

## C<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-Isomere: Erzeugung durch gepulste Blitzpyrolyse und matrixspektroskopische Identifizierung

Günther Maier\*, Thomas Preiss und Hans Peter Reisenauer

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität,  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen

Eingegangen am 15. November 1993

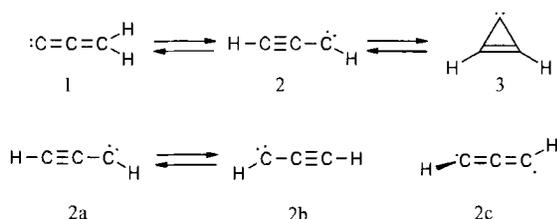
**Key Words:** Matrix isolation / Photochemistry / Flash pyrolysis / Carbenes

### Small Rings, 83<sup>[1]</sup>. – C<sub>3</sub>F<sub>2</sub> Isomers: Generation by Pulsed Flash Pyrolysis and Matrix-Spectroscopic Identification

Matrix-isolated difluorovinylidenecarbene (**4**) has been generated by pulsed flash pyrolysis from 1-chloro-3,3-difluorocyclopropene (**8a**) and 3,3-difluoro-1,2-diiodocyclopropene (**8b**). By subsequent photolysis **4** isomerizes to difluoropro-

pargylene (**5**) and difluorocyclopropenylidene (**6**). The identification of the three new carbenes is based on the comparison of their experimental and calculated (MP2/6-31G\*) infrared spectra.

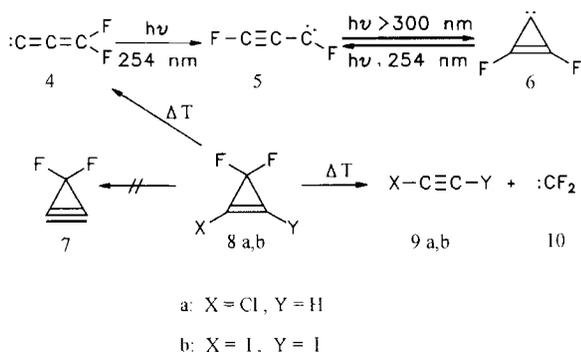
Die isomeren C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Carbene Vinylidenecarben (**1**), Propargylen (**2**) und Cyclopropenyliden (**3**) sind von beträchtlichem Interesse. Dies gilt für das Wechselspiel zwischen Theorie<sup>[2]</sup> und Experiment ebenso wie auch für die Chemie des interstellaren Raumes, in dem **1**<sup>[3]</sup> und **3**<sup>[4]</sup> durch die Beobachtung einiger ihrer Rotationslinien nachgewiesen werden konnten. Beide Carbene **1** und **3** haben einen Singulett-Grundzustand und zeigen wegen ihrer sehr großen Dipolmomente sehr intensive Rotationsspektren. Der radioastronomische Existenznachweis von Propargylen (**2**) ist bisher noch nicht gelungen. Eine 1985 getroffene vorläufige Zuordnung<sup>[3a]</sup> einiger unbekannter Rotationslinien zu **2** ist 1991 widerlegt worden<sup>[4a]</sup>. Dieses Molekül, das erstmals 1965<sup>[5]</sup> durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen wurde, besitzt einen Triplett-Grundzustand und hat nach Rechnungen nur ein sehr kleines Dipolmoment, so daß für **2** nur sehr intensitätsschwache Rotationslinien zu erwarten sind.



**1**, **2** und **3** sind naturgemäß äußerst reaktiv, können jedoch bei tiefen Temperaturen in Edelgas-Matrizes nachgewiesen werden. Wie wir in früheren Arbeiten gezeigt haben, lassen sie sich photochemisch ineinander umwandeln<sup>[6,7]</sup>. Nach unseren IR-spektroskopischen Befunden kann **2** keine fixierte Ethinylcarben-Struktur (**2a** oder **2b**) besitzen, wie sie nach einer UMP2/6-31G\*\*,-Rechnung zu erwarten wä-

re<sup>[2d]</sup>. Die nach dieser Methode vorhergesagte charakteristische IR-Bande einer C–C-, „Dreifachbindung“ fehlt im Spektrum von **2**. Wir haben postuliert, daß **2** als ein quasilineares Molekül aufzufassen sei, bei dem die Energiebarriere der Valenzisomerisierung geringer als die Nullpunktenergie der entsprechenden Schwingung ist. Berücksichtigt man diesen Sachverhalt in einer über die harmonische Näherung hinausgehenden Berechnung, so erhält man eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment<sup>[2d]</sup>. Neuere quantenchemische Rechnungen auf höherem Niveau (QICSD/6-31G\*) sprechen für eine Allen-Diradikal-Struktur (**2c**) mit C<sub>2</sub>-Symmetrie und ergeben eine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentellem Spektrum<sup>[2e]</sup>.

Es ist bekannt, daß in einfach substituierten Carbenen bereits der Austausch eines Wasserstoff-Atoms gegen eine Halogen-Atom den Singulett-Zustand durch π-Elektronendonat stabilisiert. So hat CH<sub>2</sub> einen Triplett-, CHF, CF<sub>2</sub>, CHCl und CCl<sub>2</sub> haben dagegen einen Singulett-Grundzustand. Ein analoger Effekt ist auch in der Reihe der C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Carbene zu erwarten. Frenking et al. haben diese Fragestellung an den isomeren C<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-Carbenen exemplarisch mit ab-initio-Methoden untersucht<sup>[2e]</sup>. Sie kommen zu dem Schluß, daß nicht nur alle drei C<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-Carbene **4**, **5** und **6** einen Singulett-Grundzustand besitzen, sondern daß – im Gegensatz zur unsubstituierten Reihe – das Vinylidenecarben **4** das globale Minimum auf der C<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-Energiehyperfläche darstellt. Analog zu Chlor-substituierten Cyclopropenylidenen, Vinylidenecarbenen und Propargylenen<sup>[1]</sup> ist uns nun auch die Darstellung der Difluor-Derivate und ihre Identifizierung durch Matrix-Spektroskopie gelungen. Dabei haben sich die von Frenking et al. berechneten Schwingungsspektren<sup>[2h]</sup> der C<sub>3</sub>F<sub>2</sub>-Isomere als eine wichtige Hilfe erwiesen.



### Pyrolyse von 8a und 8b

Als erfolgreiche Vorläufermoleküle haben sich 1-Chlor-3,3-difluorcyclopropen (**8a**)<sup>[8]</sup> und 3,3-Difluor-1,2-diiodcyclopropen (**8b**)<sup>[9]</sup> herausgestellt. Die Methode der Wahl ist die Blitzpyrolyse mit direkter Isolation der Produkte in festem Argon bei 12 K. Zum einen haben wir die „klassische“ Hochvakuum-Blitzpyrolyse angewandt, bei der der Vorläufer aus einem gekühlten Vorratsbehälter innerhalb eines Zeitraumes von einigen Stunden durch das Pyrolyserohr (Quarz; Innendurchmesser: 8 mm; Länge der Heizzone: 50 mm; Temperatur: ca. 900°C) strömt und die Pyrolyseprodukte direkt dahinter mit einem hohen Überschuß an Argon auf einem 12 K kalten spektroskopischen Fenster abgeschieden werden. Charakteristisch für dieses Verfahren ist der geringe Druck (ca.  $<10^{-4}$  mbar) im Pyrolyserohr, der zu einer Knudsen-Strömung mit Kontaktzeiten im Bereich von Millisekunden führt. Zum anderen haben wir das Verfahren der *gepulsten* Blitzpyrolyse bei „hohem“ Druck angewandt. In Anlehnung an ein von Chen et al. beschriebenes Verfahren<sup>[27]</sup> ließen wir eine Gasmischung aus Vorläufer und Argon (1:1000) aus einem 2-l-Vorratskolben (800–1000 mbar Gesamtdruck) über ein im Pulsbetrieb arbeitendes Magnetventil durch einen brennenden Nernst-Stift in das Hochvakuum des Kryostaten expandieren und kondensierten das Produktgemisch auf dem 12 K kalten Matrixträger (Pyrolysebedingungen: Innendurchmesser des Nernst-Stifts: 0.8 mm; Länge der heißen Zone: 15 mm; Temperatur: ca. 1500–1700°C; Pulsdauer: 0.2 sec; entsprechend ca. 1 ml Gasmischung bei 1000 mbar pro Puls; Pulsfrequenz: 4–10 Pulse/min). Der Nernst-Stift diente gleichzeitig als Heizquelle und als Düse. Typisch für diese Variante der Blitzpyrolyse ist eine sehr viel kürzere Kontaktzeit in der heißen Zone (ca. 10–15  $\mu\text{s}$ ) und eine bedeutend höhere Teilchendichte als bei der herkömmlichen Hochvakuum-Pyrolyse. Beide Verfahren lieferten prinzipiell das gleiche Ergebnis. Während der Substanz-Umsatz bei der Hochvakuum-Blitzpyrolyse jedoch ziemlich gering war, war er bei der „Nernst-Stift“-Variante bei beiden Vorläufern praktisch quantitativ.

Die IR-spektroskopische Analyse der matrixisolierten Pyrolyseprodukte zeigte, daß beide Moleküle **8a** und **8b** im wesentlichen zwei konkurrierenden Spaltungsreaktionen unterliegen. Einerseits kommt es in untergeordnetem Maße zur Fragmentierung in die Acetylene **9a**, **9b** und Difluorcarben (**10**), das an seinen charakteristischen IR-Banden bei

$\tilde{\nu} = 1102$  und  $1220 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[10]</sup> gut nachweisbar ist, andererseits zur erhofften Eliminierung von HCl bzw. zweier I-Atome unter Bildung von Difluorvinylidencarbon (**4**) (Abb. 1). Daß tatsächlich **4** und nicht etwa das Difluorcyclopropin **7** in der Matrix vorliegt, zeigt eindeutig der Vergleich des experimentellen Spektrums mit den für **4** und **7** von Frenking berechneten Spektren. Daraus folgt auch die Interpretation der für **4** gemessenen Banden (Tab. 1). Der Verbindung lassen sich insgesamt dreizehn Absorptionen zuordnen. Sieben davon sind Grundsicherungen. Nur zwei tiefliegende Knickschwingungen ( $\nu_6$ ,  $\nu_9$ ) lassen sich nicht beobachten, da sie außerhalb des uns zugänglichen Meßbereiches liegen. Charakteristisch für **4** ist vor allem die sehr intensive „out-of-phase“-C–C–C-Streckschwingung bei  $\tilde{\nu} = 2025.4 \text{ cm}^{-1}$  (ber.  $2161 \text{ cm}^{-1}$ ). Für diese Bande lassen sich alle drei <sup>13</sup>C-Isotopomere in natürlicher Häufigkeit registrieren. Die beobachteten Bandenverschiebungen sind in guter Übereinstimmung mit der Rechnung. Der zweitstärksten Bande bei  $\tilde{\nu} = 1436.3 \text{ cm}^{-1}$  (ber.  $1484 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt eine gekoppelte Schwingung aus der symmetrischen C–F- und der symmetrischen C–C–C-Valenzschwingung zugrunde. Die fast gleich intensive Absorption bei  $\tilde{\nu} = 1293.1 \text{ cm}^{-1}$  (ber.  $1354 \text{ cm}^{-1}$ ) ist der antisymmetrischen C–F-Streckschwingung zuzuordnen.

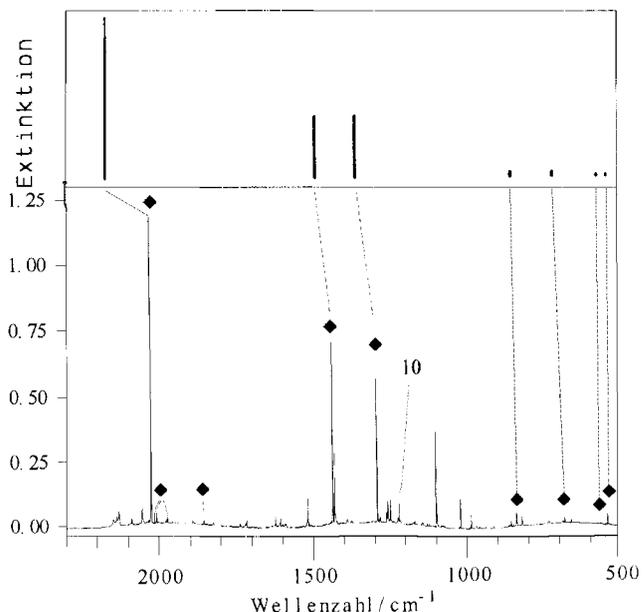


Abb. 1. IR-Spektrum der matrixisolierten Pyrolyseprodukte (Ar, 12 K) von **8b**; die Banden von Difluorvinylidencarbon (**4**) sind mit ♦ bezeichnet; oben: Balkendiagramm des berechneten IR-Spektrums von **4** (MP2/6-31G\*)<sup>[2e]</sup>

Durch anschließende Bestrahlung der Matrix mit einer Hg-Niederdruck-Lampe ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) nehmen nur die zu **4** gehörigen Banden langsam ab, und es entsteht Difluorpropargylen (**5**). Dieses wiederum läßt sich durch Verwendung von sichtbarem Licht ( $\lambda > 395 \text{ nm}$ ; Hg-Hochdrucklampe mit Kantenfilter) zu Difluorcyclopropenyliden (**6**) isomerisieren. Bei nochmaligem Wechsel der Anregungswellenlänge auf  $\lambda = 254 \text{ nm}$  (Hg-Niederdrucklampe) wird Pro-

Tab. 1. IR-Spektrum [experimentelle (Argon-Matrix, 12 K) und berechnete (MP2/6-31G\*) Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )] von Difluorvinyliden-carben (**4**); integrierte Intensitäten (relativ zur stärksten Bande) in Klammern

		Experiment		MP2/6-31G*	
$\nu_1 + \nu_2$		3451.6	(1)	—	
$\nu_1 + \nu_3$		2860.6	(2)	—	
$\nu_1 + \nu_5$		2719.2	(<1)	—	
?		2572.7	(3)	—	
$\nu_1$	$a_1$	2025.4	(100)	2161	(100)
		$^{13}\text{C}_1$ <sup>[a]</sup>	-10.1	$^{13}\text{C}_1$	-10.7
		$^{13}\text{C}_3$	-16.4	$^{13}\text{C}_3$	-17.7
		$^{13}\text{C}_2$	-52.5	$^{13}\text{C}_2$	-54.5
?		1977.7	(2)	—	
$\nu_7 + \nu_8$		1856.2	(1)	—	
$\nu_2$	$a_1$	1436.3	(50)	1484	(38)
		$^{13}\text{C}_3$	-12.6	$^{13}\text{C}_3$	-12.6
		$^{13}\text{C}_1$	-34.1	$^{13}\text{C}_1$	-38.3
$\nu_7$	$b_2$	1293.1	(38)	1354	(38)
$\nu_3$	$a_1$	841.6	(7)	850	(3)
$\nu_5$	$b_1$	684.1	(3)	715	(3)
$\nu_8$	$b_2$	568.4	(1)	571	(1)
$\nu_4$	$a_1$	544.8	(3)	541	(1)
$\nu_6$	$b_1$	—		168	(1)
$\nu_9$	$b_2$	—		121	(<1)

[a] Bezifferung: C(3)=C(2)=C(1)F<sub>2</sub>.

pargylen **5** wieder zurückgebildet. Da sich bei den Bestrahlungen nur die IR-Banden dieser beiden Moleküle ändern, lassen sich ihre Spektren durch Differenzbildung bequem festlegen (Abb. 2).

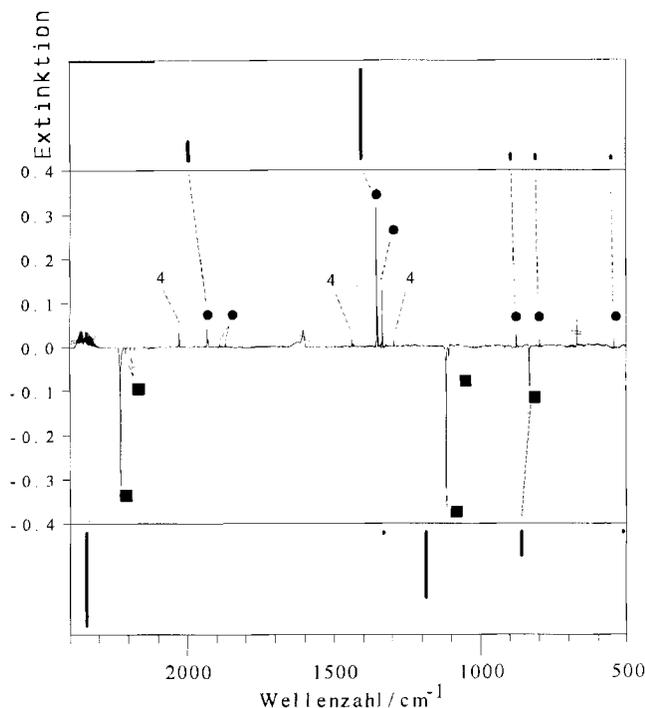


Abb. 2. Differenz-IR-Spektrum der Photoisomerisierung von Difluor-cyclopropenyliden (**6**) (positive Banden ●) zu Difluorpropargylen (**5**) (negative Banden ■); oben und unten: Balkendiagramme der berechneten IR-Spektren (MP2/6-31G\*)<sup>[2e]</sup> von **6** bzw. **5**

Drei der insgesamt neun Grundschwingungen von **5** ( $\nu_1$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ) lassen sich experimentell beobachten, alle anderen sind im Einklang mit der Rechnung für eine Beobachtung

zu schwach (Tab. 2). Der Vergleich mit der Rechnung zeigt zudem klar, daß es sich bei der mit 254-nm-Licht erzeugten Spezies nur um das Singulett-Propargylen **5** handeln kann und nicht etwa um energetisch höher liegende Triplett-Formen, die von Frenking ebenfalls berechnet wurden. Deren IR-Daten sind mit dem Experiment nicht vereinbar. Die bei  $\tilde{\nu} = 2226.5 \text{ cm}^{-1}$  (ber.  $2343 \text{ cm}^{-1}$ ) beobachtete intensivste Bande von **5** ist einer reinen Streckschwingung der C–C-Dreifachbindung zuzuordnen. Sie liegt zudem in einem für Fluor-substituierte Acetylene typischen Wellenzahlbereich (Fluoracetylen:  $\tilde{\nu} = 2263 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Bandenverschiebung der für diese Absorption in natürlicher Häufigkeit zu beobachtenden  $^{13}\text{C}$ -Isotopomeren ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage.

Tab. 2. IR-Spektrum [experimentelle (Argon-Matrix, 12 K) und berechnete (MP2/6-31G\*) Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )] von Difluorpropargylen (**5**); integrierte Intensitäten (relativ zur stärksten Bande) in Klammern

		Experiment		MP2/6-31G*	
$\nu_1$	$a'$	2226.5	(100)	2343	(100)
		$^{13}\text{C}_2$ <sup>[a]</sup>	-33.8	$^{13}\text{C}_2$	-36.4
		$^{13}\text{C}_1$	-48.7	$^{13}\text{C}_1$	-50.6
$\nu_2$	$a'$	—		1331	(1)
$\nu_3$	$a'$	1115.7	(53)	1184	(70)
$\nu_4$	$a'$	832.2	(16)	860	(25)
$\nu_5$	$a'$	—		512	(1)
$\nu_8$	$a''$	—		449	(1)
$\nu_6$	$a'$	—		315	(<1)
$\nu_9$	$a''$	—		166	(1)
$\nu_7$	$a'$	—		130	(<1)

[a] Bezifferung: FC(1)≡C(2)–C(3)F.

Auch für Difluorcyclopropenyliden (**6**) läßt der Vergleich von Experiment und Rechnung wenig Zweifel an der Identität der Verbindung (Tab. 3). Die bei  $\tilde{\nu} = 1930.5 \text{ cm}^{-1}$  beobachtete Bande ist der Valenzschwingung der C–C-Doppelbindung des Cyclopropen-Ringes zuzuordnen. Die intensivste Absorption bei  $\tilde{\nu} = 1353.3 \text{ cm}^{-1}$  kommt der Gegentakt-C–F-Streckschwingung, gekoppelt mit einer Ringdeformation, zu (ber.  $1403 \text{ cm}^{-1}$ ). Nicht eindeutig festzulegen ist dagegen der Ursprung der geringfügig tiefer liegenden Bande bei  $\tilde{\nu} = 1334.5 \text{ cm}^{-1}$ , die eine relative Intensität von 35% aufweist. Nach der Rechnung ist zwar in diesem Bereich eine weitere Ringschwingung zu erwarten (ber.  $1402 \text{ cm}^{-1}$ ), deren Intensität sollte allerdings kleiner als 1% sein. Wahrscheinlicher ist, daß dieser Bande die Kombination der bei  $\tilde{\nu} = 797.4$  und  $543.8 \text{ cm}^{-1}$  beobachteten Grundschwingungen  $\nu_3$  und  $\nu_9$  zugrunde liegt. Dieser Kombinationston hat die gleiche Symmetrie ( $b_2$ ) wie die sehr intensive  $\nu_7$ -Absorption bei  $\tilde{\nu} = 1353.3 \text{ cm}^{-1}$ , so daß eine Fermi-Resonanz zu der ungewöhnlich hohen Intensität der Kombinationsschwingung führen könnte.

### Photolyse von **8a** und **8b**

Während das matrixisolierte Vorläufermolekül **8a** bei Bestrahlung mit einer Hg-Niederdrucklampe ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) keine Reaktion zeigt, wird das Diiod-Derivat **8b** unter diesen Bedingungen zu drei Isomeren (**11–13**) umgelagert.

