

# HF→CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup>:

## Ein neuer, stabiler Ion-Dipol-Komplex\*\*

Von Herman Halim, Bernhard Ciommer und  
Helmut Schwarz\*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Ungewöhnliche Moleküle, die in kondensierter Phase wegen intermolekularer Reaktionen nicht zugänglich sind, lassen sich idealerweise in der Gasphase erzeugen und untersuchen<sup>[1]</sup>; dies gilt mehr noch für Ionen, deren inhärente Eigenschaften experimentell nur in der Gasphase bestimmbar sind<sup>[2]</sup>. Wir berichten über den ersten Komplex von CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> mit einem Fluoridderivat. Dissoziative Ionisierung von Fluoressigsäure **1** in der Gasphase (Elektronenstoßionisation, 70 eV) ergibt unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung ein Ion *m/z* 34 (CH<sub>3</sub>F), dessen Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrum sich charakteristisch vom Spektrum von CH<sub>3</sub>F<sup>⊖</sup> **2** unterscheidet, das seinerseits durch Ionisierung von Fluormethan erzeugt wurde (vgl. Tabelle 1). Für die von **2** verschiedene Spezies [1-CO<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> schließen wir auf Struktur **3**, die erklärt, warum die Ionen [M-CO<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> aus **1** unter CA-Bedingungen im Gegensatz zu **2** nicht Signale für CH<sub>3</sub><sup>⊖</sup>, sondern für HF<sup>⊖</sup> und, sehr ausgeprägt, CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> liefern<sup>[3]</sup>.

Tabelle 1. Stoßaktivierungsspektren von *m/z* 34 von CH<sub>3</sub>F<sup>⊖</sup> **2** und dem Ion [M-CO<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> **3** aus CH<sub>2</sub>FCO<sub>2</sub>H **1** [a].

| <i>m/z</i>                         | <b>2</b> | <b>3</b> |
|------------------------------------|----------|----------|
| 32                                 | 100      | 100      |
| 31                                 | 15.8     | 36.9     |
| 20 (HF <sup>⊖</sup> )              | —        | 1.8      |
| 15 (CH <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> ) | 0.4      | —        |
| 14 (CH <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ) | 2.1      | 22.3     |
| 13                                 | 0.6      | 3.8      |

[a] Die in % angegebenen Intensitäten sind bezogen auf den Basis-Peak = 100%. In den CA-Spektren von **2** und **3** tritt außerdem ein intensives Fragment bei *m/z* 33 auf, das aber – im Gegensatz zu allen anderen CA-Fragmenten – auch durch unimolekulare Zerfälle von *m/z* 34 entsteht.

Molekülorbitalrechnungen auf einem MNDO-[4a] und ab-initio-Niveau (4-31G/STO-3G<sup>[4b]</sup>) stützen unsere Interpretation. **2** und **3** liegen in Potentialminima vor, wobei der Ion-Dipol-Komplex **3** nach beiden Methoden als das stabilere Isomer berechnet wird. Erfahrungen mit der Berechnung anderer Ion-Dipol-Komplexe<sup>[5a]</sup> lassen die ab-initio-Ergebnisse zutreffender erscheinen, doch kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei Verwendung eines 6-31G\*-Basissatzes die Diskrepanz zwischen MNDO- und 4-31G/STO-3G-Resultat verringert würde<sup>[5a]</sup>.

Tabelle 2. Berechnete Bildungsenthalpien (MNDO, kcal/mol), Gesamtenergien (in Hartrees) und relative Energien (kcal/mol) für CH<sub>3</sub>F<sup>⊖</sup> **2** und HF→CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> **3**.

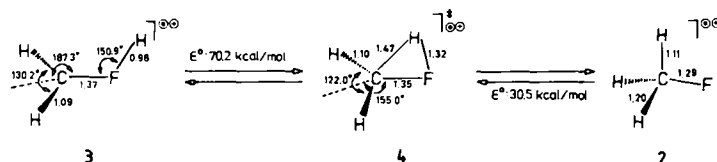
|          | MNDO<br>Δ <i>H</i> <sub>f</sub> <sup>0</sup> | 4-31G/STO-3G [a]<br><i>E</i> <sub>tot</sub> | <i>E</i> <sub>rel</sub> |
|----------|--|---|-------------------------|
| <b>2</b> | 223.2  | ~ 138.429312                                | 7.1                     |
| <b>3</b> | 183.5  | ~ 138.440611                                | 0                       |

[a] 4-31G/STO-3G bedeutet komplette Geometrieoptimierung auf einem STO-3G-Niveau und Einzelpunkt-Energieberechnung nach 4-31G.

Die MNDO- und STO-3G-Geometriedaten (Schema 1 enthält die MNDO-Werte, Bindungslängen [Å] und

-winkel [°]) sind für **3** sehr ähnlich; der einzige Unterschied betrifft die C—F-Bindungslänge (nach STO-3G 1.47 Å). Ein Vergleich der Daten für **3** mit denen für **2**, CH<sub>2</sub>F<sup>⊖</sup> und HF führt zu folgender Interpretation: **3** ist ein leicht gewinkelter Komplex von CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> mit HF, bei dem die C—F-Bindung durch Wechselwirkung eines leeren sp<sup>2</sup>-hybridisierten Orbitals von CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> mit einem der nicht-bindenden Elektronenpaare von HF zustandekommt; sie ist um 0.08 Å länger als die C—F-Bindung in **2**. Die C—H- und F—H-Bindungslängen in **3** unterscheiden sich kaum (<0.01 Å) von denen in CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> und HF. Erheblichen Einfluß hat die Komplexbildung allerdings auf die Ladungsverteilung; während in CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> die Ladung zu 60% am Kohlenstoff- und zu je 20% an den Wasserstoffatomen lokalisiert ist, findet man für **3** am Kohlenstoffatom nur noch 14% der Ladung. Der größte Ladungsanteil entfällt auf die Wasserstoffperipherie, wobei das H-Atom der HF-Komponente 49% übernimmt, während die Methyl-H-Atome je 16% aufweisen; das F-Atom übernimmt nur 4%. Das ungepaarte Elektron des Radikalkations **3** ist weitgehend in einem 2p<sub>y</sub>-Orbital des Kohlenstoffatoms lokalisiert. Die Komplexbildung von CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> mit HF ergibt eine Stabilisierung von wenigstens 43 kcal/mol (abgeschätzt aus den bekannten experimentellen Δ*H*<sub>f</sub><sup>0</sup>-Werten von **2**, CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> und HF unter Annahme, daß **3** wenigstens 7 kcal/mol stabiler ist als **2**).

Daß **2** und **3** als diskrete, nicht frei interkonvertierende Spezies vorliegen, folgt direkt aus der MNDO-Barriere der [1,2]-H-Wanderung: Der Übergangszustand **4** (ein und nur ein negativer Eigenwert der Kraftkonstanten-Matrix) liegt um 70.2 bzw. 30.5 kcal/mol höher als **3** bzw. **2**. Sind also **2** und **3** einmal erzeugt worden, so sind sie als stabile Isomere anzusehen, die anhand ihrer spektralen Daten (z. B. den CA-Spektren) unterscheidbar sein müssen. Genau dies wird beobachtet (Tabelle 1).



Schema 1

Die Existenz von **3** und anderer, teilweise jedoch auf komplizierteren und weniger effizienten Wegen erhaltener stabiler Ion-Dipol-Komplexe X→CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> (X = CH<sub>3</sub>Cl<sup>[5a]</sup>, CH<sub>2</sub>=O<sup>[5b]</sup>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, HCl und HBr<sup>[5c]</sup>) weist darauf hin, daß es sich um einen allgemeinen Strukturtyp handelt, der aufgrund großer Stabilität und formal einfacher Bildungsweise (Komplexbildung des ubiquitären CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> mit polaren Neutralkomplexen) auch bei interstellaren Prozessen eine besondere Bedeutung haben könnte.

Eingegangen am 16. April 1982 [Z 14]

- [1] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 427.
- [2] R. D. Bowen, D. H. Williams, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 91 (1979) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 451.
- [3] Im CA-Spektrum des aus CH<sub>2</sub>FCO<sub>2</sub>D erzeugten Ions [M-CO<sub>2</sub>]<sup>⊖</sup> wird *m/z* 20 (HF<sup>⊖</sup>) zu *m/z* 21 (DF<sup>⊖</sup>), während das Signal für *m/z* 14 (CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup>) keine Massenverschiebung erfährt. Dieser Befund ist ebenfalls nur mit einer Struktur DF→CH<sub>2</sub><sup>⊖</sup> 3' vereinbar.
- [4] a) M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4889, 4907; b) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724. – Für die ab-initio-Rechnungen wurde das Programm Nr. 368 von QCPE, Indiana University, Bloomington, Indiana, verwendet.
- [5] a) Y. Apeloig, B. Ciommer, G. Frenking, M. Karni, A. Mandelbaum, H. Schwarz, A. Weisz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; b) W. J. Bouma, J. K. MacLeod, L. Radom, *ibid.* 101 (1979) 5540; c) J. L. Holmes, F. P. Lossing, J. K. Terlouw, P. C. Burgers, *ibid.*, im Druck.

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, H. Halim, B. Ciommer  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.