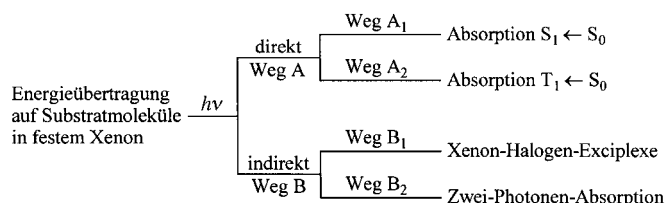


- [23] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265.
 [24] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
 [25] J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629.
 [26] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3561.
 [27] J. Gauss, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2574.
 [28] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
 [29] GAMESS, M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
 [30] Gaussian 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defress, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
 [31] ACES II, Quantum Theory Project, University of Florida. Autoren: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balkova, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Hober, R. J. Bartlett; integriert sind VMOL (J. Almlöf, P. R. Taylor), BPROPS (P. R. Taylor) und ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jorgensen, J. Olsen, P. R. Taylor).

Festes Xenon: ein Medium für ungewöhnliche Photoreaktionen**

Günther Maier* und Christian Lautz

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß ein in einer Xenonmatrix bei 10 K isoliertes Molekül bei Bestrahlung in Abhängigkeit von den Bedingungen nach vier grundsätzlich verschiedenen Mechanismen reagieren kann (Schema 1). Selbstverständlich kann jede Substanz, die im eingestrahlten Wellenlängenbe-



Schema 1. Mögliche Photoanregungen eines Substratmoleküls in einer Xenonmatrix.

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. C. Lautz
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
 Fax: (+49) 641-99-34309

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

reich absorbiert ($S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption; direkter Weg A_1), wie in jedem anderen transparenten Medium auch in Xenon zu einer Photoreaktion veranlaßt werden. So entsteht bei der Matrixbestrahlung ($\lambda = 313$ nm) von 2-Diazo-2H-imidazol sowohl in Argon als auch in Xenon 2H-Imidazol-2-yliden.^[1] Die Besonderheit von Xenon besteht dabei nur darin, daß es das erzeugte Carben durch Komplexbildung stabilisiert.^[1]

Überraschend ist, daß es in einer Xenonmatrix gelingt, auch solche Moleküle einer Photoreaktion zuzuführen, die das eingestrahlte Licht gar nicht absorbieren können. Dies geschieht bei Dotierung der Xenonmatrix mit Halogenatomen (indirekter Weg B_1).^[2] Hierbei nehmen die Halogenatome die eingestrahlte Energie über Xenon-Halogen-Exciplexe auf, deren Photophysik gut untersucht ist.^[3] Die gespeicherte Anregungsenergie wird anschließend auf die jeweiligen Substratmoleküle übertragen.

Eine andere Variante (indirekter Weg B_2) besteht in der Zwei-Photonen-Anregung des Xenons mit einem Excimer-Laser (KrF ; $\lambda = 248$ nm). Die dabei erzeugten Excitonen Xe_n^* können die Energie auf die matrixisolierten Eduktmoleküle übertragen und deren Fragmentierung induzieren.^[2d, 4, 5]

Bei den bisher durchgeführten Versuchen zur indirekten Anregung wurden vorwiegend Drei- und Vierring-Verbindungen eingesetzt. Die Frage war, ob deren Ringspannung für eine Bindungsspaltung wesentlich ist. Als Testmolekül bot sich Propan **1** an, welches einer direkten $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung oberhalb von 170 nm nicht zugänglich ist. Zudem sind die möglichen Produkte einer durch die indirekte Photoanregung initiierten C-H- oder C-C-Spaltung anhand ihrer bekannten Matrixspektren leicht zu identifizieren. Die hier beschriebenen Versuche belegen nicht nur, daß die indirekten Photofragmentierungen auf den Wegen B_1 und B_2 sogar in spannungsfreien offenkettigen Kohlenwasserstoffen stattfinden. Darüber hinaus hat sich herausgestellt, daß **1** auch gespalten wird, wenn es in undotierter Xenonmatrix mit der 185-nm-Linie einer Quecksilberlampe bestrahlt wird. Diese direkt induzierte Fragmentierung tritt ein, obwohl unter den angewandten Bedingungen ein $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang (Weg A_1) eigentlich auszuschließen ist. Wir vermuten deshalb, daß in festem Xenon ein zusätzlicher Reaktionskanal zur Verfügung steht: die durch den Schweratomeffekt des Xenons begünstigte direkte $T_1 \leftarrow S_0$ -Anregung (Weg A_2), die dann zur Bindungsspaltung führt.

Belichtung von 1 in einer Br-dotierten Xenonmatrix (Weg B_1): Propan **1** ist in einer mit Bromatomen dotierten Argonmatrix bei Verwendung von Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm photostabil. Bei Verwendung einer mit Bromatomen dotierten Xenonmatrix kann **1** jedoch in 47 Stunden bei gleicher Wellenlänge zu etwa 50 % umgesetzt werden. Die Produkte dieser Photolyse sind Propen **2**, das Allylradikal **3**, Propin **4**, Allen **5**, Ethen **6**, Methan **7** und Acetylen **8** (Schema 2, Tabelle 1). Außerdem können noch die Banden (730.9 , 843.0 und 951.7 cm^{-1}) des aus dem Exciplex $Xe_2^+X^-$ durch Aufnahme eines H-Atoms gebildeten Kations Xe_2H^+ ^[6] registriert werden.

Im Verlauf der Photolyse lassen sich die Produkte der Primärschritte klar von denen der Sekundärschritte trennen. Die ersten nachweisbaren Produkte des C-H-Bindungsbru-

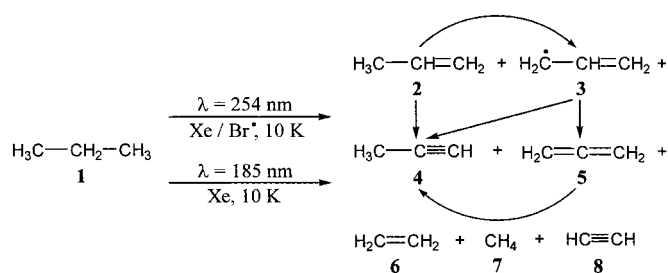
Schema 2. Photolyse von **1** in einer Xenonmatrix.

Tabelle 1. Bandenlagen ($[\text{cm}^{-1}]$; relative Intensitäten in Klammern: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark) und Zuordnung der Produkte der Photolyse von **1**. Erste Spalte: Belichtung in einer Br-dotierten Xenonmatrix mit $\lambda = 254 \text{ nm}$ (Weg B₁). Zweite Spalte: Belichtung in einer Xenonmatrix mit Laserlicht (KrF; $\lambda = 248 \text{ nm}$; Weg B₂). Dritte Spalte: Belichtung in einer Xenonmatrix mit einer Hg-Lampe ($\lambda = 185 \text{ nm}$; Weg A₂).

Weg B ₁	Weg B ₂	Weg A ₂	Zuordnung
626.8 (m)	–	626.8 (m)	4
727.7 (s)	727.7 (m)	727.7 (s)	8
798.5 (s)	798.5 (s)	798.5 (w)	3
834.9 (m)	–	834.9 (vw)	5
ca. 910 (br., s)	ca. 910 (br., s)	905.9 (w)	2
947.9 (m)	947.9 (w)	947.9 (vw)	6
971.0 (m)	971.0 (w)	971.0 (vw)	3
988.4 (m)	988.4 (w)	988.4 (vw)	2
1300.2 (vs)	1300.2 (m)	1300.2 (s)	7
1317.2 (w)	–	1317.2 (w)	8
1432.9 (s)	1432.9 (m)	1432.9 (w)	6
1448.5 (m)	1448.5 (m)	1448.5 (vw)	2
ca. 1955 (br., w)	–	–	5
2978.0 (m)	–	–	6
3007.5 (s)	–	–	7
3094.5 (m)	–	–	6
3265.1 (m)	–	–	8

ches von **1** sind Propen **2** und das Allylradikal **3**, deren Signale gleichzeitig im Spektrum auftreten. Zu einem späteren Zeitpunkt lassen sich die Folgeprodukte von **2** und **3**, Propin **4** und Allen **5**, nachweisen. Dieser Verlauf der Photolyse entspricht den Experimenten mit getrennt eingesetztem **2** und **5** in einer halogendotierten Xenonmatrix: **2** liefert bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$ neben **3** auch **4** und **5**, während **5** langsam zum thermodynamisch stabileren Propin **4** isomerisiert.^[7] Die primär zu beobachtenden Produkte des parallel ablaufenden C-C-Bindungsbruches von **1** sind Ethen **6** und Methan **7**. Praktisch gleichzeitig setzt jedoch auch das Wachstum der Signale von Acetylen **8**, einem Folgeprodukt von **6**, ein. In keinem Stadium der Photolyse sind die Signale von Methyl- und Ethylradikalen^[8] zu registrieren. Dies ist jedoch nicht überraschend, da die beiden Radikale innerhalb eines Matrixkäfigs entstehen und diese sowohl eine Rückbildung des Eduktes **1** als auch Folgereaktionen, wie die Disproportionierung zu **6** und **7**, eingehen können.

Diese Befunde machen deutlich, daß bei Bestrahlung in einer Br-dotierten Xenonmatrix eine Fragmentierung von **1** über zwei Reaktionskanäle, einen C-H- und einen C-C-Bindungsbruch, möglich ist. Da eine direkte Absorption der eingestrahlten Energie ($\lambda = 254 \text{ nm}$; $E = 112.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) durch den Kohlenwasserstoff **1** wegen der fehlenden UV-

Absorption nicht in Frage kommt, muß die eingestrahlte Energie zunächst durch eine Anregung der Halogenatome im festen Xenon aufgenommen und in den bereits erwähnten Xenon-Halogen-Exciplexen^[3] gespeichert werden. Der Mechanismus der Energieübertragung auf die Substratmoleküle und die Details der Bindungsspaltung sind nach wie vor offen. Außer einem Charge-Transfer-Komplex mit Löchern im Valenzband des festen Xenons^[2] sind auch Radikalkationen als Zwischenprodukte zu diskutieren. Eine Abschätzung (Born-Gleichung) der durch das Br-dotierte Xenon herabgesetzten Ionisierungsenergie von **1** liefert einen Wert von $I_{\text{Matrix}} \approx 5.4 \text{ eV} = 124.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($I_{\text{Gasphase}} = 10.95 \text{ eV} = 252.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[9]). Das heißt, die Größenordnung dieses Wertes ist annähernd identisch mit der durch die Strahlungsquelle zur Verfügung gestellten Energie. Die Geometrie des **1**-Radikalkations ist aus ESR-Experimenten bekannt.^[10] Eine der beiden C-C-Bindungen und eine der primären C-H-Bindungen sind stark verlängert. Die thermische Folgechemie des **1**-Radikalkations (unter anderem die Bildung des 1-Propylradikals^[11]) läßt sich durch diese veränderte Geometrie erklären. Wir fanden keinen experimentellen Hinweis für ein zwischenzeitliches Auftreten des **1**-Radikalkations. Aber es ist nicht auszuschließen, daß bei der Bestrahlung von **1** in einer mit Bromatomen dotierten Xenonmatrix die beobachteten Bindungsspaltungen über das Radikalkation^[12] von **1** ablaufen.

Belichtung von 1 in einer Xenonmatrix mit Laserlicht (Weg B₂): Propan **1** geht in einer Argonmatrix bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 254$ und 185 nm keine Photoreaktion ein. Bei Verwendung einer Xenonmatrix in Kombination mit einem Excimer-Laser (KrF; $\lambda = 248 \text{ nm}$) als Lichtquelle wird **1** dagegen in einer langsamen Reaktion (10% Umsatz nach zehn Stunden Photolyse) umgesetzt. Die Hauptprodukte dieser Photolyse sind die der C-H-Fragmentierung: Propen **2** und das Allylradikal **3**. Propin **4** und Allen **5** entstehen unter diesen Photolysebedingungen nicht (Tabelle 1). Die C-C-Spaltung von **1** spielt bei dieser Art der Anregung nur eine untergeordnete Rolle, denn die nachweisbaren Konzentrationen von **6–8** sind kleiner als im Falle der Bestrahlung in der Br-dotierten Matrix. Die Photolabilität von **1** bei Verwendung des Lasers ist auf den schon früher beschriebenen^[2d, 4, 5] Zwei-Photonen-Mechanismus zurückzuführen.

Belichtung von 1 in einer nicht dotierten Xenonmatrix mit einer Hg-Niederdruck-Lampe (Weg A₂): Die erstaunlichste Beobachtung ist, daß **1** in einer Xenonmatrix – aber nicht in einer Argonmatrix – selbst in Abwesenheit von Halogenatomen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 185 \text{ nm}$ einer Quecksilber-Niederdrucklampe (mit Interferenzfilter) umgesetzt werden kann. Unter diesen Bedingungen ist wegen der geringen Photonendichte ein Zwei-Photonen-Prozeß auszuschließen.

Die Produkte **2–6** dieser Photolyse (Abbildung 1, Tabelle 1) entsprechen denen des Experimentes in der dotierten Matrix, liegen jedoch in anderen relativen Konzentrationen vor. Ein zusätzliches intensives Signal bei $\tilde{\nu} = 2023.9 \text{ cm}^{-1}$ ist dem Kohlenstoff-Cumulen C₃ zuzuordnen.^[13] Abbildung 1 zeigt das Differenzspektrum nach 45.5stündiger Photolyse von **1** mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 185 \text{ nm}$. Der Umsatz beträgt nach dieser Belichtungsdauer 20%. Bei dieser Be-

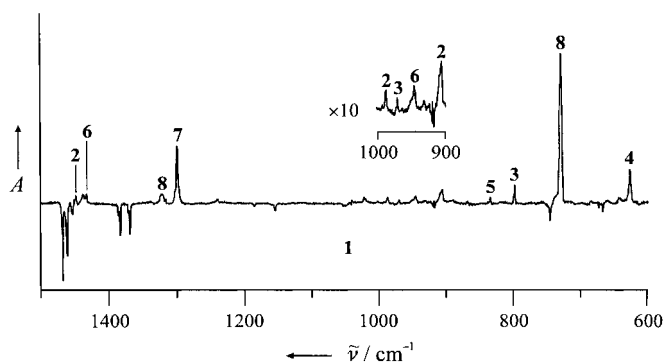


Abbildung 1. Differenzspektrum nach 45,5 h Photolyse von **1** in einer Xenonmatrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm (verschwindende Banden von **1** zeigen nach unten).

lichtung herrschen klar die Produkte der C-C-Fragmentierung, **7** und **8**, vor. Die photochemisch induzierten Reaktionsschritte sind vermutlich ähnlich wie bei der Bestrahlung in einer Br-dotierten Matrix (siehe oben). Das heißt, als Primärprodukte entstehen hauptsächlich Methan **7** und Ethen **6**, welches nachfolgend zu Acetylen **4** dehydriert wird.^[14]

Überraschend an der Spaltung von **1** in einer Xenonmatrix durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm ist die Tatsache, daß sie überhaupt abläuft – schließlich ist **1** unter den gleichen Bedingungen in einer Argonmatrix photostabil. Ein Vergleich mit dem Gasphasen-UV-Spektrum von **1**^[15] und dem Spektrum eines Filmes von festem **1**^[16] zeigt, daß die langwellige Kante der Absorption bei $\lambda \approx 160$ nm liegt. Die beobachtete Umsetzung kann also ihre Ursache nicht in einer direkten $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption (Weg A_1) haben. Selbst unter der Annahme einer bathochromen Verschiebung der Absorptionskante um $\Delta\lambda \approx +10$ nm, wie sie nach eigenen Versuchen z. B. bei 1,3-Butadien oder bei Trimethylamin beim Wechsel des Matrixmaterials von Argon zu Xenon beobachtet wird, ist eine direkte $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption unwahrscheinlich. Ergänzend sei angemerkt, daß auch eine Energieübertragung mit einem Triplett-Sensibilisator unter den angewandten Matrixbedingungen auszuschließen ist.

Offenbar bewirkt die Verwendung des Matrixmaterials Xenon eine Veränderung im Absorptionsverhalten. Es ist bekannt,^[17, 18] daß durch die Wahl von Xenon als Matrixmaterial der Verlauf einer photochemischen Reaktion durch einen externen Schweratomeffekt beeinflusst werden kann. Nach einer direkten Absorption ($S_1 \leftarrow S_0$) des eingestrahlten Lichtes kann ein durch das Xenon begünstigtes Intersystem Crossing auftreten und so einen anderen Reaktionsverlauf als in einem gängigen Matrixmaterial (z. B. Argon oder Stickstoff) möglich machen.

Xenon hat auch einen Einfluß auf die Phosphoreszenz-Lebensdauer von eingebetteten Substratmolekülen. So beträgt diese für Benzol in Argon 16 s, in Xenon jedoch nur 0,07 s.^[19] Der externe Schweratomeffekt beschleunigt den $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang. Selbst für ein direktes Erreichen der T_1 -Hyperfläche durch Absorption eines in einer Xenonmatrix isolierten Moleküls gibt es Beispiele. So kann der verbotene $T_1 \leftarrow S_0$ -Übergang von α -Chlornaphthalin in Gegenwart von Xenon unter hohem Druck direkt gemessen werden. Diese Absorption wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit

dem externen Schweratom Xenon erst meßbar.^[20] Eine direkte $T_1 \leftarrow S_0$ -Absorption kann auch chemische Konsequenzen haben: Die Belichtung von *cis*- oder *trans*-1,2-Dichlorethen in einer Xenonmatrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 300$ nm bewirkt eine Isomerisierung des jeweiligen Alkens,^[21] obwohl für diese Eduktmoleküle im Bereich des eingestrahlten Lichts keine $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorption möglich ist. Der $T_1 \leftarrow S_0$ -Übergang liegt für die Chlorethene jedoch bei 300–400 nm (gemessen in Gegenwart von Sauerstoff^[22]).

Wir nehmen an, daß auch bei der Bestrahlung von **1** in einer Xenonmatrix mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 185$ nm durch den externen Schweratomeffekt von Xenon eine direkte $T_1 \leftarrow S_0$ -Anregung erreicht wird. Nach den bisher vorliegenden Rechnungen über die angeregten Zustände von **1** sollten die Triplettzustände energetisch wenig (0,15–0,30 eV) unterhalb der Singulettzustände liegen.^[23] Bei einem reinen gesättigten Kohlenwasserstoff führt eine $\sigma^* \leftarrow \sigma$ -Anregung zu einem dissoziativen Rydberg-Zustand. Ausgehend von einem solchen Anregungszustand lassen sich die beobachteten Fragmentierungsreaktionen erklären.

Fazit: Eine Bindungsspaltung durch indirekte Bestrahlung von Substratmolekülen in einer halogendotierten Xenonmatrix (Weg B_1) ist selbst bei spannungsfreien, offenkettigen Kohlenwasserstoffen möglich. Darüber hinaus läßt sich durch den Schweratomeffekt des Xenons (Weg A_2) eine Fragmentierung der matrixisolierten Moleküle erreichen.

Eingegangen am 22. Januar 1999 [Z12947]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2038–2041

Stichwörter: Halogene • Matrixisolation • Photochemie • Xenon

- [1] G. Maier, J. Endres, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1590–1597.
- [2] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Lanz, R. Troß, D. Jürgen, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 119–121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 74–76; b) G. Maier, D. Jürgen, R. Troß, H. P. Reisenauer, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Chem. Phys.* **1994**, 189, 383–399; c) G. Maier, S. Senger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 605–606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 558–559; d) G. Maier, S. Senger, *Liebigs Ann.* **1996**, 45–47; e) G. Maier, S. Senger, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5857–5861; f) G. Maier, A. Bothur, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2063–2072.
- [3] a) M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 5660–5681; b) M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 4102–4123; c) M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 4124–4136.
- [4] W. G. Lawrence, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 6199–6207.
- [5] G. Maier, C. Lautz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 769–776.
- [6] a) H. M. Kunttu, J. A. Seetula, M. Räsänen, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 5630–5635; b) H. M. Kunttu, J. A. Seetula, *Chem. Phys.* **1994**, 189, 273–292.
- [7] S. Senger, Diplomarbeit, Universität Gießen, **1993**.
- [8] J. Pacansky, M. Dupuis, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 415–421.
- [9] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 1* **1988**, 17, 127.
- [10] K. Toriyama, M. Okazaki, K. Nunome, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3955–3963.
- [11] K. Toriyama, K. Nunome, M. Iwasaki, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 5891–5912.
- [12] Bezüglich Untersuchungen in Argonmatrizes siehe: T. Bally, *Chimia* **1994**, 48, 378–386.
- [13] A. Lakhli, R. Dahoo, M. Vala, J. Szczepanski, S. Ekern, *Chem. Phys.* **1997**, 222, 241–257.

- [14] P. Borrell, A. Cervenka, J. W. Turner, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2293–2298.
 [15] J. W. Raymond, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 430–448.
 [16] B. A. Lombos, P. Sauvageau, C. Sandorfy, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 382–384.
 [17] S. T. Collins, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4258–4264.
 [18] J. Lundell, M. Krajewska, M. Räsänen, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6643–6650.
 [19] M. R. Wright, R. P. Frosch, G. W. Robinson, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 934–935.
 [20] A. Grabowska, *Spectrochim. Acta* **1963**, *19*, 307–313.
 [21] S. L. Laursen, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2328–2333.
 [22] Z. R. Grabowski, A. Bylina, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, *60*, 1131–1136.
 [23] A. Richartz, R. J. Buenker, S. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* **1978**, *31*, 187–196.

Metathese von Alkanen: Belege für eine entartete Ethanmetathese an einem Silicat-gestützten Tantalhydrid, das durch Oberflächen-Organometallchemie hergestellt wurde**

Olivier Maury, Laurent Lefort, Véronique Vidal, Jean Thivolle-Cazat* und Jean-Marie Basset*

Wir berichten hier über Belege für einen katalytischen Prozeß, bei dem Ethanmoleküle unter milden Bedingungen an dem Silicat-gestützten Tantal(III)-hydrid-Katalysator ($(\text{SiO})_2\text{Ta}-\text{H}$ ($[\text{Ta}]_s-\text{H}$ **1**)^[1] Methylgruppen austauschen. Vor kurzem konnten wir zeigen, daß der Oberflächenkomplex **1** die Metathese linearer und verzweigter Alkane katalysiert und ein vorhandenes Alkan wirkungsvoll in eine Mischung von Alkanen mit höheren und niedrigeren relativen Molekülmassen umwandelt. Ethan wird beispielsweise in Methan, Propan und (in geringerem Maß) schwerere Alkane umgewandelt [Gl. (1)].^[2]



Bei dieser unerwarteten katalytischen Reaktion werden Alkan-C-C-Bindungen sowohl gespalten als auch gebildet,^[3] was simultan oder schrittweise am Metallzentrum ablaufen kann. Die Metathesereaktion von Alkenen wurde in den späten sechziger Jahren entdeckt und stand seither im Mittelpunkt zahlreicher Untersuchungen.^[4] Insbesondere wurde gezeigt, daß zusammen mit dem produktiven Prozeß ein entarteter Prozeß auftritt, bei dem die Reagensmolekülbestandteile nur „durchmischt“ werden. Als Beleg dafür gilt die

Beobachtung, daß mit einer Mischung von tetra- und nicht deuteriertem Ethylen an mehreren Katalysatoren zweifach deuteriertes Ethylen erhalten wird. Wir konnten nun nachweisen, daß bei der Alkanmetathese ein ähnlicher Prozeß auftritt, indem wir ^{13}C -markiertes Ethan ($^{13}\text{CH}_3-\text{CH}_3$) einsetzten.

Die Metathese von ^{13}C -markiertem Ethan in Gegenwart von **1** wurde bei 150°C in einem Chargenreaktor durchgeführt; die Gasphase wurde chromatographisch analysiert und die Ethan-Isotopenverteilung durch GC/MS-Kopplung bestimmt. Nach 1 h ließen sich die erwarteten Metatheseprodukte Methan, Propan, Isobutan, Butan sowie Spuren von Pentan und Isopentan nachweisen. Nach 100 h waren die Ethanmoleküle zu 11 % in die Metatheseprodukte umgewandelt, was ungefähr 13 Cyclen entspricht (Abbildung 1a). Unter diesen Bedingungen waren Aktivität und Selektivität der Reaktion unabhängig davon, ob markiertes oder unmarkiertes Ethan eingesetzt wurde (siehe *Experimentelles*).

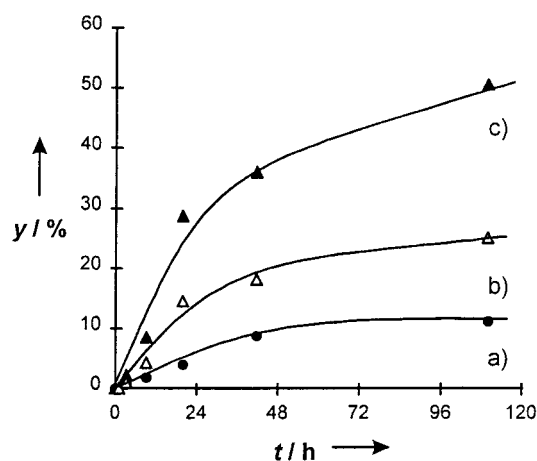


Abbildung 1. Menge y an einfach markiertem Ethan, das a) in andere Alkane (Methan, Propan, Butane), b) in unmarkiertes und zweifach markiertes Ethan (nachweisbare entartete Metathese) und c) in unmarkiertes, ein- und zweifach markiertes Ethan (berechnete entartete Metathese) umgewandelt wurde, als Funktion der Zeit.

Die Analyse der Gasphase ergab, daß neben der Bildung höherer Alkane ein weiterer Prozeß auftritt: einfach markiertes Ethan wird zu nahezu gleichen Teilen in seine unmarkierten und zweifach markierten Isotopomere umgewandelt (Abbildung 2). Die Anfangsgeschwindigkeit dieses Prozesses (Abbildung 1 b) ist ungefähr 2.5mal so hoch wie die der normalen Metathesereaktion (Abbildung 1 a). Dieses Verhältnis änderte sich während der Reaktion nicht; nach 100 h waren deshalb 25 % der Ausgangsverbindung in eine 1:1-Mischung aus Ethan und zweifach markiertem Ethan umgewandelt worden und nur ca. 11 % in andere Alkane.

Die Alkanmetathese an **1** ist der Olefinmetathese in einigen Punkten ähnlich. Tatsächlich sind an der zweiten Reaktion meist zwei Prozesse beteiligt: einer, der das Substrat in seine niederen und höheren Homologe umwandelt, und einer, der nur die Reagensmolekülbestandteile durchmischt. Analog dazu bezeichnen wir die Umwandlung von Ethan in andere Alkane als *produktive* und die Umwandlung von einfach markiertem Ethan in seine Isotopomere als *entartete*

[*] Dr. J. Thivolle-Cazat, Dr. J.-M. Basset, Dr. O. Maury, Dr. L. Lefort, Dr. V. Vidal
 Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface
 UMR 9986 CNRS-CPE Lyon
 43, boulevard du 11 Novembre 1918
 F-69616 Villeurbanne Cedex (Frankreich)
 Fax: (+33) 4724317-93/-95
 E-mail: basset@mulliken.cpe.fr

[**] Wir danken Dr. B. Maunders, Dr. C. Copéret, Dr. F. Lefèvre und Dr. G. P. Nicolai für fruchtbare Diskussionen.