

- [3] a) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *29*, 41–55; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; c) M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 259–279; d) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1987**, *3*, 351–382; e) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 1–42; f) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762; g) M. Ehses, A. Romero, M. Peruzzini, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *220*, 107–140.
- [4] Bei der Reaktion mit MeHg^+ wurde $[(\text{triphos})\text{CoP}_3\text{HgMe}]\text{PF}_6$ erhalten: M. Di Vaira, D. Rovai, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1990**, *20*, 2477–2481. Zur Verwendung bifunktioneller Phosphinidencluster wie $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PH})]$ zur Bildung von 1D-Oligomeren siehe: C. C. Borg-Breen, M. T. Bautista, C. K. Schauer, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3952–3962.
- [5] a) M. Di Vaira, M. P. Ehses, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2331–2336; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 109–113.
- [6] M. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 229–230.
- [7] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 554–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 554–555.
- [8] J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 820–823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 783–786.
- [9] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59.
- [10] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049–2054.
- [11] B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 71–74.
- [12] a) O. J. Scherer, T. Mohr, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 379–385; b) C. Hoffmann, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 219–222; c) B. Koch, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1797–1802.
- [13] a) M. Detzel, T. Mohr, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142–1144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1110–1112; b) M. Detzel, G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1454–1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1321–1323; für NMR-spektroskopische Hinweise auf eine $\eta^2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$ -Koordination von **3** siehe: c) G. Friedrich, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**; M. Detzel, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**; d) O. J. Scherer, S. Weigel, G. Wolmershäuser, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1910–1916.
- [14] Infolge der Unlöslichkeit waren keine NMR-Untersuchungen möglich. Festkörper-NMR-Untersuchungen werden zurzeit durchgeführt.
- [15] Die Kristallstrukturanalysen von **4–6** wurden an STOE-IPDS-Diffraktometern mit $\text{Mo}(\text{K}_\alpha)$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) für **5** und $\text{Ag}(\text{K}_\alpha)$ -Strahlung ($\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$) für **4** und **6** durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97^[19a] und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[19b] verfeinert, wobei alle Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert wurden. Die H-Atome wurden in idealisierten Positionen fixiert und nach dem Reitermodell isotrop verfeinert. **4**: $0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$; $\text{C}_{10.5}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuFeP}_5$, $M_r = 487.37$, Kristallgröße $0.20 \times 0.14 \times 0.04 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 20.184(4)$, $b = 16.885(3)$, $c = 13.860(3) \text{ \AA}$, $\beta = 129.33(3)^\circ$, $T = 203(2) \text{ K}$, $Z = 8$, $V = 3653.7(13) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.772 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 1.382 \text{ mm}^{-1}$, 3831 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0365$, $2\theta_{\text{max}} = 42^\circ$), davon 3128 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$, 190 Parameter, $R_1 = 0.0370$, $wR_2 = 0.0974$. **5**: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrCuFeP}_5$, $M_r = 489.37$, Kristallgröße $0.20 \times 0.20 \times 0.01 \text{ mm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $P4_2/c$ (No. 114), $a = b = 12.147(2)$, $c = 21.859(4) \text{ \AA}$, $T = 200(1) \text{ K}$, $Z = 8$, $V = 3225.2(9) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.016 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 5.170 \text{ mm}^{-1}$, 3152 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0777$, $2\theta_{\text{max}} = 52^\circ$), davon 2681 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$, 168 Parameter, $R_1 = 0.0345$, $wR_2 = 0.0809$. **6**: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CuFeP}_5$, $M_r = 536.36$, Kristallgröße $0.10 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$, tetragonal, Raumgruppe $P4_2/m$ (No. 113); $a = b = 12.372(2)$, $c = 11.241(2) \text{ \AA}$, $T = 203(1) \text{ K}$, $Z = 4$, $V = 1720.6(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.071 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 2.258 \text{ mm}^{-1}$, 8297 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1663$, $2\theta_{\text{max}} = 40^\circ$), davon 1475 beobachtet mit $F_o = 4\sigma(F_o)$; 94 Parameter, $R_1 = 0.0496$, $wR_2 = 0.1312$. CCDC 175139–175141 enthalten 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 CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[16] R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 458–462.

[17] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935–938.

[18] Mittlere Abweichung von der Planarität: $0.0098(6) \text{ \AA}$ (**4**), $0.0293(9) \text{ \AA}$ (**5**), $0.0350(20) \text{ \AA}$ (**6**).

[19] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1998**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

Adsorption von Cyclopropan und Cyclohexan auf Cu(111)-Oberflächen: eine experimentelle und theoretische Untersuchung zur Natur der CH-Metall-Wechselwirkung**

Kari A. Fossler, Ralph G. Nuzzo, Paul S. Bagus und Christof Wöll*

Die Natur der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Oberflächen ist von erheblicher Bedeutung für eine Reihe von technologischen Prozessen. Ein wichtiges Beispiel ist die heterogene Katalyse, bei der die Aktivitäten und Selektivitäten ganz wesentlich durch die Art der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung bestimmt werden.^[1, 2] Auch bei Adhäsions- und Benetzungsprozessen sowie bei der Wirkungsweise von Schmierstoffen und dem Korrosionsschutz von Oberflächen spielt die Kopplung von Molekülen an Oberflächen eine wichtige Rolle.^[3] Für das Verständnis der Wechselwirkung einfacher, zweiatomiger Moleküle wie CO mit Metalloberflächen wurden in den vergangenen Jahren wesentliche Fortschritte erzielt. Der schon vor vielen Jahren vorgeschlagene einfache, aber nützliche Blyholder-Mechanismus konnte dabei erheblich verbessert und verfeinert werden.^[5, 6] Ein detailliertes Verständnis der Wechselwirkung zwischen Kohlenwasserstoffen und Metallen wurde dagegen nur ansatzweise entwickelt. Relativ gut verstanden ist die Adsorption

[*] Prof. Dr. C. Wöll
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14182
E-mail: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de

K. A. Fossler, Prof. R. G. Nuzzo
School of Chemical Sciences and
Frederick Seitz Materials Research Laboratory
University of Illinois at Urbana-Champaign
Urbana, IL 61801 (USA)

Prof. P. S. Bagus
Department of Chemistry
Texas A&M University
College Station, TX 77842-3012 (USA)

[**] Wir danken der National Science Foundation (Grant CHE 9626871) und dem Department of Energy (Grant DEFG02-91ER45439) für die Unterstützung. Die für die Rechnungen eingesetzten Rechner in Bochum wurden im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Sonderforschungsbereichs 558 betrieben.

einfacher ungesättigter Kohlenwasserstoffe wie Ethylen, Acetylen oder Benzol etwa auf Kupferoberflächen. Bereits länger vorgeschlagene Mechanismen (Dewar-Chatt-Duncanson-Modell^[11, 12]) konnten hier erheblich weiterentwickelt werden.^[7–10]

Wesentlich schlechter verstanden ist die Adsorption gesättigter Kohlenwasserstoffe. Es gibt eine ganze Reihe von Befunden, die sich mit dem Bild einer einfachen Physisorption nicht vertragen. Als wichtigste Beobachtung gilt hier das Auftreten einer markanten Rotverschiebung der C-H-Streckfrequenzen als Ergebnis des Metall-CH-Kontakts, ein Effekt, der zuerst von Demuth et al. vor 25 Jahren für die Adsorption von Cyclohexan auf Ni(111)- und Pt(111)-Oberflächen beobachtet wurde.^[13] Ein ähnliches Verhalten wurde seither für eine Vielzahl von anderen Kombinationen Alkan-Metall-oberfläche beschrieben.^[14, 15] Eine befriedigende Erklärung dieser markanten Anomalie steht noch aus – ein angesichts der großen Bedeutung der katalytischen C-H-Aktivierung erstaunlicher Umstand. Wir haben zu dieser grundlegenden Thematik experimentelle und theoretische Untersuchungen kombiniert und uns dabei auf die kleinen hochsymmetrischen Cycloalkane Cyclopropan und Cyclohexan konzentriert; als Substrat wurde eine Cu(111)-Oberfläche gewählt.

Mit Reflexions-Absorptions-IR-Spektroskopie (RAIRS) aufgenommene Daten zeigen, dass für Submonolagen von Cyclopropan auf einer Cu(111)-Oberfläche nur eine C-H-Streckschwingung mit einer Frequenz von 3074 cm^{-1} auftritt (Abbildung 1, oben). Die Beobachtung nur einer einzigen Mode in diesem Frequenzbereich ist im Einklang mit der für Metalloberflächen gültigen Auswahlregel^[16] und der für eine planare Cyclopropanspezies relevanten Symmetrie (Abbildung 1, oben). Die normalerweise für Alkane auf Cu-Flächen beobachteten „weichen“ Moden im Frequenzbereich von 2700 und 2900 cm^{-1} ^[14, 17] wurden nicht detektiert. Dies ist das erste Beispiel für die Adsorption eines gesättigten Kohlenwasserstoffs auf einer Cu-Oberfläche, bei der keine weichen Streckschwingungen auftreten.

Die RAIR-Spektren (Abbildung 1, unten) für Cyclohexan auf einer Cu(111)-Oberfläche befinden sich in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.^[14, 17] Außer den für Cyclohexan in einer Sesselkonformation und in einer angenähert planaren Adsorptionsgeometrie (Abbildung 1) erwarteten Streckschwingungen bei 2907 cm^{-1} und 2852 cm^{-1} treten weiche Moden bei ca. 2770 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von 60 cm^{-1} und einer integrierten Intensität von ca. 50 % der dominanten Mode bei 2907 cm^{-1} auf.

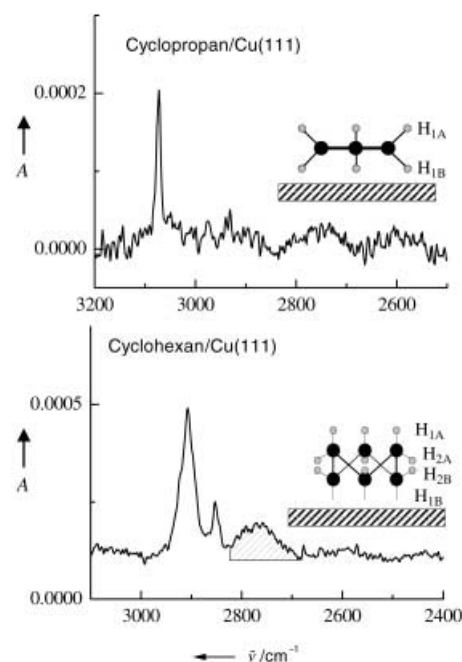


Abbildung 1. RAIR-Spektren von auf einer Cu(111)-Oberfläche adsorbierten Submonolage von Cyclopropan (oben) und Cyclohexan (unten) bei einer Oberflächentemperatur von 100 K. Die betreffenden Adsorptionsgeometrien sind ebenfalls gezeigt. Die „weichen“ C-H-Streckmoden sind schraffiert hervorgehoben.

Ein Vergleich der in Tabelle 1 aufgeführten theoretischen Frequenzen aus Ab-initio-Rechnungen mit den experimentellen Werten liefert deutliche Hinweise, dass sich die für das Cyclohexan auf einer Cu(111)-Oberfläche beobachteten weichen Frequenzen von der totalsymmetrischen ν_2 -Mode (symmetrische CH_2 -Streckschwingung, für das freie Molekül IR-inaktiv) ableiten. Schon früher war darauf hingewiesen worden, dass diese Mode wegen der adsorptionsinduzierten Symmetrieeinminderung von D_{3h} nach C_{3v} prinzipiell erlaubt ist.^[14] Eine spektrale Zuordnung zu den weichen Moden wurde bisher vor allem deshalb nicht hergestellt, weil das zugehörige Übergangsdipolmoment für diese ν_2 -Mode sehr klein sein sollte. Die in Tabelle 2 aufgeführten berechneten Werte für Cyclopropan stimmen mit dieser Erwartung auch völlig überein. Die berechnete Intensität der ν_1 -Mode ist hier etwa um den Faktor 40 kleiner als die der intensivsten Mode ν_6 des adsorbierten Cyclopropanmoleküls. Dieses kleine Übergangsdipolmoment erklärt, warum diese Mode experimentell nicht beobachtet wird.

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen von freien (gp) und auf einer Cu(111)-Oberfläche adsorbierten Cyclohexanmolekülen.

Mode ^[a]	gp ^[c] [cm^{-1}]	Experiment Cu(111) [cm^{-1}]	$\Delta(\text{gp})$ [cm^{-1}]	Rechnung ^[b] gp [cm^{-1}]	Cu(111) [cm^{-1}]	$\Delta(\text{gp})$ [cm^{-1}]
ν_{25} EU, CH_2 a-str	2933	–	–	3025 (123)	3010 (ia) ^[d]	15
ν_{26} EU, CH_2 s-str	2863	–	–	2966 (37)	2959 (ia) ^[d]	7
ν_{12} a2u, CH_2 a-str	2915	2907	8	3039 (156)	3024 (304)	15
ν_{13} a2u, CH_2 s-str	2860	2852	8	2969 (87)	2959 (102)	10
ν_2 a1g, CH_2 s-str	2852 (ia)	≈ 2770	≈ 80	2967 (ia)	2948 (50)	19

[a] Die Moden sind mit der entsprechenden Symmetrie für das freie Molekül bezeichnet. Für die adsorbierten Spezies ist zu berücksichtigen, dass die Symmetrien in der Regel niedriger sind; as-str = asymmetrische Streckschwingung; s-str = symmetrische Streckschwingung. [b] Die Werte in Klammern geben die Anregungswahrscheinlichkeit an; ia = IR-inaktiv. Detailliertere Angaben zu den Rechnungen finden sich im Text. [c] Lit. [23]. [d] IR-inaktiv wegen Oberflächenauswahlregel (siehe Text).

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen von freien (gp) und auf einer Cu(111)-Oberfläche adsorbierten Cyclopropanmolekülen.

Mode ^[a]	Experiment			Rechnung ^[b]		
	gp ^[c] [cm ⁻¹]	Cu(111) [cm ⁻¹]	$\Delta(\text{gp})$ [cm ⁻¹]	gp [cm ⁻¹]	Cu(111) [cm ⁻¹]	$\Delta(\text{gp})$ [cm ⁻¹]
ν_6 A ₂ , CH ₂ as-str	3103	3074	29	3238 (41)	3218 (69)	20
ν_8 E', CH ₂ s-str	3038	–	–	3120 (21)	3101 (ia) ^[d]	19
ν_1 A ₁ , CH ₂ s-str	3025 (ia)	–	–	3136 (ia)	3110 (1.2)	26

[a] Die Moden sind mit der entsprechenden Symmetrie für das freie Molekül bezeichnet. Für die adsorbierten Spezies ist zu berücksichtigen, dass die Symmetrien in der Regel niedriger sind; as-str = asymmetrische Streckschwingung; s-str = symmetrische Streckschwingung. [b] Die Werte in Klammern geben die Anregungswahrscheinlichkeit an; ia = IR-inaktiv. Detailliertere Angaben zu den Rechnungen finden sich im Text. [c] Lit. [23]. [d] IR-inaktiv wegen Oberflächenauswahlregel (siehe Text).

Im Unterschied dazu zeigen die Rechnungen für Cyclohexan, dass die Intensität der symmetrischen CH₂-Streckschwingung ν_2 beim adsorbierten Cyclohexan etwa von der gleichen Größenordnung ist wie die der intensivsten ν_{12} -Mode (Tabelle 1). Dieser Befund lässt vermuten, dass bei der Adsorption von Cyclohexan ein neuartiger Mechanismus auftritt. Tatsächlich belegt eine detailliertere Analyse der berechneten Daten, dass ein signifikanter Ladungstransfer vom Cu-Substrat auf das adsorbierte Cyclohexanmolekül stattfindet.^[18] Da dieser Ladungstransfer sehr stark vom Abstand des Moleküls (speziell der oberflächennahen H-Atome H_{1B}; Abbildung 1) zur Oberfläche abhängt, nimmt das dynamische Dipolmoment $d\mu/dr$ für die Cyclohexan- ν_2 -Mode große Werte an, und es resultiert eine hohe Intensität der entsprechenden IR-Bande. Diese starke Abhängigkeit des Ladungstransfers vom Abstand Molekül-Oberfläche liefert somit den entscheidenden Hinweis zur Erklärung der hohen Intensität der (in der Gasphase inaktiven) Cyclohexan- ν_2 -Mode. Obwohl die berechneten Frequenzverschiebungen dieser Mode relativ zur Gasphase (-19 cm^{-1}) immerhin höher liegen als die entsprechenden Werte bei den anderen Moden, stimmen sie nicht mit den experimentellen Werten ($\approx -80\text{ cm}^{-1}$) überein. Wir führen diese Diskrepanz auf systematische Fehler in den Rechnungen zurück, die in erster Linie mit der Größe des Cu-Clusters zusammenhängen. Wir erwarten, dass diese Abweichung für größere Cluster abnehmen sollte.

Aus chemischer Sicht ist die Beobachtung eines signifikanten und spezifischen Ladungstransfers von großer Bedeutung für ein tieferes Verständnis der Reaktivität von adsorbierten Kohlenwasserstoffen sowie für die Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktionsgeschwindigkeiten bei der C-H-Aktivierung auf Festkörperoberflächen. Eine theoretische Analyse der unterschiedlichen Beiträge zur Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung^[18] deutet darauf hin, dass hier ein bislang nicht berücksichtigter Mechanismus vorliegt, der zu einem Ladungstransfer in unbesetzte Molekülorbitale mit vorwiegend Rydberg-Charakter führt. Prinzipiell handelt es sich um eine Rückdonation („back-donation“), d.h. um einen Ladungstransfer vom Substrat zum Molekül. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass sich diese Rückdonation von früher formulierten Mechanismen wie der Blyholder-Donation-Rückdonation für die Bindung von CO an Metalloberflächen^[4–6] oder der Dewar-Chatt-Duncanson-Donation-Rückdonation^[11, 12] zur Wechselwirkung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Metalloberflächen gravierend unterscheidet.

Der Ladungstransfer zum Cyclohexanmolekül resultiert letztlich aus der Dispersionswechselwirkung, einer anziehenden Wechselwirkung zwischen Kohlenwasserstoffmolekül

und Metalloberfläche. Im Gleichgewicht wird die Anziehungskraft durch die Pauli-Abstoßung zwischen den HOMOs des Cyclohexan und den besetzten Metallzuständen kompensiert. Wenn die Anziehung, wie beim Cyclohexan der Fall, ausreichend stark ist, fließt ein geringer Teil der metallischen Ladung zum Molekül. Dieser Ladungstransfer erzeugt die beobachteten spektroskopischen Veränderungen im adsorbierten Molekül. Die Tatsache, dass die Rückdonation der Ladung nicht in Orbitale mit C-C- σ^* - oder C-H- σ^* -Charakter, sondern in Rydberg-Orbitale erfolgt, erklärt auch, warum sich die Molekülgeometrie nur geringfügig ändert. Bei einer Rückdonation in C-H- σ^* -Orbitale etwa sollte die C-H-Bindung deutlich länger werden.

Mithilfe der Rechnungen lässt sich erklären, warum beim Cyclopropan ein geringerer Ladungstransfer auftritt als beim Cyclohexan. Wie erwähnt, hängt das Ausmaß des Transfers stark vom Abstand Molekül-Oberfläche ab. Die Energie-minimierung liefert für Cyclohexan einen Abstand von 2.75 Å zwischen den H_{1B}-Atomen und der Cu-Oberfläche. Der entsprechende Abstand zwischen den H_{1B}-Atomen des Cyclopropan und der Oberfläche ist mit 3.0 Å deutlich größer. Demzufolge ist die Dispersionswechselwirkung für das kleinere Cyclopropan und damit das Ausmaß der Rückdonation geringer als beim Cyclohexan.

Experimentelles

Die verwendete UHV-Kammer wurde bei einem Basisdruck von $<3.0 \times 10^{-10}$ Torr betrieben und ist bereits ausführlich beschrieben worden.^[19, 20] Die Aufnahme der RAIR-Spektren erfolgte mit einem Digilab-FTS-60A-Spektrometer unter Verwendung eines stickstoffgekühlten MCT-Breitbanddetektors in Verbindung mit einer externen Reflexionseinheit, die für eine Einfachreflexion unter streifendem Einfall optimiert wurde. Die Temperatur der Kristalloberfläche wurde im Temperaturintervall $100\text{--}950\text{ K}$ variiert und mithilfe eines Chromel-Alumel-Thermoelements gemessen, das seitlich an den Kristall angeklemt war. Der Kupferkristall wurde durch Ionenzerstäubung mit 1-keV-Ar^+ -Ionen bei einer Temperatur von 850 K 30 min gereinigt und anschließend 15 min bei 850 K ausgeheilt. Die Moleküle wurden aus der Gasphase unter Verwendung einer kleinen Molekularstrahl dosiereinheit auf der Oberfläche (Abstand ca. 5 cm) deponiert. Cyclopropan ($>99\%$) wurde von Aldrich bezogen, Cyclohexan ($>99\%$) von EM Science; Cyclohexan wurde durch wiederholte Einfrier-Pump-Auftau-Zyklen gereinigt. Der Druck in der UHV-Kammer während der Deponierung der Gase variierte zwischen 1×10^{-9} und 5×10^{-7} Torr. Für die Exposition, gemessen in Langmuir (1×10^{-6} Torr s), wurde keine Korrektur bezüglich der relativen Ionisationswahrscheinlichkeiten durchgeführt.

Ab-initio-Rechnungen: Das hier angewendete Ab-initio-Verfahren für die Berechnung der Adsorption von Cyclopropan und Cyclohexan auf Cu(111)-Oberflächen wurde in einer kürzlich erschienenen Arbeit beschrieben.^[21] Im Wesentlichen wurden mit einem kommerziellen Softwarepaket (Gaussian 98^[22]) genaue Ab-initio-Hartree-Fock-Rechnungen für

einen (7,3)-Cluster mit C_{3v} -Symmetrie durchgeführt, der als Modell für eine Cu(111)-Oberfläche mit einer Cu-Gitterkonstanten von 2.54 Å diente. In den Rechnungen wurden Korrelationseffekte auf MP2-Ebene berücksichtigt. Für die Cu-Atome wurde ein 28-Elektronen-Pseudopotential (siehe die detaillierte Diskussion in [21, 23]) zusammen mit einem großen Basissatz für das verbleibende Elektron eingesetzt. Für die C- und H-Atome wurde ein 6-311++G-Basissatz verwendet. Wie gezeigt werden konnte, ist dieser Basissatz hinreichend groß, um Details der mit Röntgenabsorptionsspektroskopie^[24] beobachteten Elektronenstruktur von Alkanen sowie deren adsorptionsinduzierte Änderungen wiederzugeben.^[21] Frühere Arbeiten haben außerdem gezeigt, dass sich das Cyclopropan-Cu(111)-System, insbesondere auch die Bindungsenergien und die lokale Form des Oberflächen-Molekül-Potentials, mit diesem theoretischen Ansatz gut beschreiben lässt.^[21] Alle hier berichteten Ergebnisse beziehen sich auf den elektronischen Triplett-Grundzustand des Cu(7,3)-Clusters.

Eingegangen am 22. August 2001

veränderte Fassung am 27. Dezember 2001 [Z17775]

- [1] G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- [2] W. M. H. Sachtler, *Ber. Bunsen-Ges.* **1995**, 99, 1295.
- [3] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, **1994**.
- [4] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 2772.
- [5] P. S. Bagus, K. Hermann, W. Müller, C. J. Nelin, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 57, 1496.
- [6] A. Fohlich, M. Nyberg, J. Hasselstrom, O. Karis, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3309.
- [7] K. Hermann, M. Witko, *Surf. Sci.* **1995**, 337, 205.
- [8] L. Pettersson, H. Agren, Y. Luo, L. Triguero, *Surf. Sci.* **1998**, 408, 1.
- [9] L. Triguero, L. G. M. Pettersson, B. Minaev, H. Agren, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 1193.
- [10] L. Triguero, A. Fohlich, P. Väterlein, J. Hasselstrom, M. Weinelt, L. G. M. Pettersson, Y. Luo, H. Agren, A. Nilsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12310.
- [11] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [12] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C79.
- [13] J. E. Demuth, H. Ibach, S. Lehwald, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 40, 1044.
- [14] R. Raval, M. A. Chesters, *Surf. Sci.* **1989**, 219, L505.
- [15] M. J. Hostetler, W. L. Manner, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15269.
- [16] Y. J. Chabal, *Surf. Sci. Rep.* **1988**, 8, 211.
- [17] A. V. Teplyakov, B. E. Bent, J. Eng, J. G. Chen, *Surf. Sci.* **1998**, 399, L342.
- [18] K. A. Fossler, R. G. Nuzzo, P. S. Bagus, C. Wöll, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] B. C. Wiegand, S. P. Lohokare, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11553.
- [20] M. J. Hostetler, R. G. Nuzzo, G. S. Girolami, L. H. Dubois, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2952.
- [21] C. Wöll, K. Weiss, P. S. Bagus, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 332, 553.
- [22] 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**.
- [23] B. C. Laskowski, P. S. Bagus, *Surf. Sci.* **1984**, 138, 1142.
- [24] P. S. Bagus, K. Weiss, A. Schertel, C. Wöll, W. Braun, C. Hellwig, C. Jung, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 129.

Struktur und Synthese des Naturstoffs Heptachlor-1'-methyl-1,2'-bipyrrol (Q1)

Jun Wu, Walter Vetter,* Gordon W. Gribble,* John S. Schneekloth, Jr., David H. Blank und Helmar Görls

Viele zumeist anthropogene Organohalogenverbindungen, z. B. polychlorierte Biphenyle (PCBs), polychlorierte Dibenzo-*p*-dioxine (PCDDs) sowie Chlorpestizide wie DDT, Toxaphen und Lindan, werden als persistente, toxische Chemikalien eingestuft, die sich in Organismen anreichern.^[1] Die Mehrzahl dieser Verbindungen ist ubiquitär in der Umwelt verteilt. Eine der größten Gefahren für Mensch und Tier, die von diesen Substanzen ausgehen, ist die Schädigung der Gesundheit durch chronische Exposition.^[2] Das Umweltverhalten der zumeist anthropogenen Halogenverbindungen wurde in den vergangenen 40 Jahren in mehreren 1000 Publikationen untersucht. Dies widerspiegelt ihre wissenschaftliche Bedeutung.

Bis heute wurden aber auch mehr als 3600 halogenierte Naturstoffe nachgewiesen.^[3] Die Gesamtmenge dieser Verbindungen ist zwar nicht genau bekannt, doch scheint sie höher zu sein als gegenwärtig angenommen.^[4] Es wurde vermutet, dass diese Naturstoffe nicht persistent und lipophil sind und deshalb auch nicht in den Fettgeweben höherer Organismen akkumuliert werden. Diese Hypothese wird gegenwärtig erneut geprüft, da über eine Reihe unbekannter Halogenverbindungen berichtet wurde, die sich in Organismen in beträchtlichem Maße anreichern können. Einige dieser Verbindungen wurden als Naturstoffe eingestuft, hauptsächlich deshalb, weil für sie keine plausible anthropogene Herkunft ermittelt werden konnte.^[5–8]

Einer dieser mutmaßlichen halogenierten Naturstoffe ist eine als Q1 bezeichnete Heptachlorverbindung, die bereits in mehr als 100 Proben aus nahezu allen Regionen der Welt und in Matrices wie antarktische Luft, Humanmilch, Eier von Seevögeln und Fettgewebe von Meeressäugern nachgewiesen worden war.^[7, 9, 10] Die höchste Konzentration von Q1, die bisher in Organismen von frei lebenden Tieren bestimmt wurde, übersteigt 9 mg kg⁻¹ Fettgehalt.^[7] Die Summenformel von Q1 wurde durch Gaschromatographie in Verbindung mit hochauflösender Massenspektrometrie als C₉H₃Cl₇N₂ bestimmt.^[6] Eine stabile Verbindung dieser Zusammensetzung

- [*] Priv.-Doz. Dr. W. Vetter, Dr. J. Wu
Lehrbereich Lebensmittelchemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Dornburger Straße 25, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-949-652
E-mail: walter.vetter@uni-jena.de
- Prof. Dr. G. W. Gribble, J. S. Schneekloth, Jr., Dr. D. H. Blank
Department of Chemistry, 6128 Burke Laboratory
Dartmouth College
Hanover, NH 03755 (USA)
Fax: (+1) 603-646-3946
E-mail: gordon.w.gribble@dartmouth.edu
- Priv.-Doz. Dr. H. Görls
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Lessingstraße 8, 07743 Jena (Deutschland)