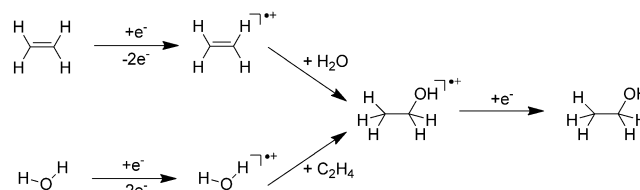


Elektroneninduzierte Hydratisierung eines Alkens: alternative Reaktionswege**

Jonas Warneke, Ziyang Wang, Petra Swiderek und Jan Hendrik Bredehöft*

Abstract: Elektroneninduzierte Reaktionen in kondensierten Mischungen aus Ethen und Wasser führen zur Synthese von Ethanol, wie sich anhand von thermischer Desorptionsspektrometrie (TDS) nach Bestrahlung zeigen lässt. Diese Reaktion wird nicht nur durch Elektronenstoß-Ionisation nahe der Ionisationsschwelle ausgelöst, sondern auch durch Elektronen-anlagerung an Ethen und eine nachfolgende Säure-Base-Reaktion mit Wasser.

Chemische Veränderungen durch Elektronenstrahlen werden gemeinhin eher als dissoziative Prozesse verstanden. Beispiele sind Strahlenschäden an DNS^[1] oder die Zersetzung von flüchtigen Vorstufen bei der Elektronenstrahl-induzierten Abscheidung („focused electron beam induced deposition“, FEBID).^[2] Je nach Energie der einfallenden Elektronen (E_0) können hier selektiv einzelne Bindungen gebrochen werden.^[3] Die Elektronenbestrahlung in kondensierter Phase kann jedoch auch zur Bildung neuer Bindungen führen.^[4] Zum Beispiel lassen sich NH_3 , RNH_2 oder R_2NH an die Doppelbindung von Alkenen addieren.^[5,6] Solche Hydroaminierungen werden durch eine nichtdissoziative („weiche“) Elektronenstoß-Ionisation bei E_0 nahe der Ionisationsschwelle der Reaktanten ausgelöst. Hierbei wird die Abstoßung zwischen der elektronenreichen Doppelbindung und dem freien Elektronenpaar durch Ionisation eines der beiden Partner durch eine Anziehung ersetzt, die zur Bildung einer chemischen Bindung führt. Die anschließende Neutralisierung durch ein langsames Elektron führt zu einem Produkt, das alle Atome der Ausgangsverbindungen enthält. Elektronenbestrahlung kann also zu einer atomeffizienten Synthese führen. Hier wird gezeigt, dass dieses Reaktionsprinzip auch auf andere Reaktanten übertragbar ist. So wird mittels thermischer Desorptionsspektrometrie (TDS) die Bildung von Ethanol aus kondensierten Mischungen von Ethen (C_2H_4) und H_2O nachgewiesen. Interessant ist, dass diese Synthese nicht nur durch die oxidative Ionisation von C_2H_4 (Schema 1) ausgelöst werden kann, sondern auch durch reduktive Anlagerung eines Elektrons.



Schema 1. Reaktionen bei der Hydratisierung von Ethen durch weiche Elektronenstoß-Ionisation. Nach der Ionisierung von Ethen oder Wasser führt die Anziehung zwischen dem Kation und dem elektronenreichen Partner zur Reaktion.

Experimentelle Details finden sich in Lit. [7] und in den Hintergrundinformationen. Abbildung 1 zeigt TDS-Daten von Multilagen-Filmen aus 1:1-Mischungen von C_2H_4 und H_2O , die bei 38 K auf einem Goldsubstrat ausgefroren wurden. Vor der Bestrahlung sind zwei Desorptionssignale bei 80 K (C_2H_4 , m/z 28) und 150 K (H_2O , m/z 18) zu sehen. Nach Elektronenbestrahlung mit $500 \mu\text{C cm}^{-2}$ bei $E_0 = 15 \text{ eV}$

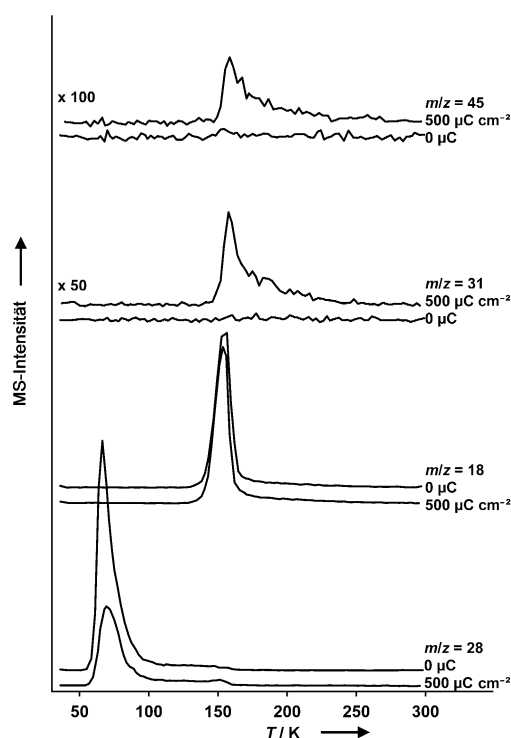


Abbildung 1. Thermisches Desorptionsspektrum von 20 Monolagen (ML) einer 1:1-Mischung von C_2H_4 (m/z 28) und H_2O (m/z 18) vor (0 μC) und nach Elektronenbestrahlung mit $500 \mu\text{C cm}^{-2}$ bei $E_0 = 15 \text{ eV}$. Die Signale bei m/z 31 und m/z 45 mit einem Intensitätsverhältnis von 2:1 belegen die Bildung von Ethanol.

[*] J. Warneke, Z. Wang, Prof. Dr. P. Swiderek, Dr. J. H. Bredehöft
Institut für Angewandte und Physikalische Chemie
Universität Bremen
Leobener Straße NW2, D-28359 Bremen (Deutschland)
E-Mail: jhbredhoeft@uni-bremen.de
Homepage: <http://www.iapc.uni-bremen.de/swiderek/>

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt (Projektnummer SW26/15-1).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412147> zu finden.

erscheinen zwei neue Signale bei m/z 31 und 45. Deren Intensitätsverhältnis von 2:1 sowie die Desorptionstemperatur von 160 K stimmen mit denen von Ethanol überein (siehe Abbildung SI1).

Niederenergetische Elektronen können also die Bildung von Ethanol in Tieftemperaturfilmen aus C_2H_4 und H_2O auslösen. Ähnlich wie bei der beschriebenen Hydroaminierung^[5,6] ist auch hier die Ionisation eines der Reaktionspartner dafür verantwortlich, dass die Aktivierungsbarriere fällt und die Reaktion spontan abläuft. Die Bildung von Ethanol verläuft hier im Vergleich zur technischen Hydratisierung von C_2H_4 , die hohe Temperaturen, hohe Partialdrücke und einen Katalysator erfordert,^[8] unter völlig gegensätzlichen Bedingungen. Der hier beschriebene atomeffiziente Mechanismus ist möglicherweise auch auf die Bildung anderer Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen übertragbar.

Im Fall der Synthese von Ethylamin aus C_2H_4 und NH_3 ^[5,6] trat die Reaktion nur bei E_0 oberhalb der Ionisationsschwelle der Reaktanten ein. Um nachzuweisen, dass auch die Bildung von Ethanol durch Elektronenstoß-Ionisation ausgelöst wird, wurde dessen Ausbeute in Abhängigkeit von E_0 bestimmt. Die Ionisationsschwellen für C_2H_4 und H_2O liegen in der Gasphase bei 10.5 eV bzw. 12.6 eV.^[9] In kondensierter Phase können solche Schwellen aufgrund von Polarisierungseffekten um bis zu 2 eV abgesenkt sein.^[10] Die kontinuierliche Zunahme der Ethanolbildung oberhalb von 8 eV spricht auch hier für einen ionisationsgetriebenen Prozess. Erstaunlicherweise wird Ethanol jedoch auch bei E_0 unterhalb von 6 eV gebildet (Abbildung 2).

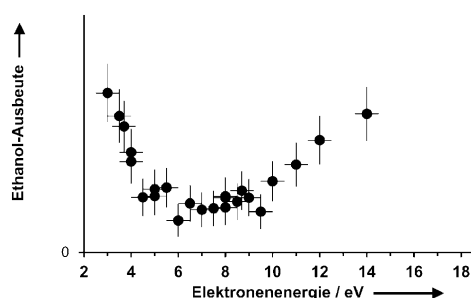


Abbildung 2. Abhängigkeit der gebildeten Menge an Ethanol von der Elektronenenergie E_0 . Die Menge ist proportional zur Fläche unter der TDS-Kurve von m/z 31 nach Bestrahlung eines 30 Monolagen (ML) dicken Films einer 1:1-Mischung von C_2H_4 und H_2O mit $600 \mu C cm^{-2}$. Die Zunahme oberhalb von 8 eV wird einer Elektronenstoß-Ionisation zugeschrieben, die Zunahme unter 6 eV einer Elektronenanlagerung an C_2H_4 .

Bei E_0 deutlich unter der Ionisationsschwelle kann Elektronenanlagerung (EA) an Moleküle stattfinden. In der Gasphase zerfallen die dabei gebildeten Radikalanionen typischerweise in ein Radikal und ein Anion. Dies wird als dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) bezeichnet.^[3,4] In kondensierter Phase können diese Radikalanionen jedoch langlebiger sein, da ihre Ladung durch Polarisierung stabilisiert werden kann.^[3,4] Da unterhalb von etwa 4 eV keine Neutralanregungen in C_2H_4 oder H_2O bekannt sind,^[11] muss EA die Ursache für die Bildung von Ethanol bei so niedrigen E_0 sein.

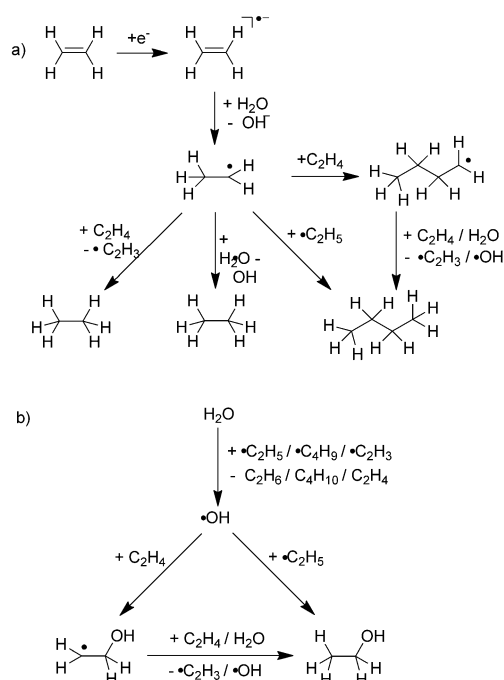
DEA-Prozesse sind für Wasser in der Gasphase bei etwa 7 eV, 9 eV und 11 eV bekannt,^[12] also oberhalb der hier beobachteten Spanne von E_0 . Unterhalb von 5 eV ist auch keine Bildung von $OH\cdot$ -Radikalen bekannt.^[13] In Clustern wird EA bei etwas anderen Energien beobachtet, jedoch auch hier nicht unterhalb von etwa 6 eV.^[14] Dagegen ist eine nichtdissoziative EA an C_2H_4 bei etwa 1.5 eV bekannt.^[15] Diese Anlagerung unter Bildung eines $C_2H_4^{\cdot-}$ -Radikalanions muss daher für die Entstehung von Ethanol bei niedrigen E_0 verantwortlich sein. Dies ist das erste Beispiel überhaupt für eine elektroneninduzierte Synthese mittels nichtdissoziativer EA. Ein analoger EA-Prozess in kondensiertem N_2 läuft in einem ähnlich breiten Bereich von E_0 ab,^[16,17] was diese Schlussfolgerung stützt.

Weder in Filmen aus reinem C_2H_4 noch in Mischungen aus C_2H_4 und NH_3 konnten Reaktionen bei so niedriger E_0 beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass Wasser für den geschilderten Prozess eine wichtige Rolle spielt. Seine sauren Protonen können mit typischerweise stark basischen Radikalanionen^[18] reagieren und hier das kurzlebige $C_2H_4^{\cdot-}$ -Radikalanion zum deutlich stabileren Ethylradikal ($C_2H_5\cdot$) protonieren, wohingegen in aprotischen Medien das Radikalanion nur über den Verlust des eingefangenen Elektrons als typischem Desaktivierungskanal relaxieren kann.^[3] Dieser Protonentransfer kann die in Schema 2 gezeigte Reaktionssequenz anstoßen.

Um den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu bestätigen, erfolgte eine gründliche Analyse der Nebenprodukte. Bei E_0 oberhalb der Ionisationsschwelle führt schon die Bestrahlung von reinem C_2H_4 zu einer Reihe von Kohlenwasserstoffen wie Ethan (C_2H_6), Butan (C_4H_{10}), Buten (C_4H_8), Butadien (C_4H_6)^[6] und Acetylen (C_2H_2 , Abbildung SI2). Unter den C_4 -Kohlenwasserstoffen ist das Buten als Dimer des C_2H_4 bei $E_0 = 15$ eV das dominante Produkt.^[6] Diese Reaktion sowie die elektronenstimulierte Desorption (ESD, Abbildung SI2) führen zu dem in Abbildung 1 erkennbaren Verlust an C_2H_4 . Im EA-Bereich sind dagegen Ethan und Butan die wichtigsten Produkte. Die Bildung signifikanter Mengen an Buten und Butadien kann aufgrund der Massen, die im TDS-Spektrum zu sehen sind, ausgeschlossen werden (Abbildung SI3). Butan wird außerdem nur in Gegenwart von Wasser gebildet (Abbildung SI4). Diese Ergebnisse zusammengefasst stützen den in Schema 2 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

Die in den Schemata 1 und 2 vorgeschlagenen reaktiven Spezies können nicht direkt beobachtet werden, ihr Beitrag lässt sich jedoch aus der Abhängigkeit der Produktmengen von der Schichtdicke ableiten (Abbildung 3). Die durch EA gebildeten Anionen sind kurzlebige Spezies, die durch Verlust des angelagerten Elektrons relaxieren können.^[3] Dieser Prozess wird durch die Nähe zum Metallsubstrat, auf das das Elektron übertragen werden kann, noch verstärkt.^[19] Der analoge Prozess, die Übertragung eines Elektrons vom Metall, kann in ähnlicher Weise kationische Zwischenprodukte neutralisieren. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Abgangsschrittes hängt vom Abstand des Ions zur Metalloberfläche ab.^[19]

Bei E_0 nur knapp oberhalb der Ionisationsschwelle wird die Produktbildung von einem Radikalkation eingeleitet. In



Schema 2. Reaktionen bei der Bildung von Ethanol im EA-Bereich. Der erste Schritt (a) beginnt mit der Bildung eines $\text{C}_2\text{H}_4^{\cdot-}$ -Radikalanions, das mit einem Proton zu einem Ethylradikal reagiert. Dieses Ethylradikal ist die reaktive Spezies, die mit einem weiteren Ethyl zu Butan (C_4H_{10}), mit H_2O zu Ethan (C_2H_6) und einem OH^{\cdot} -Radikal oder mit C_2H_4 weiterreagieren kann, was schlussendlich zu C_4H_{10} oder C_2H_6 sowie einem weiteren OH^{\cdot} -Radikal führt. Die Bildung von Ethanol (b) ist das Ergebnis einer mehrschrittigen Reaktion mit diesen OH^{\cdot} -Radikalen als wesentlichen Intermediaten und kann autokatalytisch ablaufen. Die OH^{\cdot} -Radikale können an C_2H_4 anlagern und nach Abstraktion eines Wasserstoffatoms von einem Nachbarmolekül Ethanol bilden. Die direkte Kombination von OH^{\cdot} und $\text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$ ist wesentlich unwahrscheinlicher, da die Radikaldichte im Film höchstwahrscheinlich sehr gering ist.

sehr dünnen Filmen wird dieses durch die nahe Metalloberfläche abgefangen, was die Bildung aller Produkte – Ethanol, Ethan und Butan – unterdrückt (Abbildung 3, oben). Bei $E_0 = 3$ eV folgt die Bildung von Ethan und Butan dem gleichen Trend (Abbildung 3, unten), was auf einen ähnlichen Abfangprozess hinweist. In beiden Fällen wird das Radikalion neutralisiert, bevor es eine weitere Reaktion eingehen kann. Die Bildung von Ethanol bei niedriger E_0 setzt jedoch erst bei erheblich größeren Schichtdicken ein (Abbildung 3, unten) und wird erst in sehr dicken Filmen gut sichtbar (vergleiche Abbildungen 2 und SI5). Für die Bildung von Ethanol im EA-Bereich sind OH^{\cdot} -Radikale nötig (Schema 2). Diese haben eine sehr hohe Elektronenaffinität von etwa 1.8 eV,^[9] sodass sie leicht ein in der kondensierten Phase thermalisiertes Elektron einfangen und das thermodynamisch viel stabilere Hydroxidion OH^- bilden können. Wir gehen daher davon aus, dass OH^{\cdot} -Radikale erst bei Schichtdicken überleben, bei denen der Elektronenfluss soweit abgeschwächt ist, dass auf der Zeitskala der Reaktion mit Nachbarmolekülen kein weiteres Elektron zur Reaktionsstelle kommt. Erst dann kann die Bildung von Ethanol einsetzen und die in Schema 2 vorgeschlagene Kettenreaktion auslösen.

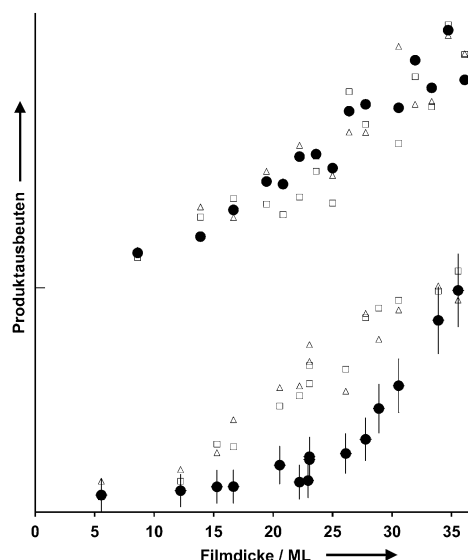


Abbildung 3. Abhängigkeit der Produktmengen an Ethanol (Kreise), C_2H_6 (Dreiecke) und Butan (Vierecke) von der Schichtdicke in Monolagen (ML) nach Bestrahlung mit $600 \mu\text{Ccm}^{-2}$ bei $E_0 = 15$ eV (oben) und 3 eV (unten). Produktmengen wurden auf gleiche Höhe skaliert für bessere Vergleichbarkeit. Alle Produkte zeigen den gleichen Verlauf, abgesehen von Ethanol bei 3 eV. Diese Abweichung lässt sich durch eine Abfangreaktion von OH^{\cdot} -Radikalen durch thermalisierte Elektronen erklären, während alle anderen Produkte nur durch die Neutralisierung geladener Zwischenschritte am Metall unterdrückt werden. Fehlerbalken sind in allen Datensätzen vergleichbar, werden jedoch nur für einen Satz gezeigt.

Ein analoger Abfang des $\text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$ -Radikals ist auszuschließen, da dieses Radikal eine negative Elektronenaffinität hat.^[9]

Der Abfang von OH^{\cdot} -Radikalen wird erst bei Schichtdicken weit im Multilagenbereich überwunden (Abbildung 3). Diese Dicken stimmen grob mit der Eindringtiefe von Elektronen in Filmen aus CH_4 und H_2O überein, die aus der Sättigung der Produktbildung bestimmt wurden.^[20] Dieser Vergleich sollte jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da gerade unsere Ergebnisse zeigen, dass die Abhängigkeit der Produktbildung von der Schichtdicke ganz entscheidend vom Reaktionsmechanismus abhängt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die elektroneninduzierte Hydratisierung von C_2H_4 in kondensierten Filmen aus C_2H_4 und H_2O auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen abläuft. Bei E_0 knapp oberhalb der Ionisationsschwelle („weiche Ionisation“) verläuft die Reaktion, wie im Fall der bereits beschriebenen Hydroaminierung,^[5,6] über intakte Radikalkationen. Darüber hinaus wurde hier aber zum ersten Mal gezeigt, dass dasselbe Produkt auch bei E_0 unterhalb der Ionisationsschwelle im EA-Bereich gebildet wird, einem Energiebereich in dem der Abbau des gebildeten Produkts zudem noch deutlich weniger ausgeprägt ist als oberhalb der Ionisationsschwelle (Abbildung SI1). Für diesen neu entdeckten Mechanismus ist die Azidität von Wasser von entscheidender Bedeutung. Dieser Befund liefert, soweit wir wissen, das erste Beispiel überhaupt für eine elektroneninduzierte Synthese über nichtdissoziative EA. Die Reaktion zu Ethanol verläuft je nach Energie über die Oxidation oder Reduktion von C_2H_4 , wobei die Bildung von Nebenprodukten

im EA-Bereich deutlich selektiver ist. Dieses Ergebnis ist nicht nur unter mechanistischen Gesichtspunkten interessant, sondern könnte auch interessante Anwendungen im Bereich der Elektrosynthese haben.

Stichwörter: Alkene · Elektroneninduzierte Reaktionen · Radikationen · Reaktionsmechanismen · Wasser

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4397–4400
Angew. Chem. **2015**, *127*, 4473–4476

- [1] a) B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche, *Science* **2000**, *287*, 1658–1660; b) P. Swiderek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4056–4059; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4160–4163.
- [2] a) I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, *26*, 1197–1276; b) I. Utke, A. Götzhäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9328–9330; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9516–9518.
- [3] C. R. Arumainayagam, H.-L. Lee, R. B. Nelson, D. R. Haines, R. P. Gunawardane, *Surf. Sci. Rep.* **2010**, *65*, 1–44; I. Bald, J. Langer, P. Tegeder, O. Ingólfsson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *277*, 4–25.
- [4] E. Böhler, J. Warneke, P. Swiderek, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9219–9231.
- [5] T. Hamann, E. Böhler, P. Swiderek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4643–4645; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4715–4718.
- [6] E. Böhler, J. H. Bredehöft, P. Swiderek, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6922–6933.
- [7] a) P. Swiderek, C. Jäggle, D. Bankmann, E. Burean, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 303–311; b) I. Ipolyi, W. Michaelis, P. Swiderek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 180–191.
- [8] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, R. Palkovits, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S. 586.
- [9] „Ion energetic data“: S. G. Lias et al. in *NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69*, (Hrsg.: P. J. Linstrom, W. G. Mallard), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>. Abgefragt am 1. Dezember 2014.
- [10] M. Lepage, M. Michaud, L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3602–3608; M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [11] M. B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Bd. III, Academic Press, New York, **1985**.
- [12] J. W. McConkey, C. P. Malone, P. V. Johnson, C. Winstead, V. McKoy, I. Kanik, *Phys. Rep.* **2008**, *466*, 1–103.
- [13] X. Pan, A. D. Bass, J.-P. Jay-Gerin, L. Sanche, *Icarus* **2004**, *172*, 521–525.
- [14] C. E. Klots, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 1644–1647.
- [15] P. D. Burrow, K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *36*, 594–598; E. Szymańska, N. J. Mason, E. Krishnakumar, C. Matias, A. Mauracher, P. Scheier, S. Denifl, *Int. J. Mass Spectrom.* **2014**, *365–366*, 356–364.
- [16] K. D. Jordan, P. D. Burrow, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 341–348.
- [17] L. Sanche, M. Michaud, *Phys. Rev. B* **1983**, *27*, 3856–3858.
- [18] N. L. Holy, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 243–277.
- [19] C. Olsen, P. A. Rowntree, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3750–3764.
- [20] A. Wada, N. Mochizuki, K. Hiraoka, *Astrophys. J.* **2006**, *644*, 300–306.

Eingegangen am 18. Dezember 2014

Online veröffentlicht am 6. Februar 2015