

Hydroaminierung eines Alkens, induziert durch niederenergetische Elektronen**

Thorben Hamann, Esther Böhler und Petra Swiderek*

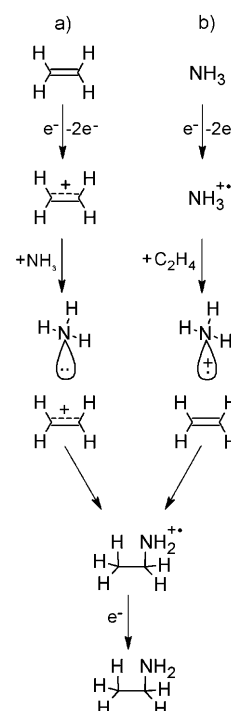
Die Umwandlung einfacher Moleküle in funktionelle Materialien ist eine der größten Herausforderungen der chemischen Forschung. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung ist die Einführung spezifischer funktioneller Gruppen. Aminogruppen sind als vielseitige Linker für die Anbindung komplexer Moleküle besonders nützlich.^[1] In der organischen Synthese werden Hydroaminierungen verwendet, um Ammoniak oder Amine an ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu binden. Diese Reaktionen benötigen speziell zugeschnittene Katalysatoren, da die elektrostatische Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und der elektronenreichen Doppel- oder Dreifachbindung zu einer hohen Aktivierungsbarriere führt.^[2]

Niederenergetische freie Elektronen bieten eine alternative Möglichkeit zur Steuerung chemischer Reaktionen. Die dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) bewirkt in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Elektrons die Spaltung spezifischer Bindungen. Ein eindrucksvolles Beispiel für eine solche Selektivität wurde jüngst in einer Untersuchung elektroneninduzierter Reaktionen von Thymin in der Gasphase aufgezeigt.^[3] Gleichmaßen kann DEA Reaktionen auslösen, die zur Modifizierung oder Funktionalisierung von Oberflächen führen.^[4,5] In diesen Fällen bildeten die durch DEA erzeugten Fragmente neue Bindungen mit einer zuvor H-terminierten Silicium- oder Diamantoberfläche. Wir zeigen hier, dass bei geeigneter Wahl der Elektronenenergie (E_0) elektroneninduzierte Reaktionen auch genutzt werden können, um Ammoniak in Form einer Aminogruppe in ein Alken einzuführen.

Die hier beschriebene Reaktion gleicht einer Hydroaminierung – mit dem Unterschied, dass der Elektronenstrahl den in der organischen Synthese verwendeten Katalysator ersetzt (Schema 1). Als Testsubstrat wurde Ethen (C_2H_4) gewählt. Um die elektrostatische Abstoßung zu umgehen, die eine Reaktion zwischen neutralem C_2H_4 und NH_3 verhindern würde, wurden mehrlagige Filme der Verbindungen auf einem kryostatisierten Au-Substrat kondensiert und mit Elektronen bei E_0 oberhalb der Ionisationsschwelle bestrahlt. E_0 wurde niedrig gewählt, um die Fragmentierung gering zu halten.^[6] Die Ionisation oberhalb der ersten Schwelle entfernt

ein Elektron aus dem π -Orbital von C_2H_4 (Schema 1a). Das Kation wechselwirkt anziehend mit dem freien Elektronenpaar des NH_3 , das während der Elektronenbestrahlung in die Vakuumkammer eingelassen oder vorher mit C_2H_4 gemischt und mit diesem zusammen abgeschieden wurde. Alternativ dazu kann auch das freie Elektronenpaar des NH_3 ionisiert und das entstehende Kation nun durch die elektronenreiche Doppelbindung des C_2H_4 angezogen werden (Schema 1b). Intramolekulare Wasserstoffmigration und anschließende Neutralisation des entstehenden Addukts durch thermische Elektronen innerhalb des Films erzeugen dann Aminoethan ($C_2H_5NH_2$), das durch thermische Desorptionsspektrometrie (TDS) nach der Bestrahlung nachgewiesen wurde.

Abbildung 1 zeigt TDS-Daten für mehrlagige Filme, die durch Kondensation einer Mischung aus gleichen Anteilen C_2H_4 und NH_3 bei 32 K präpariert wurden. Ohne Bestrahlung werden die charakteristischen Desorptionsspeaks von C_2H_4 bei 67 K und von NH_3 bei 96 K in den Kurven für 28 amu bzw. 17 amu beobachtet, wohingegen bei 30 amu, 44 amu und 45 amu eine flache Basislinie gemessen wurde. Nach Elektronenbestrahlung mit 4000 μC bei $E_0 = 15$ eV treten neue Desorptionssignale bei 71 K und 138 K (30 amu) sowie nochmals bei 138 K (44 amu und 45 amu) auf. In der 28-amu-Kurve wird außerdem ein weiteres Signal bei 40 K beobachtet; es wird N_2 zugeschrieben, das während der Elektronenbestrahlung aus NH_3 gebildet wird. In mehrlagigen Filmen von NH_3 läuft diese Reaktion ohne thermische Aktivierung ab^[7] und wird einer Disproportionierung von durch Elektronenbestrahlung entstandenen NH_2 -Radikalen zugeschrieben.^[8] Berücksichtigt man, dass Ionen in kondensierter Phase typischerweise um 1 bis 2 eV gegenüber der Gasphase stabilisiert sind, so ist leicht einzusehen, dass NH_2 -Radikale durch dissoziative Ionisation von NH_3 unter Bildung von NH_2^+ (Schwellenwert in der Gasphase: 15–16 eV^[6]) und nachfolgende Neutralisation während der Bestrahlung durch thermalisierte Elektronen



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der elektroneninduzierten Bildung von Aminoethan in gemischten Filmen von Ethen und Ammoniak bei Elektronenenergien oberhalb der Ionisationsschwelle für C_2H_4 und NH_3 .

[*] T. Hamann, E. Böhler, Prof. Dr. P. Swiderek
Institut für Angewandte und Physikalische Chemie
Universität Bremen, Fachbereich 2 (Chemie/Biologie)
Leobener Straße, 28359 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-218-4918
E-Mail: swiderek@uni-bremen.de
Homepage: <http://www.iapc.uni-bremen.de/swiderek/>

[**] P.S. dankt Sven Doye für einen inspirierenden GDCh-Vortrag über Hydroaminierungen. Diese Arbeit wurde durch die DFG und das COST-Programm ECCL gefördert.

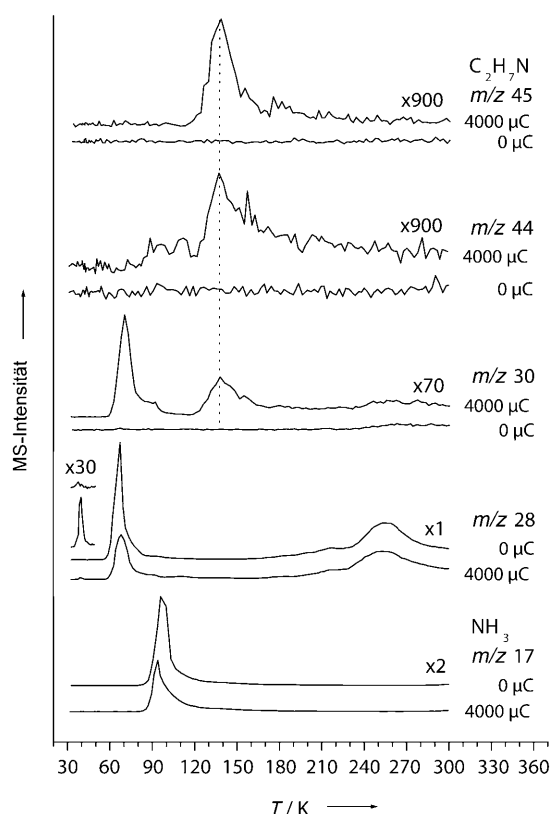


Abbildung 1. Thermische Desorptionsspektren von mehrlagigen Filmen einer 1:1-Mischung von Ethen und Ammoniak ohne Elektronenbestrahlung (0 µC) und nach Elektronenbestrahlung mit 4000 µC. Die Filme wurden aus der Gasphase bei 32 K mit einer Dicke von 15–20 Monolagen abgeschieden. Die Elektronenenergie betrug 15 eV. Die Signale oberhalb 200 K werden einer Desorption vom Probenhalter zugeschrieben.

gebildet werden. In unserem Experiment reduzieren die hierbei freigesetzten H-Atome C_2H_4 zu Ethan (C_2H_6), wie das nach der Elektronenbestrahlung auftretende 30-amu-Desorptionssignal bei 71 K belegt. DEA trägt vermutlich nicht zu dieser Reaktion bei, da diese nur bei niedrigerem E_0 effizient abläuft.^[9,10]

Die relativen Intensitäten von 20:20:100 für die 45-, 44- bzw. 30-amu-Desorptionspeaks bei 138 K (Abbildung 1) reproduzieren gut das Massenspektrum von $C_2H_5NH_2$, das auch bei einer Elektronenstoßionisation (EI) mit 70 eV erhalten wurde.^[6] Dies belegt, dass Elektronenbestrahlung bei $E_0 = 15$ eV ebenfalls zur Bildung eines stabilen Additionsprodukts aus NH_3 und C_2H_4 , nämlich $C_2H_5NH_2$, führt. Die Bildung des Isomers, $(CH_3)_2NH$, wird ausgeschlossen, weil das Massenspektrum dieser Verbindung nur ein sehr kleines Signal bei 30 amu zeigt.^[6] Die absolute Menge des $C_2H_5NH_2$ kann anhand der vorliegenden Daten nicht bestimmt werden, da die absoluten Ionisationsquerschnitte von $C_2H_5NH_2$ nicht verfügbar sind. In weitergehenden Studien soll dieser Aspekt durch den Vergleich mit Proben bekannter Zusammensetzung geklärt werden, wie zuvor bereits beschrieben.^[11]

Die gleiche Reaktion wird beobachtet, wenn NH_3 während der Elektronenbestrahlung einem kondensierten Film von C_2H_4 zudosiert wird, wobei allerdings geringere Pro-

duktmengen gebildet werden (Abbildung 2). Die Durchmischung des geschichteten Films während der Desorption genügt daher nicht, das im Vergleich zu einem durch Abscheidung einer Gasmischung erzeugten Films kleinere Ausmaß an direktem Kontakt zwischen NH_3 und C_2H_4 auszugleichen. Dies lässt den Schluss zu, dass die Reaktion auf einer kurzen Zeitskala während der Elektronenbestrahlung abläuft und nicht während der thermischen Desorption.

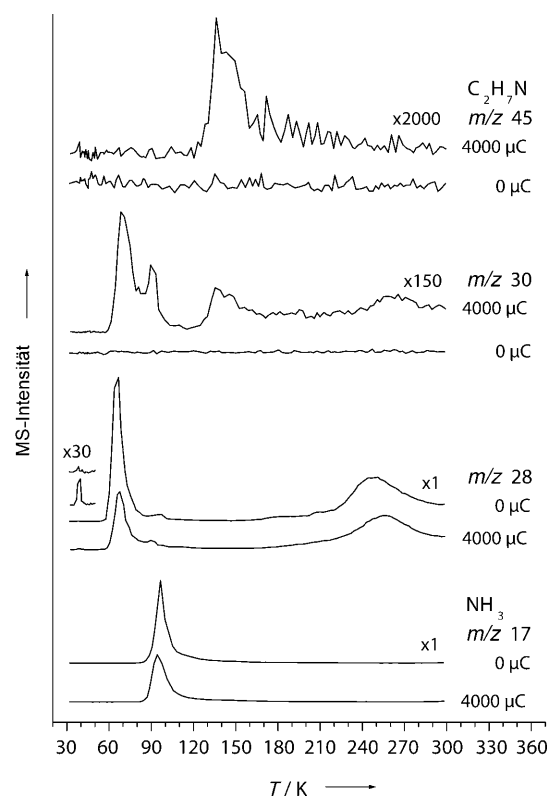


Abbildung 2. Thermische Desorptionsspektren von mehrlagigen Filmen aus Ethen und Ammoniak ohne Elektronenbestrahlung (0 µC) und nach Elektronenbestrahlung mit 4000 µC. Die Filme wurden aus der Gasphase bei 32 K abgeschieden, wobei zuerst Ethen und dann die gleiche Menge Ammoniak kondensiert wurde. Die Elektronenbestrahlung wurde simultan mit der Ammoniakabscheidung durchgeführt. Die gesamte Dicke entspricht 15–20 Monolagen. Die Elektronenenergie betrug 15 eV. Die Signale oberhalb 200 K werden einer Desorption vom Probenhalter zugeschrieben.

Um zu bestätigen, dass die Reaktion tatsächlich durch Ionisation ausgelöst wird, wurde die Bildung von $C_2H_5NH_2$ bei unterschiedlichen E_0 untersucht. TDS-Kurven bei 45 amu von mehrlagigen Filmen einer 1:1-Mischung aus C_2H_4 und NH_3 nach der Bestrahlung mit 4000 µC bei unterschiedlichen E_0 zeigen klar, dass bei 12 eV weniger $C_2H_5NH_2$ erzeugt wird als bei 15 eV (Abbildung 3). Bei 9 und 5 eV wird keinerlei $C_2H_5NH_2$ gebildet. Diese Energien wurden gewählt, da sie im Bereich der DEA an NH_3 liegen, die zur Spaltung einer N-H-Bindung führen sollte.^[9,10] Wir vermuteten zunächst, dass das in diesem Prozess gebildete reaktive Fragment an einen Kohlenwasserstoff addiert, ähnlich wie bereits in einem früheren Beispiel beschrieben.^[5] Offensichtlich ist dieser Prozess aber nicht effizient genug, um zu nennenswerten Ausbeuten

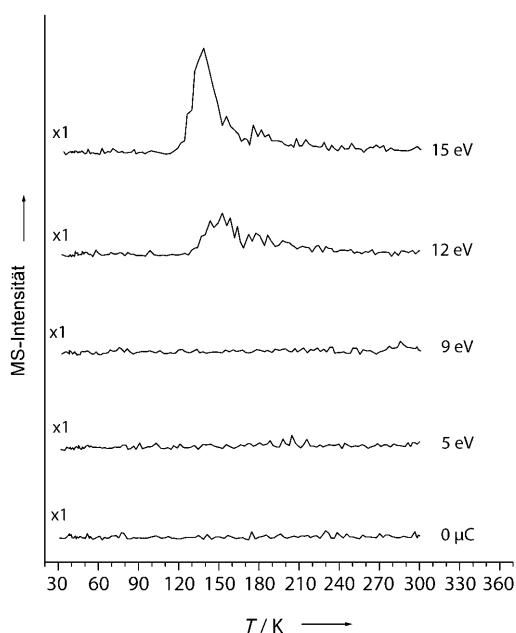


Abbildung 3. Thermische Desorptionsspektren von mehrlagigen Filmen einer 1:1-Mischung von Ethen und Ammoniak, aufgenommen bei 45 amu ohne Elektronenbestrahlung (0 μC) und nach Elektronenbestrahlung mit 4000 μC bei unterschiedlichen E_0 . Die Filme wurden aus der Gasphase bei 32 K mit einer Dicke von 15–20 Monolagen abgeschieden.

an $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ zu führen. Nur bei E_0 oberhalb der Ionisationsschwelle von gasförmigem NH_3 und C_2H_4 ^[6] (10.07 bzw. 10.50 eV) wird $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ gebildet. Die Bildungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem E_0 , was für ionisationsgetriebene Prozesse charakteristisch ist.^[12] Dieser Befund stützt unseren vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Wirkungsquerschnitte bei $E_0 = 15$ eV für die Gasphase^[12] lassen weiterhin den Schluss zu, dass die Ionisation von C_2H_4 (Wirkungsquerschnitt 0.661 \AA^2) etwas bevorzugt gegenüber der Ionisation von NH_3 (0.379 \AA^2) ist.

Weitere Experimente, die darauf abzielten, die Bildung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ auch in einer Mischung von C_2H_6 und NH_3 auszulösen, führten bisher nicht zum Erfolg. Die Ionisationsenergie von C_2H_6 (11.52 eV in der Gasphase^[6]) ist beträchtlich niedriger als die in den Experimenten verwendete $E_0 = 15$ eV, und die Fragmentierung zur Bildung von C_2H_4^+ tritt bereits etwa 0.5 eV oberhalb der Ionisationsschwelle ein.^[6] Dies würde prinzipiell das gleiche Intermediat ergeben, wie im derzeitigen Reaktionsmechanismus angenommen (Schema 1). In weitergehenden Experimenten, über die später berichtet werden soll, wird die Filmdicke und die Elektronenbestrahlung variiert, um näheren Aufschluss zu erhalten. Es sei noch angemerkt, dass ein Kation der Zusammensetzung $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)(\text{NH}_3)_n$ ($n = 0\text{--}4$) nach elektroneninduzierter Desorption bei $E_0 = 1$ keV aus kondensierten Filmen von C_2H_6 und NH_3 beobachtet wurde.^[13] Allerdings wurde diese Spezies eher als NH_3 -solvatisiertes C_2H_5^+ -Ion denn als protoniertes und solvatisiertes $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ beschrieben. Demgegenüber bildet sich in den hier beschriebenen Experimenten ein stabiles Produkt, das den thermischen Übergang von der kondensierten in die Gas-

phase „überlebt“, weshalb naheliegend ist, dass eine echte Additionsreaktion stattgefunden hat.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen eine neue Strategie zur Steuerung chemischer Synthesen durch niederenergetische Elektronenstrahlen auf, die hier zur Synthese von $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ aus C_2H_4 und NH_3 genutzt wird. Die direkte Reaktion ist gemäß thermodynamischer Standarddaten exotherm,^[6] wird aber durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den neutralen Reaktionspartnern verhindert. Unser Ansatz beruht auf der elektrostatischen Anziehung nach weicher Ionisation eines der Reaktionspartner und ist daher komplementär zur Steuerung chemischer Reaktionen durch DEA. Bisher haben wir mit Elektronenenergien von 4–5 eV oberhalb der Ionisationsschwelle beider Reaktionspartner gearbeitet. Dies ist ausreichend, um in gewissem Maße Dissoziationen und dadurch Reaktionen auszulösen. In laufenden Arbeiten soll untersucht werden, ob eine Absenkung der Energie zu einer selektiveren Reaktion führt.

Experimentelles

Die Experimente wurden in einem UHV-Aufbau^[14] mit einem Basisdruck von 10^{-10} Torr durchgeführt. Molekulare Filme wurden aus der Gasphase auf einer mit einem geschlossenen Helium-Kryostaten auf 32 K gekühlten polykristallinen Goldfolie (Fläche 2.8 cm^2) abgeschieden. Für die Elektronenbestrahlung bei der gleichen Temperatur wurde eine kommerzielle Floodgun verwendet, die Ströme in der Größenordnung von einigen $\mu\text{A cm}^{-2}$ auf dem Substrat mit einer abgeschätzten Energieauflösung von 0.5–1 eV liefert. Die Zusammensetzung der Filme wurde mit TDS bei 1 K s^{-1} unter Verwendung eines QMS-Restgasanalysators (Stanford, 200 amu) mit einer Ionisationsenergie von 70 eV untersucht. Die TDS-Kurven wurden zeitgleich für fünf verschiedene Massen aufgezeichnet.

Zur Präparation der Filme wurde das Gas durch ein Gaseinlasssystem bestehend aus einem Präzisionsleckventil und einem kleinen kalibrierten Volumen, in dem der absolute Druck mit einem Kapazitätsmanometer gemessen wird, in die TDS-Kammer eingelassen. Der Druckabfall im Verteiler wurde genutzt, um die Gasmenge zu messen. Die notwendige Gasmenge für die Bildung einer Monolage wurde aus der Schichtdickenabhängigkeit der TDS-Kurven abgeschätzt. Vor jeder Abscheidung wurde das Substrat durch ohmsches Aufheizen zweier dünner, an die Goldfolie punktgeschweißter Ta-Bänder gereinigt.

C_2H_4 , NH_3 und C_2H_6 wurden von Air Liquide bezogen und mit der angegebenen Reinheit von 99.95 %, 99.98 % bzw. 99.95 % wie geliefert verwendet.

Eingegangen am 10. März 2009

Online veröffentlicht am 14. Mai 2009

Stichwörter: Alkene · Ammoniak · Elektroneninduzierte Reaktionen · Hydroaminierungen · Thermische Desorptionsspektrometrie

- [1] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 805–808.
- [2] F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 104–114.
- [3] a) H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, E. Illenberger, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 168103; b) S. Ptasińska, S. Denifl, V. Grill, T. D. Märk, P. Scheier, S. Gohlke, M. A. Huels, E. Illenberger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1673–1676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1647–1650; c) S. Ptasińska, S. Denifl, V. Grill, T. D. Märk, E. Illen-

- berger, P. Scheier, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 093201; d) S. Ptasíńska, S. Denifl, P. Scheier, E. Illenberger, T. D. Märk, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7101–7103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6941–6943.
- [4] W. Di, P. Rowntree, L. Sanche, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 16618–16622.
- [5] A. Lafosse, M. Bertin, D. Caceres, C. Jäggle, P. Swiderek, D. Pliszka, R. Azria, *Eur. Phys. J. D* **2005**, 35, 363–366.
- [6] *NIST Standard Reference Database Number 69* (Hrsg.: P. J. Linstrom, W. G. Mallard), NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 20899, <http://webbook.nist.gov> (retrieved February 26, 2009).
- [7] J. H. Campbell, C. Bater, W. G. Durer, J. H. Craig, *Thin Solid Films* **1997**, 295, 8–10.
- [8] C. Bater, J. H. Campbell, J. H. Craig, *Surf. Interface Anal.* **1998**, 26, 97–104.
- [9] M. Tronc, R. Azria, M. Ben Arfa, *J. Phys. B* **1988**, 21, 2497–2506.
- [10] M. Tronc, R. Azria, Y. Le Coat, E. Illenberger, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14745–14750.
- [11] E. Burean, P. Swiderek, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19456–19464.
- [12] Y.-K. Kim, K. K. Irikura, M. E. Rudd, M. A. Ali, P. M. Stone, J. Chang, J. S. Coursey, R. A. Dragoset, A. R. Kishore, K. J. Olsen, A. M. Sansonetti, G. G. Wiersma, D. S. Zucker, M. A. Zucker, **2004**, *Electron-Impact Ionization Cross Section for Ionization and Excitation Database* (version 3.0). Online available: <http://physics.nist.gov/ionxsec> (retrieved February 26, 2009). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- [13] R. Souda, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 382, 387–392.
- [14] I. Ipolyi, W. Michaelis, P. Swiderek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 180–191.