

Schema 3. Vorschlag für den Bildungsmechanismus von **1**.

rung in Pentan oder mit Lithiumnaphthalenid in THF zu **1**, 40–50 % Ausbeute) von Berndt et al.^[9] gestützt wird. Wir nehmen an, dass durch Enthalogenierung der Edukte in Hexan das Triboran **3** gebildet wird, aus dem unter Chlorid-Eliminierung und Me₂N-Wanderung das Radikal **4** entsteht. Nach Dimerisierung von **4** zu **5** könnte unter erneuter Chlorid-Eliminierung die Cyclisierung zu **1** erfolgen.

Experimentelles

1: 2 mL NaK_{2,8}-Legierung werden in 100 mL Hexan vorgelegt. Anschließend gibt man langsam eine Mischung von 4.17 g (23 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) und 2.90 g (23 mmol) Dichlordimethylaminoboran zu. Es wird 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird abfiltriert und das braune Filtrat eingengt. Aus Hexanlösung des öligen Rohprodukts (2.3 g) kristallisiert **1** bei –80 °C (20 mg 0.5 %), Schmp. 105 °C.

¹¹B-NMR (C₆D₆, 96 MHz): δ = 6 (Linienbreite 330 Hz), 41 (350 Hz), 63 (350 Hz); HR-EI-MS *m/z*: ber. für ¹²C₁₂¹H₃₆¹¹B₆¹⁴N₆: 330.3560, gef.: 330.3516.

Eingegangen am 5. November 2001 [Z18159]

- [1] C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1772–1774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1666–1668.
- [2] G. Urry, A. G. Gerret, H. I. Schlesinger, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 396–400.
- [3] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35–48.
- [4] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
- [5] H. Nöth, H. Pommerening, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 481–482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 482.
- [6] Die mit GIAO-B3LYP/6-311 + G**/B3LYP/6-31G* berechneten chemischen Verschiebungen im ¹¹B-NMR-Spektrum stimmen gut mit den experimentellen Werten für **1** überein: B₆(NH₂)₆: δ = 5.4 (B1), 37.1 (B3), 63.4 (B2); B₆(NMe₂)₆: δ = 7.4 (B1), 38.2 (B2), 63.1 (B3).
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: triklin, *P* $\bar{1}$, C₁₂H₃₆B₆N₆, *a* = 7.286(2), *b* = 8.069(3), *c* = 9.720(6) Å, α = 85.42(2)°, β = 72.73(5)°, γ = 74.16(3)°, *V* = 525.0(4) Å³, *Z* = 1. Die untersuchten Kristalle waren verzwillingt. Intensitätsmessung mit Bruker-AXS-SMART 1000 Diffraktometer mit einem CCD-Flächenzähler (MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å), –83 °C), 11335 Reflexe (θ_{max} = 32°); Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen *F*²; [8] Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, Wasserstoffatome lokalisiert und isotrop verfeinert; 192 Parameter mit *R*1 = 0.0556 (beobachtete Reflexe), *wR*2 = 0.1497 (alle Reflexe). CCDC 167559 (**1**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL NT 5.1, Bruker AXS, Madison, WI, **1999**.

- [9] C. Präsang, M. Hofmann, G. Geiseler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1597–1599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1526–1529.
- [10] Alle Energien wurden in den angegebenen Punktgruppen auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau minimiert und durch Frequenzrechnungen charakterisiert. Relative Energien beruhen auf nachfolgenden Energierechnungen mit B3LYP/6-311 + G**, wobei Korrekturen durch unskalierte Nullpunktschwingungsenergien berücksichtigt wurden. Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 98 durchgeführt: Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [11] Das globale B₄H₄-Minimum wurde als B₃-Ring mit einer verbrückenden BH-Gruppe beschrieben: P. Mach, I. Hubač, A. Mavridis, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 469–474.
- [12] **1u**²⁻ ist in D_{4h}-Symmetrie ein Übergangszustand, **1u** und **1u**²⁺ (jeweils D_{2h}) sind stationäre Punkte dritter Ordnung. Die elektronischen Strukturen entsprechen den schematischen Darstellungen.
- [13] Sowohl B_nH_n als auch B_n(NH₂)_n (*n* = 3–6) wurden berechnet: M. L. McKee, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 321–330.
- [14] Wir danken einem der Gutachter für die Anregung, einen Bildungsmechanismus vorzuschlagen. Aufgrund der geringen Ausbeute an **1**, das anstelle des konzipierten *cyclo*-Triborans entstanden war, hatten wir ursprünglich keinen Mechanismus formuliert.
- [15] K. H. Hermannsdörfer, E. Matejčikova, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 516–527.

Charakterisierung und Photochemie des Silan-Aluminium-Komplexes Al·SiH₄ und der Photoproducte HAlSiH₃ und AlSiH₃ in einer festen Argonmatrix**

Benjamin Gaertner und Hans-Jörg Himmel*

Die Aktivierung von C-H- oder Si-H-Bindungen ist eine sowohl unter grundlegenden als auch industriellen Gesichtspunkten intensiv erforschte Reaktion.^[1] 1995 konnte der erste Übergangsmetallkomplex mit η²-gebundenem SiH₄, *cis*-[Mo(η²-SiH₄)(CO)(R₂PC₂H₄PR₂)₂] **1** (R = Ph, *i*Bu, Et),^[2] synthetisiert werden. Wie mit ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt werden konnte, steht **1** in Lösung im Gleichgewicht mit dem Komplex [MoH(SiH₃)(CO)(R₂PC₂H₄PR₂)₂], der ein siebenfach koordiniertes Mo-Zentrum aufweist. Seitdem wurden weitere Komplexe gefunden, z. B. [(PR₃)₂H₂Ru(SiH₄)RuH₂(PR₃)₂]

[*] Dr. Dr. H.-J. Himmel, Dipl.-Chem. B. Gaertner
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-4854
E-mail: himmel@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. H. Bürger, Wuppertal, für die großzügige Spende einer SiH₃D-Probe.

(R = Cy, *i*Pr), bei dem der SiH_4 -Ligand zwei Dihydridobis(phosphan)ruthenium-Einheiten verbrückt.^[3]

Aufgrund dieser bemerkenswerten experimentellen Befunde wurden solche Silan Komplexe auch theoretisch untersucht.^[4] Man nimmt im Allgemeinen an, dass sich die Silan-Metall-Bindung aus einer dativen Bindung des $\sigma(\text{Si-H})$ -Orbitals in die unbesetzten Metallorbitale geeigneter Symmetrie und einer $d(\text{M}) \rightarrow \sigma^*(\text{Si-H})$ -Rückbindung zusammensetzt (M = Übergangsmetall). Dieser Typ von Wechselwirkung ist bei Hauptgruppenelementen wie Al nicht plausibel. Hier ist lediglich eine Beteiligung von p-Orbitalen vorstellbar, die zu einer weit aus schwächeren Bindung zwischen Metallatom und Ligand führt. Erste Experimente lassen allerdings vermuten, dass der Komplex ausreichend stabil ist, um in festen Inertgasmatrices bei Temperaturen nahe 10 K gebildet und untersucht werden zu können.^[5] Wir berichten hier über die detaillierte Charakterisierung von Al· SiH_4 **A** und seiner Photoprodukte, der Al^{II}-Spezies HAlSiH_3 **B** und der Al^I-Spezies AlSiH_3 **C** in einer festen Ar-Matrix bei 12 K.

In einer Knudsen-Zelle bei 1100 °C erzeugte Al-Atome wurden zusammen mit einem Gemisch aus Ar und 0.1–5 % SiH_4 auf einer polierten und auf 12 K gekühlten Kuperoberfläche abgeschieden. Die Matrix wurde anschließend mehreren Photolysezyklen ausgesetzt, wobei vor und nach jeder Photolyse IR-Spektren aufgenommen wurden. Da einige der Produktabsorptionen nahe denen von SiH_4 liegen, war es notwendig, die Halbwertsbreiten der SiH_4 -Banden und damit die SiH_4 -Konzentrationen (0.1 % SiH_4 in Ar, Abbildung 1) möglichst klein zu halten.

Da niedrige Konzentrationen allerdings zu schwachen Signalen führten, wurden auch Experimente mit höheren SiH_4 -Konzentrationen (1.5 % SiH_4 in Ar, Abbildung 2) durchgeführt.

Außer den Absorptionen von SiH_4 ^[6] weist das unmittelbar nach der Abscheidung aufgenommene Spektrum Banden eines offenbar spontan gebildeten Produkts **A** der Reaktion von Al mit SiH_4 auf (Abbildung 1). Diese liegen bei 2181.1, 2174.5, 2131.4, 901.7 und 892.4 cm^{-1} (stärkste Absorption). Einige dieser Banden sind von SiH_4 verdeckt und daher nicht im Originalspektrum zu sehen; im Differenzspektrum (Abbildung 1b) sind sie aber deutlich zu erkennen. Durch Photolyse bei $\lambda \approx 410$ nm verschwinden diese Banden rasch, und es tauchen neue Banden bei 2158.4, 2127.6, 2113.3, 1780.9 und 846.2 cm^{-1} auf, die alle einem Reaktionsprodukt **B** zugeordnet werden können. Die stärkste Absorption bei

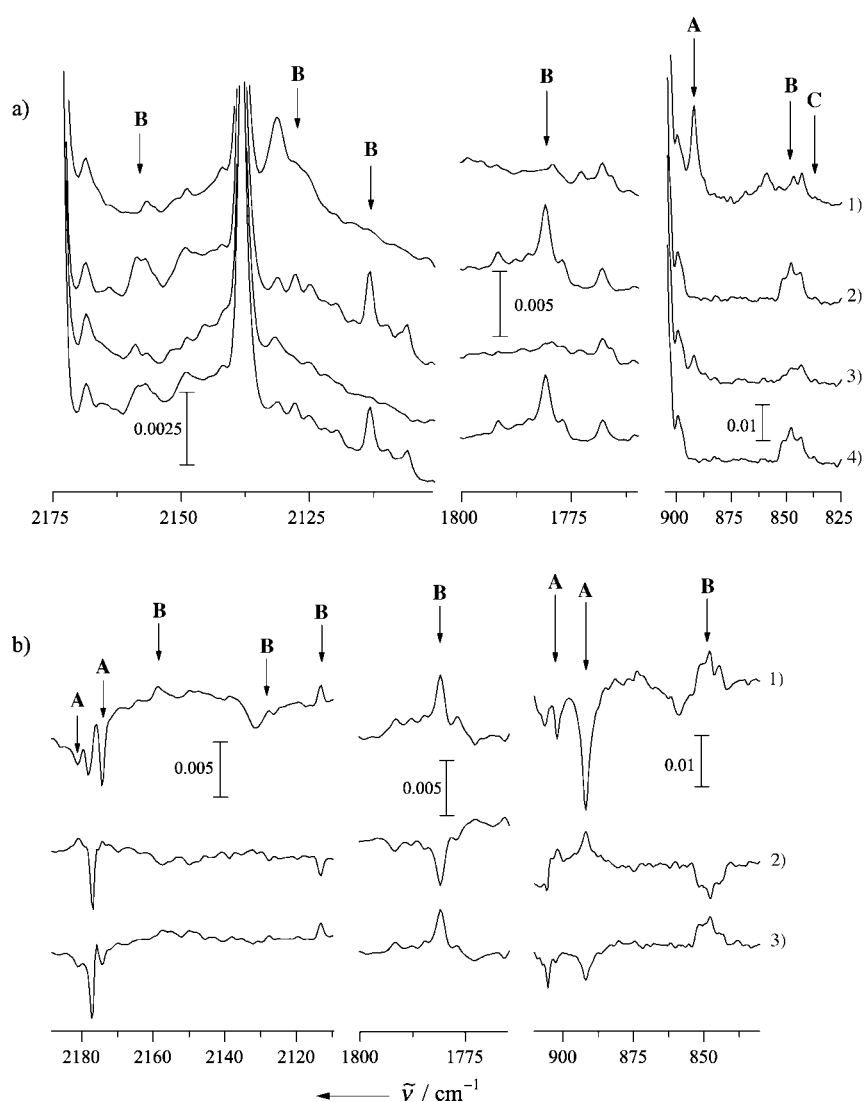


Abbildung 1. a) IR-Spektren für die Reaktion von Al-Atomen mit 0.1 % SiH_4 in einer Ar-Matrix: 1) nach der Abscheidung, 2) nach Photolyse bei $\lambda \approx 410$ nm, 3) nach Photolyse bei $\lambda \approx 580$ nm und 4) nach nochmaliger Photolyse bei $\lambda \approx 410$ nm. b) IR-Differenzspektren für die Reaktion von Al-Atomen mit 0.1 % SiH_4 in einer Ar-Matrix: 1) Spektrum nach Photolyse bei $\lambda \approx 410$ nm abzüglich Spektrum nach der Abscheidung; 2) Spektrum nach Photolyse bei $\lambda \approx 580$ nm abzüglich Spektrum nach Photolyse bei $\lambda \approx 410$ nm und 3) Spektrum nach nochmaliger Photolyse bei $\lambda \approx 410$ nm abzüglich Spektrum nach Photolyse bei $\lambda \approx 580$ nm.

1780.9 cm^{-1} liegt in einem für $\nu(\text{Al-H})$ -Streckschwingungen in Al^{II}-Spezies charakteristischen Bereich (HAlNH_2 : 1761.1,^[7] HAlCH_3 : 1764/1746,^[8] HAlH : 1806.3/1769.5^[9] und HAlPH_2 : 1768.2 cm^{-1} ^[10]). Die Absorption bei 846.2 cm^{-1} liegt in einem Bereich, der für $\delta(\text{SiH}_3)$ -Deformationsschwingungen typisch ist (HHgSiH_3 : 867.8/871.4 cm^{-1} ^[11]).^[12]

Durch Photolyse bei $\lambda \approx 580$ nm verschwinden die Absorptionen von **B** unter erneutem Auftauchen der Absorptionen von **A**. Der Prozess kann durch eine zweite Photolyse bei $\lambda \approx 410$ nm wiederholt werden, wobei die Banden für **B** in nahezu gleicher Intensität wie bei der ersten Photolyse entstehen. **A** und **B** können somit fast reversibel ineinander überführt werden.

Photolyse der Matrix mit Breitband-UV/Vis ($\lambda = 200$ –800 nm) ergibt eine Abnahme der Absorptionen von **B**. Eine Zunahme der Konzentration von **A** wird hier nicht beob-

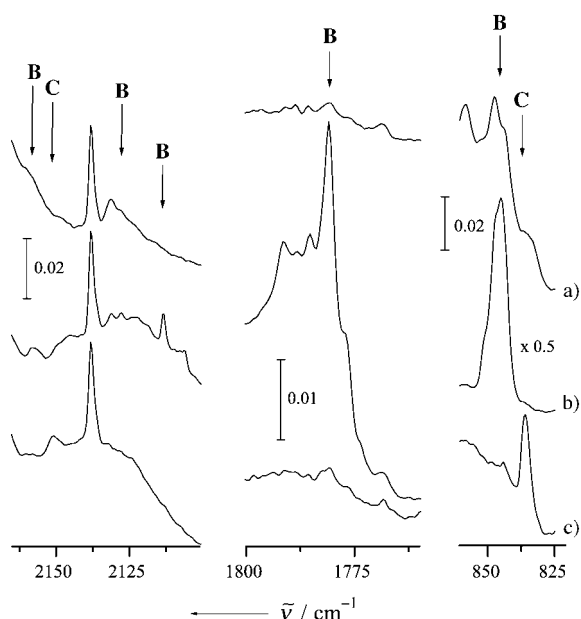


Abbildung 2. IR-Spektren für die Reaktion von Al-Atomen mit 1.5 % SiH₄ in einer Ar-Matrix: a) nach der Abscheidung, b) nach Photolyse bei $\lambda \approx 410$ nm und c) nach Photolyse bei $\lambda = 200$ –800 nm.

achtet, stattdessen treten zwei neue Absorptionen bei 836.2 und 2151.3 cm⁻¹ auf (Abbildung 2), die dem photostabilen Reaktionsprodukt **C** zugeordnet werden können. Die intensivere der beiden Absorptionen (bei 836.2 cm⁻¹) liegt in einem für $\delta(\text{SiH}_3)$ -Deformationsschwingungen typischen Bereich.

Es wurden Experimente mit SiD₄ und SiD₃H anstelle von SiH₄ sowie mit unterschiedlichen Konzentrationen von SiH₄ und Al in der Matrix durchgeführt. Die Photolysen entsprechen denen für Al/SiH₄, allerdings sind die Produktabsorptionen verschoben. In den Experimenten mit SiD₄ absorbieren **A** und **B** bei 1580.5, 661.2 (höchste Intensität), 639.7, 623.6 bzw. bei 1543.7, 1297.8, 630.8 cm⁻¹, in den Experimenten mit SiD₃H bei 2171.9, 2128.8, 1577.7, 818.1, 813.8, 665.2, 640.8 bzw. bei 2109.1, 1781.1, 1297.4, 810.4, 631.0 cm⁻¹.

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse und detaillierter quantenchemischer Rechnungen kann **A** als Komplex Al·SiH₄ und **B** als dazu isomeres HAlSiH₃ identifiziert werden.^[13] Die Reaktion $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ ist photolytisch reversibel [Gl. (1)].



Bei **C** handelt es sich vermutlich um die einfache Al^I-Spezies AlSiH₃. In anderen Fällen wurde gezeigt, dass Aluminiumhydride bei Photolyse mit Breitband-UV/Vis unter Verlust eines H-Atoms zerfallen, obwohl dieser Prozess endotherm ist (ca. 220 kJ mol⁻¹ für den Zerfall von HAlSiH₃ zu AlSiH₃ und H-Atomen). AlH₂^[9] oder HAlNH₂^[7] etwa zerfallen photolytisch bei $\lambda = 200$ –800 nm zu AlH bzw. AlNH₂.

Die Experimente liefern Hinweise zu strukturellen Details der Verbindungen, die mit Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen übereinstimmen. Der Al·SiH₄-Komplex ist C_{2v}-symmetrisch, und das Al-Atom ist nahe einer der Kanten des

leicht verzerrten SiH₄-Tetraeders platziert, wodurch eine η^2 -Koordination resultiert (Abbildung 3). In Tabelle 1 sind die

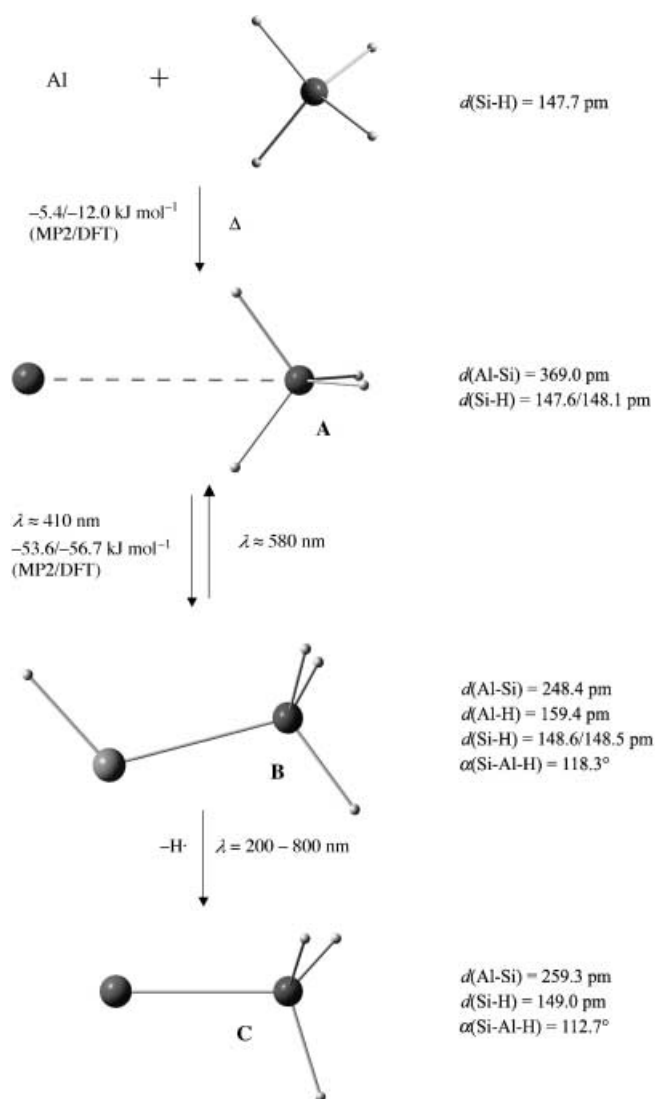


Abbildung 3. Photolyse von Al-Atomen mit SiH₄ unter Bildung von Al·SiH₄, HAlSiH₃ und AlSiH₃; die berechneten Strukturparameter sind jeweils angegeben.

experimentellen Wellenzahlen den berechneten gegenübergestellt. Aus den Positionen der $\nu(\text{Si-H})$ -Strettschwingungen lassen sich, wenn auch nur qualitativ, strukturelle Informationen ableiten. Demnach sind zwei der $\nu(\text{Si-H})$ -Schwingungen relativ zur asymmetrischen $\nu(\text{Si-H})$ -Strettschwingung im freien SiH₄ rot- und zwei blauverschoben. Daraus folgt, dass die direkt an der Al-SiH₄-Koordination beteiligten Si-H-Bindungen verlängert und die vom Al-Zentrum wegragenden Si-H-Bindungen verkürzt sind. Gründe hierfür sind entweder ein geringer Ladungstransfer vom SiH₄-Liganden zum Al-Zentrum oder Polarisierungseffekte. Der Ladungstransfer ist (falls überhaupt vorhanden) viel kleiner als im Al·NH₃-Komplex, für den er durch IR-^[7] und EPR-Studien^[14] zweifelsfrei belegt ist.^[15]

Unsere Ergebnisse zeigen, dass das Insertionsprodukt HAlSiH₃ keine Wasserstoffbrücken aufweist, sondern eine

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Wellenzahlen [cm^{-1}] (IR-Intensitäten [kmol^{-1}] in Klammern) für $\text{Al} \cdot \text{SiH}_4$, HAlSiH_3 und AlSiH_3 .

$\text{Al} \cdot \text{SiH}_4$			HAlSiH_3			AlSiH_3		
beob.	ber. ^[a]	Zuordnung	beob.	ber. ^[a]	Zuordnung	beob.	ber. ^[a]	Zuordnung
2174.5	2173.7 (254)	$\nu_1(\text{a}_1)$	2158.4	2161.9 (79)	$\nu_1(\text{a}')$	2151.3	2093.7 (99)	$\nu_1(\text{a}_1)$
2131.4	2125.9 (49)	$\nu_2(\text{a}_1)$	2113.3	2126.7 (57)	$\nu_2(\text{a}')$	836.2	822.4 (211)	$\nu_2(\text{a}_1)$
^[b]	928.5 (45)	$\nu_3(\text{a}_1)$	1780.9	1780.2 (220)	$\nu_3(\text{a}')$	^[c]	308.2 (52)	$\nu_3(\text{a}_1)$
892.4	868.9 (319)	$\nu_4(\text{a}_1)$	^[b]	904.9 (32)	$\nu_4(\text{a}')$	^[b]	2106.1 (103)	$\nu_4(\text{e})$
^[c]	136.7 (5)	$\nu_5(\text{a}_1)$	846.2	836.5 (221)	$\nu_5(\text{a}')$	^[b]	907.5 (20)	$\nu_5(\text{e})$
^[b]	827.0 (0.1)	$\nu_6(\text{a}_2)$	^[b]	575.5 (48)	$\nu_6(\text{a}')$	^[c]	302.7 (24)	$\nu_6(\text{e})$
2181.1	2173.1 (71)	$\nu_7(\text{b}_1)$	^[b]	412.9 (31)	$\nu_7(\text{a}')$			
^[b]	748.7 (34)	$\nu_8(\text{b}_1)$	^[c]	345.8 (3)	$\nu_8(\text{a}')$			
^[c]	282.1 (0.3)	$\nu_9(\text{b}_1)$	2127.6	2139.7 (71)	$\nu_9(\text{a}'')$			
^[c]	2125.8 (19)	$\nu_{10}(\text{b}_2)$	^[b]	919.1 (28)	$\nu_{10}(\text{a}'')$			
901.7	879.3 (58)	$\nu_{11}(\text{b}_2)$	^[b]	425.1 (16)	$\nu_{11}(\text{a}'')$			
^[c]	343.8 (2)	$\nu_{12}(\text{b}_2)$	^[c]	331.4 (9)	$\nu_{12}(\text{a}'')$			

[a] DFT-Rechnungen: BP86-Methode mit TZVPP-Basisatz; $\text{Al} \cdot \text{SiH}_4$: C_{2v} -Symmetrie, HAlSiH_3 : C_s -Symmetrie, AlSiH_3 : C_{3v} -Symmetrie. [b] Intensität liegt unter der Nachweisgrenze oder die Absorption wird durch die stärkere SiH_4 -Bande verdeckt. [c] Außerhalb des detektierten Bereichs.

Struktur ähnlich der von HAlCH_3 mit einem nahe am Al-Atom lokalisierten ungepaarten Elektron hat (Abbildung 3). Eine Normalkoordinatenanalyse ergab Kraftkonstanten $f(\text{Al-H})$ und $f(\text{Al-Si})$ von 182.9 bzw. 107.0 Nm^{-1} (176.3 und 214.4 Nm^{-1} für $f(\text{Al-H})$ bzw. $f(\text{Al-C})$ in HAlCH_3).^[16] Die berechneten Wellenzahlen stimmen ausgezeichnet mit den experimentellen Werten überein (Tabelle 1).^[17] AlSiH_3 weist ausschließlich terminale Si-H-Bindungen auf. Eine Normalkoordinatenanalyse ergab eine Kraftkonstante $f(\text{Al-Si})$ von 120 Nm^{-1} (175.6 Nm^{-1} für AlCH_3).^[16] Laut Ab-initio-MP2- und DFT-BP86-Rechnungen ist die Photolyse von **A** zu **B** exotherm (−53.6 bzw. −56.7 kJ mol^{-1} ; TZVPP-Basisatz). Die Bildung der Al^{I} -Spezies **C** als photostabiles Endprodukt der Reaktion ist analog zu bereits beschriebenen Reaktionen von Al mit H_2 ^[9] sowie von Ga und In mit CH_4 .^[18]

Bei der Kokondensation von Aluminiumatom und Silan in einem Ar-Überschuss bei 12 K bildet sich der Komplex $\text{Al} \cdot \text{SiH}_4$. Unsere experimentellen Untersuchungen zeigen, in Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen, dass das Silanmolekül η^2 -koordiniert am Aluminiumatom vorliegt. Bei Photolyse mit Licht der Wellenlänge $\lambda \approx 410 \text{ nm}$ isomerisiert der Komplex zum Insertionsprodukt, dem Radikal HAlSiH_3 . Photolyse bei $\lambda \approx 580 \text{ nm}$ führt zurück zum $\text{Al} \cdot \text{SiH}_4$ -Komplex. Mit Breitband-UV/Vis-Strahlung ($\lambda = 200\text{--}800 \text{ nm}$) zerfällt HAlSiH_3 dagegen zu der monovalenten Al^{I} -Spezies AlSiH_3 . Alle Produkte wurden IR-spektroskopisch über Isotopensubstitution und Variieren der Ausgangskonzentrationen von Al und SiH_4 sowie durch quantenchemische Rechnungen charakterisiert.

Experimentelles

Aluminium (Merck, Reinheit 99.99%) wurde in einer mit einer Widerstandsheizung auf 1100 °C geheizten Bornitrid-Zelle verdampft. Der Metaldampf wurde zusammen mit einem Überschuss an silanhaltigem Argon auf einem blank polierten und auf 12 K gekühlten (Kryostat: Leybold LB 510) Kupferblock aufgedampft. Weitere Details zum Aufbau der Matrix sind in Lit. [18] beschrieben. Das Verhältnis $\text{SiH}_4\text{:Ar}$ lag typischerweise bei 0.1:100 und 5:100. Die Aufdampfgeschwindigkeiten betrugen ca. 2 mmol Matrixgas pro Stunde über eine Zeitspanne von 1.5 h. Analoge Experimente wurden mit SiD_4 und SiD_3H anstelle von SiH_4 durchgeführt. Verwendete Materialien: SiH_4 (Linde, >99.99%), SiD_4 (hergestellt durch Reaktion von LiAlD_4 mit SiCl_4), SiD_3H (hergestellt durch Reaktion von LiAlD_4 mit SiHCl_3) und Argon (Messer, 99.998%).

Gasgemische aus Argon und den verschiedenen Isotopologen des Silans wurden mit manometrischen Standardmethoden hergestellt.

Nach Aufdampfen und IR-Analyse der entstandenen Matrix wurde die Probe bei unterschiedlichen Wellenlängen photolytisiert; Änderungen wurden IR-spektroskopisch detektiert. Als Strahlungsquelle diente eine bei 70 W betriebene Hg-Mitteldruck-Lampe (Philips LP 125). Die IR-Strahlung wurde zur Minimierung von Heizeffekten durch einen Wasserfilter absorbiert. Die IR-Spektren wurden im Reflektionsmodus mit einem Bruker-113v-Spektrometer und entweder einem stickstoffgekühlten MCTB- oder einem DTGS-Detektor aufgenommen, wodurch ein Bereich von 4000–400 cm^{-1} abgedeckt wurde.

MP2- und DFT-Rechnungen (TZVPP-Basisatz) wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE^[19] durchgeführt.

Eingegangen am 29. Oktober 2001,
veränderte Fassung am 21. Januar 2002 [Z18130]

- [1] Siehe z.B.: R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245–269; U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 151–187; R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 828–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 789–805; D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 799–805; A. M. LaPointe, F. C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 906–917; J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 175–292.
- [2] X.-L. Luo, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1159–1160.
- [3] I. Atheaux, B. Donnadiou, V. Rodriguez, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, K. Hussein, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5664–5665.
- [4] Siehe z.B.: M.-F. Fan, G. Jia, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9915–9921.
- [5] M. A. Lefcourt, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6888; M. A. Lefcourt, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2616–2623.
- [6] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 2594–2608.
- [7] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9793–9807.
- [8] J. M. Parnis, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1204–1215.
- [9] P. Pullumbi, Y. Bouteiller, L. Manceron, C. Mijoule, *Chem. Phys.* **1994**, 185, 25–37.
- [10] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 396–407.
- [11] N. Legay-Sommaire, F. Legay, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 8759–8765.
- [12] IR-Absorptionen bei 2158.4, 2127.6, 2113.3, 1780.9 und 846.2 cm^{-1} wurden bereits in einer früheren Arbeit^[5] beobachtet und HAlSiH_3 zugeordnet.
- [13] B. Gaertner, H.-J. Himmel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] P. Kasai, H.-J. Himmel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] Versuche, den Komplex mit unserem UV/Vis-Spektrometer zu untersuchen, schlugen fehl, da die Strahlung der Lichtquelle den schnellen

Zerfall des Komplexes auslöste, wie IR-Spektren vor und nach einminütiger Bestrahlung belegten. Bei unserer Messanordnung (Spektrometer der Fa. Oriel Instruments, ausgerüstet mit einer Xe-, HgXe- oder Hg-Lichtbogenlampe (75 W) und einem Photodiodenarraydetektor, Modell 77112) sind die Gitter zwischen Matrix und Detektor platziert. Dadurch ist die Matrix der gesamten Strahlung ausgesetzt, die von der Lichtbogenlampe emittiert wird.

- [16] Die Normalkoordinatenanalysen wurden, sofern vorhanden, unter Verwendung der experimentellen Wellenzahlen durchgeführt, ansonsten wurden berechnete Werte eingesetzt.
- [17] Rechnungen für die deuterierten und teildeuterierten Verbindungen wurden ebenfalls durchgeführt. Beobachtete/berechnete Wellenzahlen [cm^{-1}] der intensivsten Banden: $\text{Al} \cdot \text{SiD}_4$: 1580.5/1567.7, 639.7/635.3, 661.2/660.6, 623.6/644.6; $\text{Al} \cdot \text{SiD}_3\text{H}$ (beide Isotopomere): 2171.9/2170.7, 2128.8/2127.7, 1577.7/1569.0, 818.1/818.0, 813.8/811.6, 665.2/659.5, 640.8/636.4; DAISiD_3 : 1543.7/1545.4, 1297.8/1282.2, 630.8/618.1; HAISiD_3 : 1781.1/1780.3, 631.0/618.1; DAISiD_2H : 2109.1/2134.3–2160.6 (abhängig vom Diederwinkel DAISiH), 1297.4/1282.2, 810.4/748.7–823.8 (abhängig vom Diederwinkel DAISiH); AISiD_3 : 618.4/600.3.
- [18] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, L. Andrews, *Organometallics* **2000**, *19*, 1060–1070.
- [19] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124; F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340; F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.

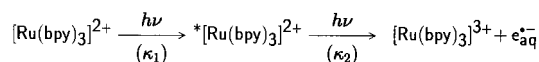
Photoionisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit Licht im nahen UV-Bereich: ein katalytischer Zyklus mit einer angeregten Spezies als Katalysator**

Martin Goez,* Martin Schiewek und
Mohammad H. O. Musa

Die Photoionisierung von $\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridin})\text{ruthenium(II)}$ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist der Archetyp einer Klasse von Reaktionen, die eine photochemische Wasserspaltung ermöglichen könnten:^[1] Das herausgeschlagene Elektron e_{aq}^- reagiert mit H^+ , was letztlich Wasserstoff liefert,^[2] und der verbleibende oxidierte Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ist thermodynamisch in der Lage, OH^- zu Sauerstoff zu oxidieren,^[1] wobei dies in der Praxis bisher nur durch die Zugabe von Kokatalysatoren^[3] oder in mikroheterogener Umgebung^[4] realisiert werden konnte. Hier identifizieren wir den angeregten Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Komplex $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als katalytisches Intermediat dieser Photoionisierung. Licht des

nahen UV-Bereiches (308 oder 355 nm) bewirkt sowohl die Ionisierung dieser Spezies als auch die Reduktion von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, wodurch der Ruthenium(II)-Komplex in seinem angeregten Zustand wiedergebildet wird.

Trotz des Modellcharakters der Photoionisierung in diesem System hat ihr Mechanismus bisher sehr wenig Aufmerksamkeit gefunden. Auf der Basis von Blitzlampenexperimenten mit polychromatischem Licht (300–360 nm, 17 μs Blitzdauer) und lediglich indirektem Nachweis von e_{aq}^- wurde ein konsekutiver Reaktionsmechanismus gemäß Schema 1 mit



Schema 1. Lineare Reaktionsfolge der Photoionisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

einer sehr geringen Quantenausbeute der eigentlichen Ionisierung (0.0015) vorgeschlagen.^[5a] Spätere Untersuchungen mittels Nanosekunden-Laserblitzlichtphotolyse und optischer Detektion von e_{aq}^- lieferten teilweise widersprüchliche Ergebnisse zur Abhängigkeit der Elektronenausbeute von der Anregungsintensität^[5b, c] und konzentrierten sich hauptsächlich oder ausschließlich^[5d] auf die Beeinflussung der Elektronenausbeute durch oberflächenaktive Moleküle.

Um den Mechanismus aufzuklären und die relevanten photokinetischen Parameter zu bestimmen, entschlossen wir uns, die Intensitätsabhängigkeit der Ausbeute nicht nur für das Endprodukt e_{aq}^- , sondern auch für das angenommene Intermediat $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zu untersuchen. Ein solches Vorgehen liefert selbstverständlich viel mehr Informationen über eine Reaktion, für die man mehr als nur einen Einzelschritt erwartet. Es wurden Laserblitzlichtphotolyse-Experimente mit verschiedenen Anregungswellenlängen und Beobachtung der Lumineszenz oder optischen Absorption durchgeführt (siehe *Experimentelles*).

Abbildung 1a zeigt die Abhängigkeit der Konzentrationen von $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und e_{aq}^- , jeweils relativ zur Ausgangskonzentration c_0 von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, von der Anregungsintensität bei 308 nm. Man sieht, dass sich ein hoher Umsatz erreichen lässt; bei der höchsten Laserintensität erreicht die Elektronenkonzentration fast 50 % von c_0 .

Weil die Konzentrationen von $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und e_{aq}^- sofort nach dem Ende des 308-nm-Pulses gemessen werden, muss die gesamte Reaktionsfolge, die zur Photoionisierung führt, innerhalb von etwa 25 ns abgeschlossen sein. Auf dieser Zeitskala sind bei den niedrigen verwendeten Konzentrationen bimolekulare Schritte zwischen zwei von Ruthenium abgeleiteten Spezies oder einer solchen Spezies und e_{aq}^- vernachlässigbar. Da die verwendeten Lösungen optisch dünn waren, können alle Absorptionsschritte als Prozesse erster Ordnung beschrieben werden.^[6] Für eine einfache zweistufige Photoreaktion gemäß Schema 1, d.h. den in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismus, würden die Intensitätsabhängigkeiten für die beobachteten Spezies durch die Gleichungen (1) und (2) gegeben sein. Diese Ausdrücke gelten für beliebige Formen der Laserpulse und hängen nur von deren Gesamtintensität I ab (siehe Lit. [6]). Die Konstanten κ_1 und κ_2 entsprechen Geschwindigkeitskonstanten in der Formalki-

[*] Prof. Dr. M. Goez, M. Schiewek, M. H. O. Musa
Fachbereich Chemie
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle/Saale (Deutschland)
Fax: (+49) 345-55-27657
E-mail: goez@chemie.uni-halle.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken einem Gutachter für den Vorschlag, das Abfangexperiment mit Benzoessäure durchzuführen. bpy = 2,2'-Bipyridin.