

$\text{HF} \rightarrow \text{CH}_2^{\bullet\bullet}$: 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^[1]; dies gilt mehr noch für Ionen, deren inhärente Eigenschaften experimentell nur in der Gasphase bestimmbar sind^[2]. Wir berichten über den ersten Komplex von $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ mit einem Fluorderivat. Dissoziative Ionisierung von Fluoresigsäure 1 in der Gasphase (Elektronenstoßionisation, 70 eV) ergibt unter CO_2 -Abspaltung ein Ion m/z 34 (CH_3F), dessen Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrum sich charakteristisch vom Spektrum von $\text{CH}_3\text{F}^{\bullet\bullet}$ 2 unterscheidet, das seinerseits durch Ionisierung von Fluormethan erzeugt wurde (vgl. Tabelle 1). Für die von 2 verschiedene Spezies [$1 - \text{CO}_2$] $^{\bullet\bullet}$ schließen wir auf Struktur 3, die erklärt, warum die Ionen [$M - \text{CO}_2$] $^{\bullet\bullet}$ aus 1 unter CA-Bedingungen im Gegensatz zu 2 nicht Signale für CH_3^{\bullet} , sondern für $\text{HF}^{\bullet\bullet}$ und, sehr ausgeprägt, $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ liefern^[3].

Tabelle 1. Stoßaktivierungsspektren von m/z 34 von $\text{CH}_3\text{F}^{\bullet\bullet}$ 2 und dem Ion [$M - \text{CO}_2$] $^{\bullet\bullet}$ 3 aus $\text{CH}_3\text{FCO}_2\text{H}$ 1 [a].

m/z	2	3
32	100	100
31	15.8	36.9
20 ($\text{HF}^{\bullet\bullet}$)	—	1.8
15 (CH_3^{\bullet})	0.4	—
14 ($\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$)	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^[4b]) 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^[5a] lassen die ab-initio-Ergebnisse zutreffender erscheinen, doch kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei Verwendung eines 6-31G*-Basisatzes die Diskrepanz zwischen MNDO- und 4-31G/STO-3G-Resultat verringert würde^[5a].

Tabelle 2. Berechnete Bildungsenthalpien (MNDO, kcal/mol), Gesamtenergien (in Hartrees) und relative Energien (kcal/mol) für $\text{CH}_3\text{F}^{\bullet\bullet}$ 2 und $\text{HF} \rightarrow \text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ 3.

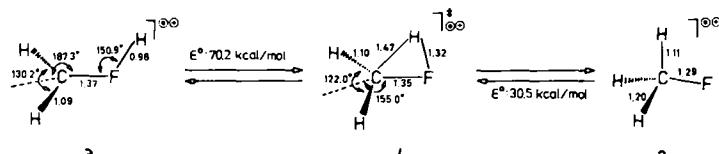
MNDO ΔH_f°	4-31G/STO-3G [a]		E_{rel}
	E_{tot}	E_{rel}	
2	223.2	–138.429312	7.1
3	183.5	–138.440611	0

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

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

winkel [$^\circ$]) 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, $\text{CH}_2\text{F}^{\bullet\bullet}$ und HF führt zu folgender Interpretation: 3 ist ein leicht gewinkeltes Komplex von $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ mit HF, bei dem die C—F-Bindung durch Wechselwirkung eines leeren sp^2 -hybridisierten Orbitals von $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ mit einem der nicht-bindenden Elektronenpaaren 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 $\text{CH}_2\text{F}^{\bullet\bullet}$ und HF. Erheblichen Einfluß hat die Komplexbildung allerdings auf die Ladungsverteilung; während in $\text{CH}_2\text{F}^{\bullet\bullet}$ 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 Methylen-H-Atome je 16% aufweisen; das F-Atom übernimmt nur 4%. Das ungepaarte Elektron des Radikalkations 3 ist weitgehend in einem $2p_y$ -Orbital des Kohlenstoffatoms lokalisiert. Die Komplexbildung von $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ mit HF ergibt eine Stabilisierung von wenigstens 43 kcal/mol (abgeschätzt aus den bekannten experimentellen ΔH_f° -Werten von 2, $\text{CH}_2\text{F}^{\bullet\bullet}$ 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 erhaltenen stabiler Ion-Dipol-Komplexe $X \rightarrow \text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ ($X = \text{CH}_3\text{Cl}^{[5a]}$, $\text{CH}_2=\text{O}^{[5b]}$, H_2O , H_2S , NH_3 , HCl und $\text{HBr}^{[5c]}$) weist darauf hin, daß es sich um einen allgemeinen Strukturtyp handelt, der aufgrund großer Stabilität und formal einfacher Bildungsweise (Komplexbildung des ubiquitären $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ mit polaren Neutralmolekülen) 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 $\text{CH}_3\text{FCO}_2\text{D}$ erzeugten Ions $[M - \text{CO}_2]^{+}$ wird m/z 20 ($\text{HF}^{\bullet\bullet}$) zu m/z 21 ($\text{DF}^{\bullet\bullet}$), während das Signal für m/z 14 ($\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$) keine Massenverschiebung erfährt. Dieser Befund ist ebenfalls nur mit einer Struktur $\text{DF} \rightarrow \text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ 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.