

MATRIX-ISOLIERUNG DES TRICHLORMETHYL-RADIKALS

R. Steudel

Institut für Anorg. u. Analyt. Chemie der Technischen Universität Berlin
Berlin-Charlottenburg

(Received in Germany 17 August 1967)

Kürzlich (1) wurde über die Isolierung einer instabilen Verbindung berichtet, die bei der Pyrolyse bzw. Plasmalyse* von CCl_4 , CHCl_3 , C_2Cl_6 oder CSCl_2 unter Strömungsbedingungen entsteht. Die Substanz wurde nach Kondensation bei -190°C in den Matrizen der überschüssigen Ausgangsprodukte durch eine starke IR-Absorption (896 cm^{-1}) nachgewiesen. Aufgrund ihrer Entstehung vor allem aus CSCl_2 und der für CCl_3 erwarteten pyramidalen Konfiguration, mit der die Absorption nicht erklärt werden kann, wurde die Verbindung als CCl_2 angesehen und die Absorption als $\nu_3(\text{CCl}_2)$ gedeutet. Es wurde jetzt jedoch gefunden, daß es sich nicht um Dichlorcarben, sondern um das Trichlormethylradikal handelt, das im Gegensatz zu einer allgemeinen Erwartung (2) und zur Struktur des CF_3 (3) planar gebaut ist.

CCl_3 entsteht bei den erwähnten Reaktionen neben Cl_2 , mit dem es rasch zu CCl_4 reagiert. Ohne Cl_2 wurde CCl_3 (in einer Strömungsapparatur) durch folgende Reaktionen erhalten:

1. Plasmalyse von CCl_4 (0,2 Torr; 430 kHz) in Gegenwart von überschüssigem Tellurdampf ($\approx 450^\circ\text{C}$):



2. Reduktion von CCl_4 (0,2 Torr) mit Silberdraht bei 600°C :



Beim ersten Verfahren entstehen als stabile, flüchtige Endprodukte C_2Cl_6 und C_2Cl_4 , so daß man einen teilweisen Abbau des CCl_3 bis zum CCl_2 annehmen muß. Die Reaktion von CCl_4 mit Ag liefert dagegen als einzigen Chlorkohlenwasserstoff C_2Cl_6 . In diesem Falle wurde daher die zeitabhängige Abnahme der relativen CCl_3 -Konzentration in der Gasphase mit der stoped flow-Technik gemessen. Es ergab sich eine Reaktion zweiter Ordnung bezüglich der CCl_3 -Konzentration (Abb. 1):



* Zersetzung im Plasma einer elektrischen Entladung

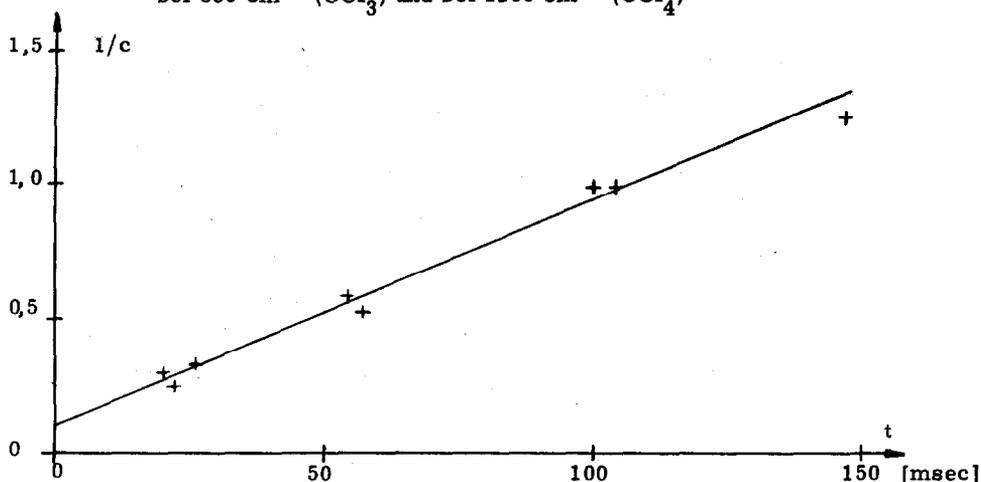
Bei $300^{\circ}\text{K}/0,2$ Torr Gesamtdruck konnte das CCl_3 mehr als 150 msec lang nachgewiesen werden. Seine Halbwertszeit ist konzentrationsabhängig und steigt von anfangs etwa 10 msec auf rund 100 msec nach 130 msec. Der aus der Halbwertszeit und der Geschwindigkeitskonstanten der Rekombination (4) berechnete CCl_3 -Partialdruck beträgt anfangs $4 \cdot 10^{-4}$ Torr.

Abb. 1

Zeitgesetz der Rekombination des CCl_3 in der Gasphase

t: Flugzeit, c: Verhältnis der optischen Dichten

bei 896 cm^{-1} (CCl_3) und bei 1255 cm^{-1} (CCl_4)

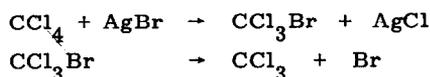


Auch in der CCl_4 -Matrix rekombiniert das CCl_3 quantitativ zu C_2Cl_6 , wenn man durch Erwärmen des Kondensates auf $170\text{-}125^{\circ}\text{K}$ die Diffusion ermöglicht. Bei 85°K ist das CCl_3 beliebig lange nachweisbar.

Beim Vermischen von CCl_3 mit überschüssigem Brom in der Gasphase und Kondensation nach 50 msec wurde CCl_3Br erhalten. Beim Bedampfen des $\text{CCl}_3\text{-CCl}_4$ -Kondensates mit Brom bei 85°K und anschließendem Aufwärmen entstand ebenfalls CCl_3Br . CCl_2Br_2 ließ sich in keinem Falle nachweisen.

CCl_3 konnte weiterhin bei der Reaktion von CCl_4 (0,2 Torr) mit AgBr (600°C) oder AgJ (520°C) isoliert werden, wobei außerdem Br_2 und CCl_3Br bzw. J_2 und CCl_3J sowie

C_2Cl_6 entstanden:



Das CCl_3 wurde durch Absorptionen bei 896 cm^{-1} (vs) und 870 cm^{-1} (vw) nachgewiesen und kann danach nur planar gebaut sein. Für CCl_3 der Symmetrie C_{3v} (sp^3 -Hybrid am C-Atom) ergibt sich aus der Analogie zum pyramidalen CF_3 (3) als kurzweiligste Normalschwingung $\nu_3 \approx 750\text{ cm}^{-1}$. Für den Symmetriefall D_{3h} (sp^2 -Hybrid am C-Atom) erhält man dagegen* $\nu_1 \approx 480\text{ cm}^{-1}$ (IR-inaktiv), $\nu_3 \approx 900\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_3(^{13}CCl_3) \approx 870\text{ cm}^{-1}$. Die gefundenen Absorptionen** stimmen damit überein.

* Diese Wellenzahlen wurden aus den für ebene XY_3 -Moleküle gültigen Schwingungsgleichungen (5) berechnet. Die C-Cl-Valenzkraftkonstante für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff wurde zu $3,64\text{ m dyn/\AA}$ angenommen, die Konstanten f' , $d-d'$ und $g-g''$ wurden vom BCl_3 (5) übernommen.

** $\nu_3(CCl_3)$ liegt je nach Matrix zwischen 889 und 900 cm^{-1} , in CCl_4 oft schwach aufgespalten bei $893,5/896,5\text{ cm}^{-1}$.

Literatur:

- (1) R. Steudel, Tetrahedron Letters 1967, 1845
- (2) A.D. Walsh, J.chem.Soc. (London) 1953, 2301
- (3) D.E. Milligan, M.E. Jacox u. J.J. Comeford, J.chem.Phys. 44, 4058 (1966);
M.T. Rogers u. L.D. Kispert, ibid. 46, 3193 (1967)
- (4) G.R. de Maré u. G.H. Huybrechts, Chem.Phys.Letters 1, 64 (1967), dort weitere Literatur
- (5) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer, Berlin 1966, S. 54