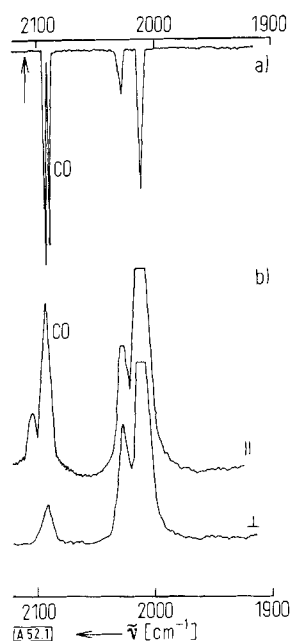


Abb. 1. a) IR-Spektrum von Co(CO)<sub>4</sub> aus der Photolyse von Co(CO)<sub>3</sub>NO in einer CO-Matrix [33]; der Pfeil ↑ zeigt die Lage der für C<sub>3v</sub>-Symmetrie berechneten sehr schwachen A<sub>1</sub>-Bande. b) Polarisiertes Raman-Spektrum von Co(CO)<sub>4</sub> aus der Kokondensation von Co und CO [34].

Das Molekül ist daher eindeutig ein verzerrtes Tetraeder, ob C<sub>3v</sub> oder D<sub>2d</sub> erscheint weniger wichtig.

#### 5. Photochemische Fragmentierung der Hexacarbonylkomplexe von Cr, Mo, W

1962 photolysierten Sheline et al.<sup>[35]</sup> die Hexacarbonylverbindungen M(CO)<sub>6</sub> mit M = Cr, Mo, W in Kohlenwasserstoff-Matrices bei 77°K und fanden Hinweise aus den IR-Spektren für die Bildung entsprechender C<sub>4v</sub>-Pentacarbonylderivate. Wir haben später diese und andere Carbonylmetall-Spezies bei tieferen Temperaturen in Edelgas-Matrices sehr genau studiert.

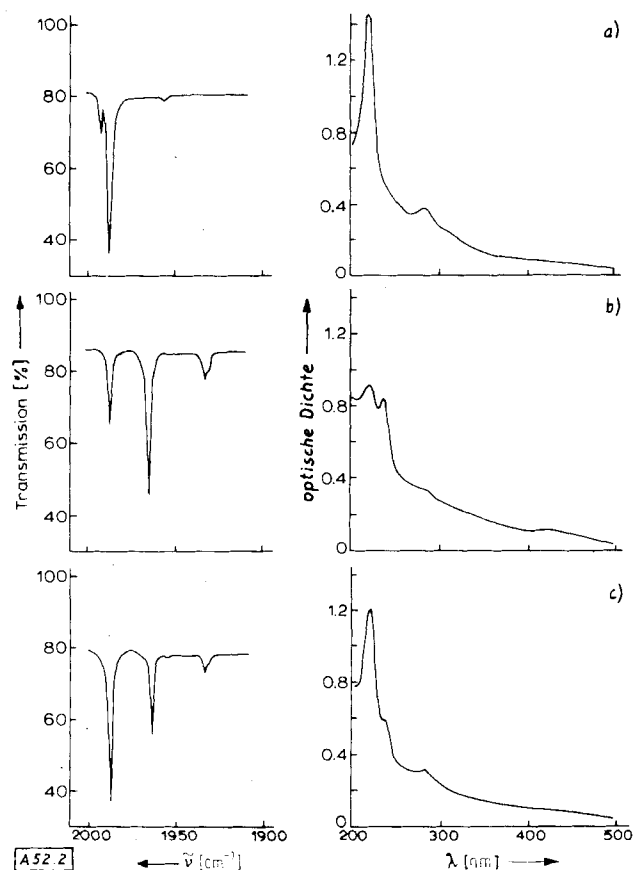
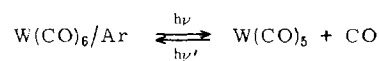


Abb. 2. IR- (links) und UV-Spektren (rechts) von W(CO)<sub>6</sub> in Argon: a) nach gepulstem Kondensieren auf ein KBr-Fenster bei 20°K; b) nach 30 s Bestrahlung mit einem Quecksilber-Mitteldruck-Brenner durch ein Quarzfenster; c) nach 1.5 min Bestrahlung durch ein Sodaglasfilter (λ > 330 nm) [36].

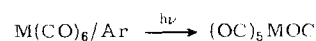
Abbildung 2 gibt eines unserer älteren Experimente<sup>[36]</sup> wieder. Offensichtlich liefert die UV-Photolyse ein niederes Carbonylbruchstück, das interessanterweise durch Bestrahlung im Sichtbaren in das ursprüngliche W(CO)<sub>6</sub> zurückverwandelt wird. Tatsächlich kann man mittels Monochromator und Quecksilberlampe zeigen<sup>[37]</sup>, daß W(CO)<sub>6</sub> durch Einstrahlen in eine seiner UV-Banden W(CO)<sub>5</sub> ergibt und daß die folgende Einstrahlung in eine der W(CO)<sub>5</sub>-Banden dieses wieder in W(CO)<sub>6</sub> überführt.



Der Mechanismus dieser Photoreaktion ist bekannt<sup>[37]</sup>.

Abbildung 3 zeigt, daß das primäre Photoprodukt M(CO)<sub>5</sub> C<sub>4v</sub>-Symmetrie aufweist.

Das berechnete Spektrum für C<sub>4v</sub>-Struktur stimmt bezüglich Frequenzen und Intensitäten der Isotopenbanden gut mit dem gemessenen Spektrum überein, hingegen läßt sich keine Übereinstimmung für D<sub>3h</sub>-Struktur erreichen<sup>[38]</sup>. Die Vermutung, daß die Photolyse lediglich ein Isocarbonylderivat erzeugt



ist sicher auszuschließen:

1. Keine Bande läßt sich einer Isocarbonyl-Struktur zuordnen. Dagegen beobachtet man molekulares CO, dessen Schwin-

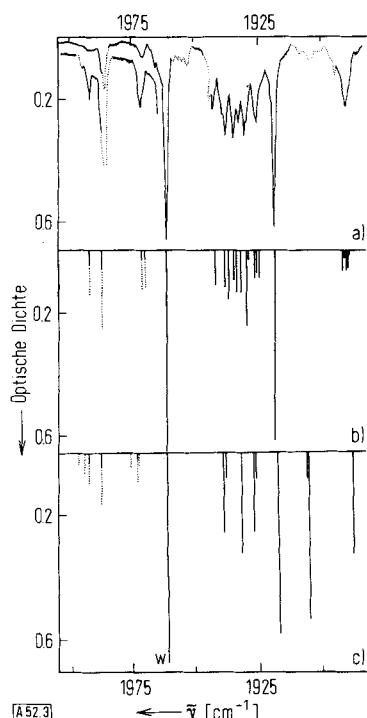


Abb. 3. a) IR-Spektrum von mit  $^{13}\text{CO}$  angereichertem  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  in  $\text{CH}_4$  bei  $20^\circ\text{K}$ . b) Berechnetes Spektrum von  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  für  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie. c) Berechnetes Spektrum von  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  für  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie. Vgl. [38].

gungsfrequenz praktisch mit der von freiem CO in einer Argon-Matrix übereinstimmt. – 2. Die Photolyse in einer mit  $^{13}\text{CO}$ -dotierten Matrix führt zu CO-Austausch und somit zur Bildung von  $\text{M}(^{12}\text{CO})_x(^{13}\text{CO})_{6-x}$  und  $\text{M}(^{12}\text{CO})_y(^{13}\text{CO})_{5-y}$ . – 3. Die sichtbare Absorption von  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  hängt extrem von der Art der Matrix ab<sup>[39]</sup>. Die entsprechende Bande erscheint in Xenon bei 480 nm und bei 624 nm in Neon. Die sichtbare

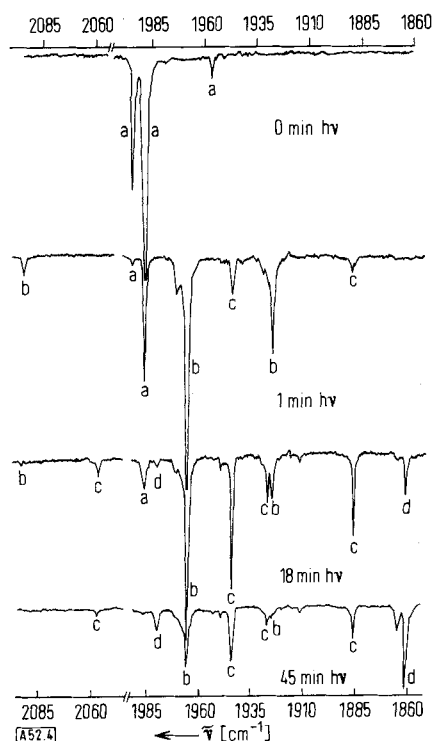


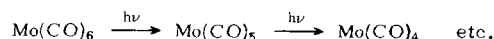
Abb. 4. IR-Spektren von Carbonylmolybdän-Bruchstücken aus verlängerter Bestrahlung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  in einer Methan-Matrix. a =  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , b =  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ , c =  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ , d =  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ . Vgl. [40].

Absorptionsbande von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  ist jedoch praktisch von der Matrix unabhängig<sup>[39]</sup>. Daraus folgt, daß ein Matrix-Molekül die Koordinationsstelle blockiert<sup>[4]</sup>.

Dieser starken Wechselwirkung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  mit der Matrix kommt beträchtliche Bedeutung für die Photochemie in Lösung zu. Es liegt nahe, daß in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  einen schwachen Komplex mit dem Solvens bildet<sup>[30]</sup>.

Längerdauernde UV-Photolyse von  $\text{M}(\text{CO})_6$  in Matrices bewirkt weitergehende Fragmentierung<sup>[40]</sup> (Abb. 4).

Die Markierung an den einzelnen Banden zeigt, welche bei Bestrahlung gemeinsam zu- oder abnehmen. Es erscheint plausibel, daß die Fragmentierung stufenweise abläuft.



Die Spektrenzuordnung beruht auf dieser Voraussetzung. Berücksichtigt man nur das CO-Kraftfeld, so ergeben Untersuchungen mit Isotopen die in Abbildung 5 dargestellten Strukturen.

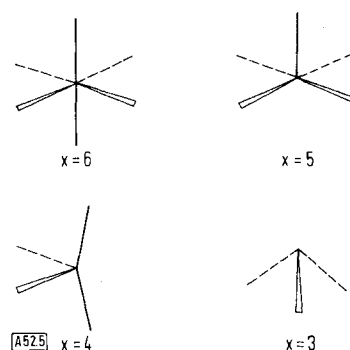


Abb. 5. Schematische Strukturen von  $\text{Mo}(\text{CO})_x$ , abgeleitet aus der Untersuchung von  $^{13}\text{CO}$ -Isotopeneffekten.

Man könnte einwenden, daß die jeweilige Geometrie durch die Matrix bestimmt wird (siehe oben). Jedoch zeigt die Polarisationspektroskopie, daß die Bruchstücke bei Bestrahlung rotieren können<sup>[41]</sup>. Insbesondere ändert das  $\text{C}_{4v}$ -Fragment  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  seine Orientierung, vermutlich über eine  $\text{D}_{3h}$ -Zwischenstufe. So erscheint es unwahrscheinlich, daß die Matrix als „Klammer“ wirkt. Darüber hinaus zeigen neuere Berechnungen von Burdett<sup>[42]</sup> erstaunliche Übereinstimmung mit den experimentellen Geometrien. Vielleicht ist es jedoch am überzeugendsten, daß die – wenn auch weniger strukturierten – Spektren bei der Kondensation von  $\text{M}/\text{CO}/\text{Ar}$ <sup>[40]</sup> fast identisch mit denen der Photolyse-Produkte sind. Hierbei muß noch einmal daran erinnert werden, daß bei der Synthese sukzessiv CO an M addiert wird, während bei der Photolyse sukzessiv CO aus  $\text{M}(\text{CO})_6$  abgespalten wird.

## 6. Photochemische Synthese

Die Beobachtung, daß Bestrahlung bei einer Frequenz CO abgespalten, und bei einer anderen CO wieder addiert wird,

[\*]  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  kann auch in einer CO-Matrix erzeugt werden. Dabei könnte sich eine Isocarbonyl-Spezies bilden, wofür sich im IR-Spektrum jedoch keinerlei Indiz findet [39].

