

CH₄-Aktivierung durch photoangeregte Cu₂-Moleküle**

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

Wir berichten über das erste Beispiel einer Aktivierung von Alkanen durch selektiv photoangeregte M₂-Spezies: die Reaktion von Cu₂(B) mit CH₄ in einer Matrix.

Eine frisch aufgedampfte Cu/CH₄-Matrix (1:10³, 12 K) enthält nach dem UV/VIS-Absorptionsspektrum neben Cu-Atomen einen geringen Anteil Cu₂-Moleküle. Bei Anregung der Cu-Atome [15 min, $\lambda = 320$ nm; Intensität auf der Probe: 80 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$; Cu(²P) \rightarrow Cu(²S)] werden deren Absorptionen rasch schwächer, und es entstehen [°]CH₃ und CuH als Hauptprodukte, die bei $\lambda = 200$ –250 nm absorbieren; die Konzentration von Cu₂ ändert sich dabei praktisch nicht (Fig. 1)^[1].

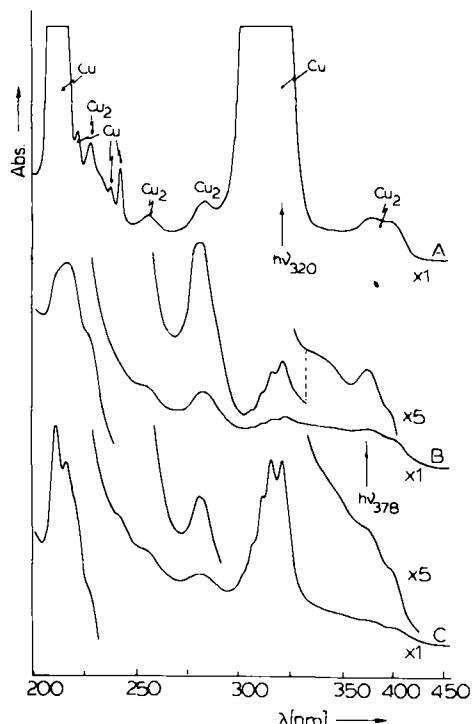


Fig. 1. UV/VIS-Absorptionsspektrum von Cu-Atomen in einer CH₄-Matrix (Cu : CH₄ ≈ 1 : 10³) bei 12 K: A) direkt nach dem Aufdampfen, B) nach 15 min Anregung bei 320 nm und C) nach 5 min Anregung bei 378 nm (siehe auch Text).

Die anschließende Photoanregung von Cu₂ (5 min, $\lambda = 378$ nm) führt zu einer schnellen Intensitätsabnahme der Cu₂-Absorptionsbanden; gleichzeitig werden die Cu-Absorptionsbanden auf das Zehnfache verstärkt. Diese Beobachtung steht in scharfem Gegensatz zu der geringen Photodissociation (10% nach 30 min) von Cu₂-Molekülen in einer Edelgasmatrix^[7]; nach Photoanregung tritt dort im Fluoreszenz-Emissionsspektrum die Bande des Cu(²D) \rightarrow Cu(²S)-Übergangs auf^[5], die nach Anregung von Cu₂ in der CH₄-Matrix im entsprechenden Spektrum nicht vorkommt.

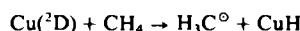
[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. S. A. Mitchell
Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto
80 St. George Street, Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

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.

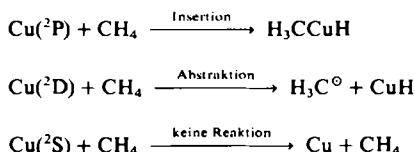
ESR-spektroskopisch zeigt sich, daß nach Anregung von Cu₂ in der CH₄-Matrix [°]CH₃-Radikale entstehen (Quartett bei $g = 2$); H-Atome werden jedoch nur in Spuren (Dublett bei $g = 2$) gebildet. Überhaupt keinen Hinweis gibt es für das Auftreten des Insertionsprodukts H₃CCuH; es ist allerdings möglich, daß aufgrund der geringen Cu₂-Konzentration der H₃CCuH-Anteil unterhalb der ESR-Nachweissgrenze liegt. Cu(²P), durch direkte Anregung von Cu(²S) erzeugt, reagiert mit CH₄ in der Matrix primär zu H₃CCuH^[1].

Die Ergebnisse deuten also auf eine effiziente Photodissociation von Cu₂-Molekülen in einer CH₄-Matrix hin; die Ursache dafür ist, daß die Cu(²D)-Fragmente sofort mit CH₄ reagieren:



Eine Käfigrekombination der Cu-Atome, wie sie in der Edelgasmatrix möglich ist^[5,7], wird hier verhindert. Der Mechanismus erklärt auch die hohe Ausbeute bei der Photodissociation von Cu₂ in der CH₄-Matrix, da neben angeregten Cu-Atomen [Cu(²D)] auch solche im Grundzustand [Cu(²S)] entstehen.

Es besteht nunmehr die Möglichkeit, selektiv angeregte Cu-Atome in einer CH₄-Matrix zu erzeugen; diese reagieren dann selektiv mit Methan:



Eine derartige Photochemie von Metallatomen und Dime-tall-Spezies eröffnet die Möglichkeit, gesättigte Kohlenwasserstoffe zu aktivieren und selektiv umzuwandeln^[1,3]; dabei lassen sich die M₂-Spezies sogar mit sichtbarem Licht anregen.

Eingegangen am 12. Februar 1982 [Z 76b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 798–806

CAS-Registry-Nummern:
Cu₂: 12190-70-4 / CH₄: 74-82-8.

- [1] G. A. Ozin, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. 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.
[4] G. A. Ozin, H. Huber, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. G. Norman, Jr., L. Noddeman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3504.

λ^3 -Phosphorine durch [4+2]-Cycloaddition von α -Pyronen und Cyclopentadienonen mit H₅C₆—C≡P

Von Gottfried Märkl*, Gui Yu Jin und Ernst Silbereisen

Von den λ^3 -Phospha-alkenen und aromatischen λ^3 -Phosphor-Heterocyclen sind bisher nur wenige bzw. keine Cycloadditionen unter Beteiligung der Gruppe —P=C— beschrieben worden.

[*] Prof. Dr. G. Märkl, G. Yu Jin, E. Silbereisen
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg