

- [1] O. Ruff, O. Bretschneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 217 (1934) 1.
[2] W. Rüdorff, G. Rüdorff, *Chem. Ber.* 80 (1947) 413.
[3] N. Watanabe, A. Shibuya, *Kogyo Kagaku Zasshi* 71 (1968) 968.
[4] Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fujii, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3832.
[5] D. B. Shinn, D. S. Crocket, H. M. Haendler, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1927.

Cu-H₂-Photochemie in der Matrix; ESR-, FTIR- und UV/VIS-spektroskopische sowie kinetische Untersuchungen**

Von Geoffrey A. Ozin*, Steven A. Mitchell und
Jamie Garcia-Prieto

Wir berichten über die Reaktion photoangeregter Cu-Atome mit molekularem Wasserstoff in einer Krypton-Matrix, bei der CuH und H-Atome entstehen.

Das UV/VIS-Spektrum einer Cu-Atome enthaltenden Kr/H₂-Matrix bei 12 K (Cu : Kr : H₂ = 1 : 10⁴ : 10³) ähnelt dem einer Kr-Matrix, die nur Cu-Atome enthält^[7]; Photoanregung ($\lambda = 310$ nm) der Cu-Atome (4²P \leftarrow 4²S) führt jedoch zu verschiedenen Ergebnissen: Während für die Cu-Atome in der reinen Kr-Matrix eine Reaktion zweiter Ordnung (bimolekulare Dimerisierung 2Cu \rightarrow Cu₂) beobachtet wurde^[7], ist die Desaktivierung der angeregten Cu-Atome in der Kr/H₂-Matrix ein Prozeß erster Ordnung; eine solche Kinetik ist für eine Reaktion vom Typ Cu + H₂ \rightarrow Produkte zu erwarten, vorausgesetzt, H₂ liegt in großem Überschuss vor. Cu₂ entsteht unter den genannten Bedingungen nur in sehr geringem Ausmaß. Die Desaktivierung angeregter Cu-Atome ist in einer Kr/H₂-Matrix genau so schnell wie in einer Kr/D₂-Matrix. Ein direkter Beweis für eine chemische Reaktion der photoangeregten Cu-Atome mit H₂ gelang durch in-situ-ESR- und -FTIR-Studien der Cu/Kr/H₂-Matrix^[8].

Die ESR-Spektren der Cu/Kr/H₂-, Cu/Kr/D₂- und Cu/Kr/HD-Matrizes zeigen jeweils nur das bekannte^[9a] Spektrum der Cu-Atome, geben jedoch keinen Hinweis auf H- oder D-Atome. In Figur 1 sind links ESR-Teilspektren abgebildet, die die Hochfeld-Dublette von ⁶³Cu und ⁶⁵Cu zeigen. Die Photoanregung ($\lambda = 310$ nm) der Cu-Atome führt zu einem Verschwinden der von ihnen herrührenden Linien; gleichzeitig tauchen jedoch Linien auf, die von H- und/oder D-Atomen stammen (Fig. 1, rechts). Nach den ESR-Spektren sind keine Cu^{II}-Spezies, z. B. CuH₂, entstanden; dies überrascht, da photoangeregte Cu-Atome mit CH₄^[1] und C₂H₆^[5] primär zu H₃CCuH bzw. H₅C₂CuH reagieren und erst in einer sekundären Photoreaktion [°]CH₃ + CuH bzw. [°]C₂H₅ + CuH gebildet werden. In der Kr/HD-Matrix tritt ein starker intramolekularer Isotopeneffekt auf: es werden doppelt so viele H-Atome wie D-Atome erzeugt. Sowohl der Isotopeneffekt als auch die Tatsache, daß die Photodesaktivierung in der Kr/H₂-Matrix ebenso schnell ist wie in der Kr/D₂-Matrix, wurde auch bei der Reaktion von ³P_{0,1}-Cd- und -Hg-Atomen mit HD, H₂ und D₂ in der Gasphase gefunden. Diese Reaktionen, bei denen Metallhydride und H- bzw. D-Atome entstehen, sollen nach einem Insertions-Dissoziations-Mechanismus verlaufen, wobei das angeregte Metallatom das H₂- bzw.

D₂-Molekül von der Seite angreift. Um gültige Aussagen über das System Cu/H₂ zu machen, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

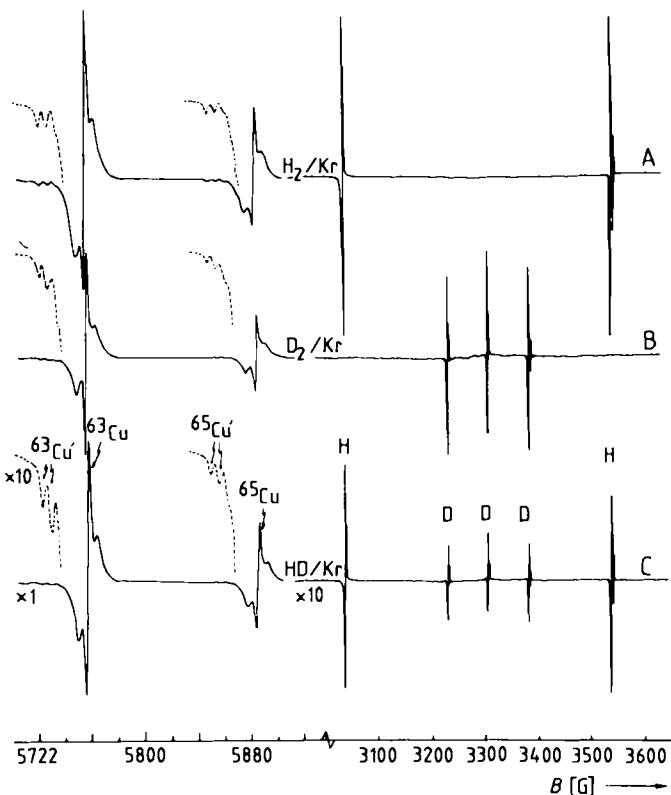
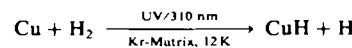


Fig. 1. Links: Ausschnitt aus ESR-Spektren (Varian E4, 9.278 GHz) Cu-enthaltender Kr/H₂- (A), Kr/D₂- (B) und Kr/HD-Matrizes (C) (Verhältnis jeweils 1 : 10⁴ : 10³) bei 12 K; es sind die Hochfeld-Dublette von ⁶³Cu und ⁶⁵Cu zu sehen. – Rechts: Ausschnitt aus ESR-Spektren nach einstündiger Photoanregung bei 310 nm; es sind die Signale von H- und D-Atomen zu sehen, die erst im Laufe der Bestrahlung auftauchen.

Die Bildung von CuH bzw. CuD bei der Photoanregung von Cu-Atomen in einer Kr/H₂-, Kr/D₂- oder Kr/HD-Matrix konnte auch durch FTIR-Studien [starke Banden in den IR-Spektren bei 1852 (Cu/Kr/H₂) bzw. 1336 cm⁻¹ (Cu/Kr/D₂)] nachgewiesen werden. Eine Bande bei 1907 (Cu/Kr/H₂) bzw. 1388 cm⁻¹ (Cu/Kr/D₂) könnte von einem Dikupfermonohydrid (Cu + CuH \rightarrow Cu₂H) herrühren.

Photoangeregte Cu-Atome reagieren also mit H₂ in einer Kr-Matrix folgendermaßen:



Es gibt keinen Hinweis auf die Bildung von HCuH-Spezies.

Eingegangen am 7. Januar 1982 [Z 76a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 785–797

CAS-Registry-Nummern:
Cu: 7440-50-8 / H₂: 1333-74-0.

- [*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. S. A. Mitchell
Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)
Dr. J. García-Prieto
Instituto Mexicano del Petróleo
Av. Cien Metros, No. 152. 14 D.F. Mexico (Mexiko)
- [**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) unterstützt. S. A. M. dankt dem NSERC und Noranda, J. G.-P. dem Instituto Mexicano del Petróleo für ein Stipendium.
- [1] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, G. Garcia-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1574.
[2] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *Angew. Chem.* 94 (1982) 218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 211.
[3] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 473; G. A. Ozin, H. Huber, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. G. Norman, Jr., L. Noddleman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3504.
[4] Experimentelle Details zu den ESR-, FTIR- und UV/VIS-spektroskopischen sowie kinetischen Untersuchungen: G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, unveröffentlicht.
[5] P. H. Kasai, D. McLeod, Jr., *J. Chem. Phys.* 55 (1971) 1566.