

PLASMACHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN TRIFLUORMETHYL-VERBINDUNGEN.
HOCHFREQUENZENTLADUNGEN IN $(CF_3)_2Hg$ UND $(CF_3)_4Ge$.

REINT EUJEN

Anorganische Chemie, FB 9, Universität-Gesamthochschule,
5600 Wuppertal 1 (B.R.D.)

SUMMARY

Radio frequency discharges through $(CF_3)_2Hg$ and $(CF_3)_4Ge$ have been investigated and compared with C_2F_6 . While $(CF_3)_2Hg$ yields elemental mercury and product distributions similar to C_2F_6 , decomposition of $(CF_3)_4Ge$ produces GeF_4 and greater amounts of fluoro-olefins. The u.v. emission spectra of C_2F_6 and $(CF_3)_4Ge$ have been shown to originate from difluorocarbene, CF_2 .

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen von $(CF_3)_2Hg$ und $(CF_3)_4Ge$ in Hochfrequenzentladungen wurden in Relation zum C_2F_6 untersucht. Während $(CF_3)_2Hg$ ähnliche Produktverteilungen wie C_2F_6 ergibt, führt die Entladung in $(CF_3)_4Ge$ zur Bildung von GeF_4 und größeren Anteilen an Fluorolefinen. Die UV-Emissionen der Entladungen in C_2F_6 und $(CF_3)_4Ge$ wurden als $^1B_1 \rightarrow ^1A_1$ Übergang des Difluorcarbens, CF_2 , identifiziert.

EINFÜHRUNG

Trifluormethyl-Radikale haben bei der Synthese thermisch labiler Verbindungen des Typs $(CF_3)_nM$ eine besondere Bedeutung erhalten [1, 2]. Die Erzeugung der Radikale erfolgt im allgemeinen durch Hochfrequenzentladungen in C_2F_6 , die auf Grund

der vergleichsweise schwachen C-C-Bindung ohne C-F-Spaltung abläuft. Eine wesentliche Voraussetzung für die Darstellung relativ labiler Verbindungen besteht darin, eine thermische Aufheizung des Systems zu vermeiden, wobei sich Hochfrequenzentladungen mit Ausgangsleistungen von $< 10\text{ W}$ als besonders geeignet erwiesen haben. Als Testsystem ist insbesondere die Umsetzung mit HgX_2 [3] oder elementarem Quecksilber [4, 5] zur Anwendung gekommen, die jeweils in der Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ resultiert. $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ ist auf Grund seiner thermischen Stabilität jedoch nicht als typisch anzusehen und ist zudem auch leicht auf anderem Wege zugänglich [6, 7]. Der geringe Gesamtumsatz deutet ferner darauf hin, daß in der Entladung die Rückreaktionen von erheblicher Bedeutung sind, so daß sich allgemein der Einsatz von Per(trifluormethyl)element-Verbindungen zur Erzeugung von CF_3 -Radikalen bei geringen Einstrahlungsenergien anbietet. Im Umsatz mit Halogeniden könnte zugleich das erzeugte Metallatom zum Abfang von Halogenen genutzt werden. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, daß im Vergleich zur Entladung in C_2F_6 höhere Radikalkonzentrationen erzeugt werden können, was für eine spektroskopische Untersuchung und Bestimmung der Molekülparameter des CF_3 -Radikals von Bedeutung ist.

Im folgenden wird über eine Untersuchung der plasmachemischen Zersetzung der Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ und $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ im Vergleich zum C_2F_6 berichtet.

EXPERIMENTELLES

Bis(trifluormethyl)quecksilber [6] wurde im Molmaßstab durch Decarboxylierung von $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$ in Gegenwart von K_2CO_3 bei $130 - 170^\circ$ und 20 mbar mit Ausbeuten von 60% erhalten. Die Reinigung erfolgte durch zweifache Sublimation. $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ wurde durch Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ mit GeI_4 im Verhältnis 2.5:1 bei 125° dargestellt [7]. Zur Auftrennung des Reaktionsgemisches wurde eine Drehbandkolonne verwendet.

Die Entladung erfolgte in einem Rohr aus Duranglas mit 20 mm Durchmesser bei Drücken von 0.1 - 0.3 Torr. Hochfrequenzenergie (13.56 MHz) wurde mit einem 100 W-Radiofrequenzgenerator der Fa. Tegal, Calif., USA, erzeugt und induktiv einge-

koppelt (Leistungsaufnahme ca. 5 W). Flüchtige, bei -196°C kondensierbare Produkte wurden ausgefroren und nach üblicher Vakuumtechnik gehandhabt und getrennt. CF_4 wurde infrarotspektroskopisch nachgewiesen, jedoch nicht quantitativ erfaßt. Die Analyse der übrigen Produkte erfolgte mittels Gaschromatographie (Varian 3700, $8\text{m} \times 6\text{mm}$ SE-30 Säule), IR-(PE 580), Raman-(Cary 82 mit Kr^+ -Laser-Anregung) und Massenspektroskopie (Varian 311 A). Die quantitative Zusammensetzung der Isomere gemische erfolgte mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie (Varian EM 390, 84.67 MHz). Die Emissionsspektren wurden mit einem 0.4 m-Monochromator (Spektrale Auflösung 0.2 nm) registriert. Um Störungen des Monochromatorantriebs und des Photomultipliers zu verhindern, erfolgte die Anregung mittels Mikrowellen (Mikrotron 200 Mark 3).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Auf Grund ihres unterschiedlichen Akzeptorverhaltens gegenüber Fluorid-Ionen unterscheiden sich Bis(trifluormethyl)quecksilber, $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$, und Tetrakis(trifluormethyl)germanium, $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$, in ihrem thermischen Verhalten erheblich. Die Pyrolyse von $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ in Glasgefäßen verläuft oberhalb von 200°C unter quantitativer Abscheidung von elementarem Quecksilber. An den Wandungen erfolgt Zersetzung der CF_3 -Radikale unter Bildung von SiF_4 , BF_3 und CF-Polymeren. Dagegen begünstigt im Fall des $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ die hohe Ge-F-Bindungsenergie bereits bei ca. 130°C die direkte Eliminierung von CF_2 , das im allgemeinen quantitativ zu $\text{c-C}_3\text{F}_6$ trimerisiert. Für Entladungen sind daher auch unterschiedliche Mechanismen zu erwarten, wie durch die in Tabelle 1 wiedergegebene Produktverteilung bestätigt wird. Im Rahmen der Reproduzierbarkeit wurden für C_2F_6 und $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ sehr ähnliche Mengenverhältnisse von höheren Fluorkohlenwasserstoffen gefunden, so daß ein analoger Mechanismus wahrscheinlich ist. Die Zersetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ erfolgt unter den gegebenen Voraussetzungen zu mehr als 99.5%:

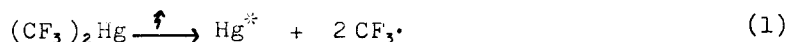


TABELLE 1

Produktverteilung in Entladungen von C_2F_6 , $(CF_3)_2Hg$ und $(CF_3)_4Ge$

	C_2F_6	$(CF_3)_2Hg$	$(CF_3)_4Ge$
C_2F_6	100	100	100
C_3F_8	8	9	33
C_4F_{10} ^a	2	2.4	12
C_5F_{12} ^a	ca.0.5	0.8	<4
C_2F_4	4	2.5	58
C_3F_6	-	-	15
CF_3H	-	0.7	8

SiF_4			17
GeF_4			143
CF_3GeF_3			30
$(CF_3)_2GeF_2$			5

^aSumme aller Isomeren

Primärer Folgeprozeß ist die Rekombination der CF_3 -Radikale, die praktisch ohne Aktivierung abläuft [8], und somit zur gleichen Situation wie bei der Entladung in C_2F_6 selbst führt:



Ebenso wie bei der hochenergetischen Radiolyse von C_2F_6 [9] müssen jedoch auch prinzipiell Ionisierungsprozesse in Erwägung gezogen werden, die jedoch bei der Synthese von CF_3 -Derivaten auf Grund der Instabilität der Kationen keine Rolle spielen dürften.

Für die Entstehung höherer Fluorkohlenwasserstoffe sowie des C_2F_4 bieten sich zwei Mechanismen an, Fluorabstraktion mit Radikalrekombination und Carbeneinschiebungen. Die schwach blaue Farbe der C_2F_6 -Entladung deutet auf eine im UV-Bereich liegende Emission hin. Das Emissionsspektrum (Abb. 1) einer Mikrowellenentladung durch C_2F_6 (15 W Eingangsleistung) zeigt die ν_2' -Progression des ${}^1B_1 \rightarrow {}^1A_1$ -Übergangs des CF_2 und ist identisch mit Spektren von CF_2X_2 -Systemen [10].

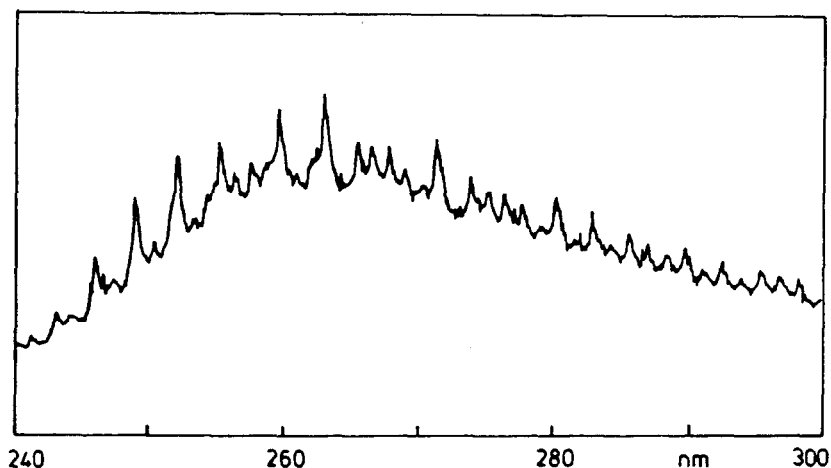
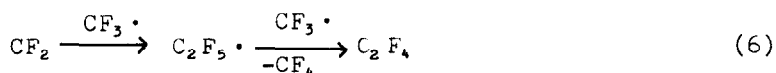


Abb. 1. UV-Emissionsspektrum einer Mikrowellenentladung in C_2F_6

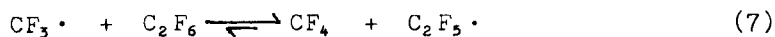
Die Entladungen in $(CF_3)_2Hg$ sind gekennzeichnet durch die sehr starken Atomlinien des Quecksilbers, so daß CF_2 nicht eindeutig identifiziert werden konnte.



Rekombination des CF_2 führt zu C_2F_4 . Im Gegensatz zur Pyrolyse wird keine weitere CF_2 -Anlagerung zum $c-C_3F_6$ beobachtet, so daß zu (5) alternative Prozesse in Betrachtung gezogen werden müssen:



C_2F_5 -Derivate konnten im System C_2F_6/S_8 isoliert werden [11]. Auch der relativ große Anteil an C_3F_8 deutet auf signifikante $C_2F_5 \cdot$ -Konzentrationen hin, die alternativ durch Fluorübertragung gebildet werden können:



Allgemein führt dieser Mechanismus zum Aufbau höherer gesättigter Fluorkohlenwasserstoffe

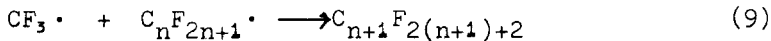
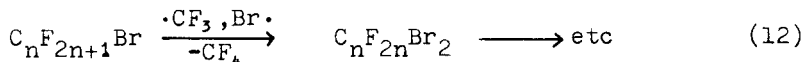
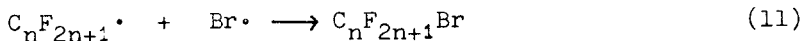


Tabelle 2 gibt die NMR-spektroskopisch ermittelten relativen Zusammensetzungen der C_4 - und C_5 -Fraktionen der C_2F_6 - bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ -Entladungen wieder. Auffallend ist der hohe Anteil an $(\text{CF}_3)_4\text{C}$, der vorwiegend darauf zurückzuführen ist, daß eine sekundäre Zersetzung im Plasma ausschließlich $(\text{CF}_3)_3\text{C}\cdot$ -Radikale hervorruft. Die wahrscheinlichste Abreaktion ist jedoch wiederum Rekombination mit $\text{CF}_3\cdot$ -Radikalen, so daß die effektive Lebensdauer erheblich größer ist als die von $i\text{-C}_5\text{F}_{12}$ und $n\text{-C}_5\text{F}_{12}$ mit unterschiedlichen Möglichkeiten der C-C-Fragmentierung. Generell ergeben C_2F_6 -Entladungen vorwiegend n -Isomere, im Falle des Verhältnisses $n\text{-C}_5\text{F}_{12}/i\text{-C}_5\text{F}_{12}$ sogar eine Verdopplung des statistischen Verhältnisses. Im Einklang mit den Ergebnissen der $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$ -Entladung lassen die Fluorübertragungsreaktionen (8) eine Anreicherung sekundärer und tertiärer Radikale und somit Kettenverzweigung erwarten. Der hohe n -Isomergehalt der C_2F_6 -Entladung weist auf hohe, nach (7) gebildete $\text{C}_2\text{F}_5\cdot$ -Konzentrationen hin, die bei Rekombinationen (9) mit $\text{CF}_3\cdot$ -Radikalen konkurrieren und zur Kettenverlängerung führen.

Wird die Entladung in Gegenwart von flüchtigen Halogeniden wie z.B. SnBr_4 durchgeführt, erhält man zusätzlich neben Spuren von CF_3Sn -Verbindungen [3], Fluorbromkohlenwasserstoffe



Das Isomerenverhältnis $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{Br}$ (58 %) / $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{Br}$ (42 %), ausgehend von $(\text{CF}_3)_2\text{Hg}$, entspricht dem Verhältnis $n\text{-C}_4\text{F}_{10} : i\text{-C}_4\text{F}_{10}$. Bei den C_2 -Fluorkohlenwasserstoffen werden neben $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ auch $\text{BrCF}_2\text{-CF}_2\text{Br}$, CF_3CFBr_2 , $\text{CF}_2\text{Br-CFBr}_2$ und CF_3CBr_3 gefunden.

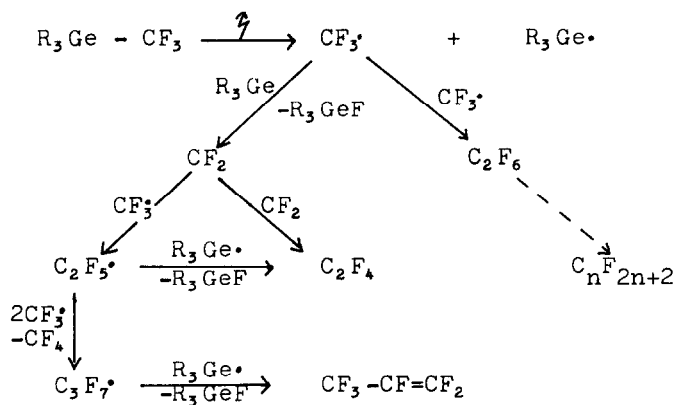
TABELLE 2

Relative Häufigkeit der Isomeren der C₄- und C₅-Fraktionen und ihre NMR-Parameter

	C ₂ F ₄	(CF ₃) ₂ Hg	δ [ppm] ^a	J(FF)[Hz] ^b
(CF ₃ -CF ₂) ₂	70	52	82.1 ^c , 126.6 ^c	12 + 13 : 9.6
(CF ₃) ₃ CF	30	48	75.0, 188.0	6.1
(CF ₃ -CF ₂) ₂ CF ₂	58	32	81.9 ^c , 125.8 ^c , 122.9	13 : 10.3, 23 : 3.6
(CF ₃) ₂ CF ₂ CF ₃	24	36	73.3, 186.0, 118.6, 81.6	12 = 14 : 5.7, 13 : 11.3, 23 : 2.5, 24 : 12.5, 34 : <0.8
(CF ₃) ₄ C	18	32	65.3	---

^aGegen internes CFCl₃, positives Vorzeichen entspricht höherem Feld. ^bDie Nummerierung folgt der Formelschreibweise. ^cSignal höherer Ordnung

Die Entladung in $(\text{CF}_3)_4\text{Ge}$ führt ebenfalls zu nahezu quantitativer Zersetzung. Das Emissionsspektrum unterhalb 300 nm zeigt den $^1\text{B}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$ -Übergang des CF_2 , überlagert von den Atomlinien des Germaniums [12]. Auf Grund des hohen C_2F_6 -Anteils kann davon ausgegangen werden, daß primär die Spaltung der schwachen Ge-C-Bindung [13, 14] erfolgt. Die Folgeprozesse (Schema 1) sind insbesondere durch Fluorabstraktion durch Germanium gekennzeichnet.



Schema 1

Der Einsatz von $(\text{CF}_3)_3\text{GeI}$ führt im wesentlichen zur gleichen Produktverteilung, wobei zusätzlich CF_3I , $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$, $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ sowie Spuren von CF_3CFI_2 erhalten wurden.

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Bereitstellung von Sachmitteln.

LITERATUR

- 1 R.J. Lagow und J.A. Morrison, Adv. Inorg. Rad. Chem., 23 (1980) 177.
- 2 L.J. Turbini, R.E. Aikman und R.J. Lagow, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 5833.

- 3 R.J. Lagow, L.L. Gerchman, R.A. Jacob und J.A. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 518.
- 4 R. Eujen und R.J. Lagow, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 3128.
- 5 M. Schmeisser, R. Walter und D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 233.
- 6 L.L. Knunyants, Y.F. Komissarov, B.L. Dyatkin und L.T. Lantseva, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim.*, 4 (1973) 943.
- 7 R.J. Lagow, R. Eujen, L.L. Gerchman und J.A. Morrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1722.
- 8 A.P. Stefani, in *Fluor. Chem. Rev.*, Vol. 5, (ed.P.Tarrent), Dekker, New York, (1971) p. 115.
- 9 M.D. Scanlon und R.J. Hanrahan, *J. Fluor. Chem.* 16 (1980) 199.
- 10 Quach-Tat-Trung, G. Durocher, P. Sauvageau und C. Sandorfy, *Chem. Phys. Lett.*, 47 (1977) 404.
- 11 T. Yasumura und R.J. Lagow, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 3108.
- 12 A.N. Zaichl, V.K. Prokofev, S.M. Raiskii, V.A. Slavnyi und E.Ya. Shreider, *Tables of Spectral Lines*, IFI/Plenum, New York, (1970).
- 13 R. Eujen und H. Bürger, *Spectrochim. Acta, Part A*, 35 (1979) 541.
- 14 H. Oberhammer und R. Eujen, *J. Mol. Struct.*, 51 (1980) 211.