

PHOTOISOMERISIERUNG VON TETRACHLORMETHAN IN EINER ARGON-MATRIX*

Günther Maier und Hans Peter Reisenauer

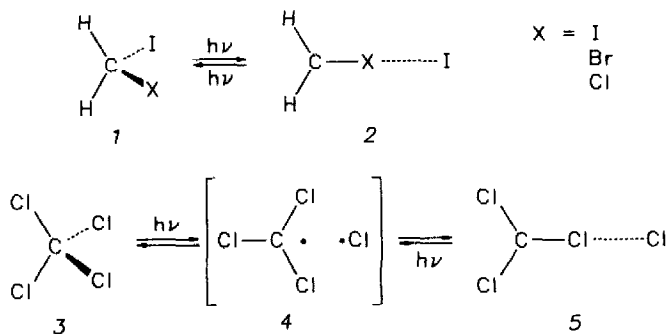
Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Jiani Hu, B. Andes Hess, Jr. und Lawrence J. Schaad

Department of Chemistry, Vanderbilt University
 Nashville, Tennessee 37235, USA

Abstract: Irradiation of tetrachloromethane (3) in argon at 12 K leads to a new species, which - from a comparison of the calculated and experimental IR spectra - is best described as an *iso*-tetrachloromethane with structure 5. The reverse reaction 5 \rightarrow 3 can also be induced photochemically.

Matrixisolierte Dihalogenmethane (1) wie das Diiod-, Bromid- und Chlorid-Derivat gehen bei Bestrahlung mit UV-Licht geeigneter Wellen-



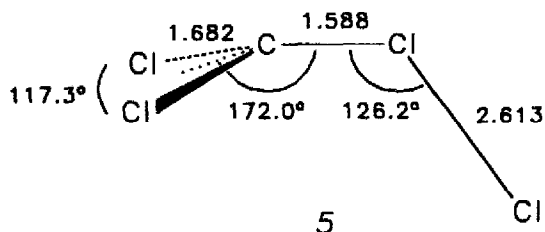
länge eine Umlagerung zu Verbindungen des Typs 2 ein¹⁾. Diese intensiv farbigen Spezies lassen sich durch Einstrahlung von sichtbarem Licht zu den tetraedrischen Edukten rückisomerisieren. Beim Dibrom-, Bromchlor- und Dichlormethan läßt sich das gleiche Phänomen beobachten²⁾. Wir zeigen in dieser Mitteilung, daß dieser Reaktionstyp auch beim Tetrachlormethan (3) verwirklicht werden kann.

Matrixisoliertes Tetrachlormethan (3) (Argon, 12 K, Verhältnis 1000:1) wurde mit Licht der Wellenlänge 220 \pm 10 nm (Xe-Hochdrucklampe, Monochromator), 222 nm (Excimer-Laser, KrCl, Repetitionsfrequenz: 2 Hz, mittlere Pulsdauer: 10 ns, Pulsenergie: ca. 50 mJ) und 193 nm (Excimer-Laser, ArF, Repetitionsfrequenz: 1 Hz, Pulsdauer: 10 ns, Pulsenergie: ca. 50 mJ) belichtet und der Reaktionsverlauf durch IR-Spektren (FT-IR-Gerät, Auflösung: 0.5 cm^{-1} , 1200-220 cm^{-1}) sowie durch UV/VIS-Spektren (300-800 nm) verfolgt. Bei Bestrahlung mit 220 nm-Licht (UV-Lampe, 20 h) entstanden schwache neue IR-Absorptionen bei 1019-1015, 929-924 und 500 cm^{-1} . Der Substanzumsatz war allerdings sehr gering (<1%) und konnte auch durch

Verlängerung der Belichtungsdauer nicht gesteigert werden. Offenbar hatte sich ein Photogleichgewicht zwischen 3 und 5 eingestellt. Die Verwendung eines Lasers mit derselben Wellenlänge (222 nm) brachte lediglich den Vorteil, daß sich das Gleichgewicht schneller (10 min) einstellte. Als wesentlich effektiver erwies sich die Verwendung der 193 nm-Linie des Excimer-Lasers. Damit ließ sich ein Umsatz von etwa 10% erzielen und das Signal/Rausch-Verhältnis so verbessern, daß nun auch zusätzliche Absorptionen bei 374-370, 290-286 und 248-240 cm^{-1} zu beobachten waren. Die intensiv gelb gefärbte Matrix ($\lambda_{\text{max}} = 414 \text{ nm}$) wurde durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht ($\lambda > 360 \text{ nm}$) rasch entfärbt, wobei die oben aufgeführten IR-Absorptionen und die UV-Bande bei 414 nm, die wir dem *iso*-Tetrachlormethan 5 zuordnen, verschwanden und Tetrachlormethan (3) fast quantitativ zurückgebildet wurde. Unverändert blieben lediglich schwache IR-Banden bei 898 cm^{-1} und 798 cm^{-1} , die den bekannten Absorptionen von Trichlormethylradikal³⁾ und Dichlorcarben⁴⁾ zugeordnet werden konnten.

Alle IR-Banden von 5 zeigten eine mehr oder weniger starke Aufspaltung, die einerseits von Matrixeffekten (Spezies in unterschiedlicher Matrixumgebung), andererseits von den Chlorisotopen ^{35}Cl und ^{37}Cl verursacht sein konnten. Da Isotopenaufspaltungen ein wertvolles Hilfsmittel zur Bandenzuordnung sind, war eine Differenzierung zwischen beiden Effekten wichtig. Durch mehrstündiges Tempern der Matrix bei 30-35 K zwecks Beseitigung der Matrixeffekte gelang die Anreicherung hauptsächlich einer "Matrixspezies" und ermöglichte so den Vergleich mit dem berechneten Isotopenmuster der einzelnen Banden.

Beim Tempern der Matrix entstanden zusätzlich schwache und breite Absorptionen um 1045-1040, 954 und 500 cm^{-1} . Wie eine Belichtung von Tetrachlormethan (3) in Substanz bei 12 K mit dem ArF-Excimer-Laser (193 nm) zeigte, sind diese Banden wahrscheinlich dem Assoziat von 5 an Tetrachlormethan zuzuordnen, denn wiederum waren IR-Banden bei 1060-1035, 955, 915-880, 681 und 506 cm^{-1} zu beobachten. Gleichzeitig trat eine Rotfärbung ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$) auf. Zur roten Spezies⁵⁾ (5 solvatisiert von 3), die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht zerstört wurde, gehören - wie am Verschwinden während der Belichtung erkennbar - nur die Banden bei 1046, 955 und 506 cm^{-1} , die mit den beim oben erwähnten Tempern auftretenden Banden identisch sind.



Eine von uns durchgeführte ab initio-Rechnung (6-31G* Basissatz) weist die nicht planare Struktur (C_s -Symmetrie) des *iso*-Tetrachlormethans (5) als ein Minimum auf der CCl_4 -Energiehyperfläche aus (nur positive Schwingungsfrequenzen), welches um 76.3 kcal/mol höher liegt als das berechnete Minimum von Tetrachlormethan (T_d -Symmetrie). Die entsprechende planare Atomanordnung (C_{2v})⁶⁾ entspricht dagegen einem Übergangszustand (eine negative Schwingungsfrequenz). Analoge nicht planare Strukturen findet man nach dem gleichen Rechenverfahren auch für die *iso*-Dihalogenmethane 2⁷⁾. Die C-Cl-Bindungen sind mit 1.682 und 1.588 Å deutlich kürzer als typische C-Cl-Einfachbindungen (exp. Wert für CCl_4 : 1.766 Å, ber.: 1.767 Å). Besonders der zentralen C-Cl-Bindung kommt somit beträchtlicher Doppelbindungscharakter zu. Die Cl-Cl-Bindung ist mit 2.61 Å dagegen extrem lang (experimenteller Wert für Cl_2 : 1.988 Å).

Tab. 1. Berechnetes und experimentelles IR-Spektrum von 5

		berechnet ^{a)}		experimentell ^{b)}	
CCL-Str.	(A')	1227	(1.00)	1019.7	(0.35)
CCL-Str.	(A'')	1066	(0.88)	929.1	(1.00)
CCL-Str.	(A')	570	(0.31)	501.9	(0.41)
Def.	(A')	501	(0.06)	373.9	(0.15)
Def.	(A'')	355	(0.00)	—	—
Def.	(A')	330	(0.10)	291.2	(0.15)
ClCl-Str.	(A')	220	(0.64)	246.4	(0.17)
Def.	(A'')	77	(0.02)	—	—
Def.	(A')	58	(0.05)	—	—

a) 6-31G*; Frequenzen in cm^{-1} , Intensitäten in Klammern (rel. zur intensivsten Bande). b) Nach Tempern der Matrix, jeweils intensivste Isotopenbande, integrierte Intensitäten des Extinktionsspektrums in Klammern (rel. zur intensivsten Bande).

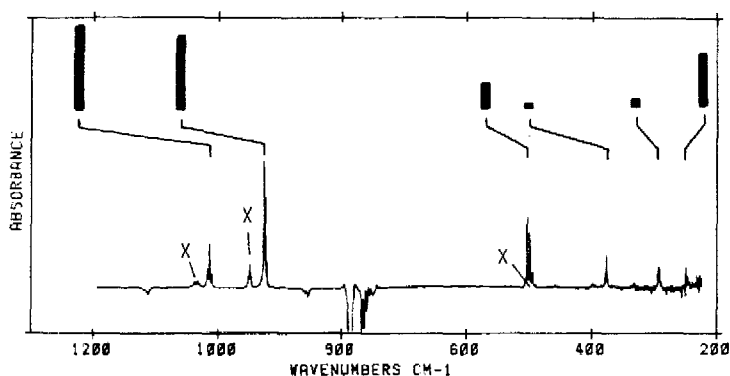


Abb. 1. IR-Spektrum (Ar-Matrix, 12 K) von *iso*-Tetrachlormethan (5) [Differenzspektrum zwischen kurzwellig (193 nm) belichteter (und bei 30-35 K getemperter) und anschließend langwellig ($\lambda > 360$ nm) bestrahlter Matrix; Banden nach oben: 5, nach unten :3; Balkendiagramm: Berechnetes Spektrum von 5 (ab initio 6-31G*)]. X: Beim Tempern der Matrix neu auftretende Banden (wahrscheinlich mit CCl_4 solvatisiertes *iso*-Tetrachlormethan 5).

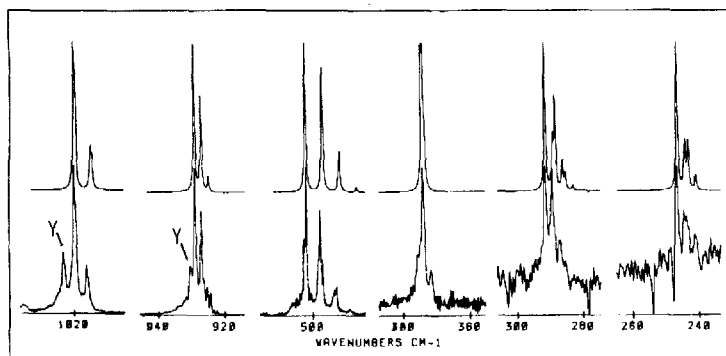


Abb. 2. $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Isotopenaufspaltungen der IR-Banden von 5. Oben: Simuliert nach ab initio-Rechnung (natürliche Häufigkeit; adaptierte Skala). Unten: Gemessen nach Tempern der Matrix. Y: Beim Tempern der Matrix neu auftretende Bande (vermutlich 5 in unterschiedlicher Matrix-Umgebung).

Einen Vergleich zwischen dem berechneten und dem experimentellen IR-Spektrum von 5 geben die Abbildungen 1 und 2. Die Gesamtübereinstimmung (Abb.1) bei den Bandenlagen und rel. Intensitäten ist nicht sehr hoch, liegt aber im Rahmen der Rechenmethode (i.a. 10-20% zu hohe Frequenzen⁸⁾). Zur Simulation der Isotopenaufspaltung der einzelnen Banden sind die Frequenzen aller 12 möglichen ³⁵Cl/³⁷Cl-Isotopomeren berechnet und die Einzelspektren (Banden mit Lorentzprofil) unter Berücksichtigung der natürlichen ³⁵Cl/³⁷Cl-Isotopenhäufigkeit aufsummiert worden. Die Gegenüberstellung in Abb.2 zeigt eine gute Übereinstimmung, zumal die Matrixeffekte durch Tempern nicht vollständig beseitigt werden konnten.

Die IR-Absorptionen von 5 wurden wiederholt bei Radiolysen und Photolysen von matrixisoliertem Tetrachlormethan beobachtet und beschrieben, aber stets dem Molekülkation (CCl₄⁺⁺) oder daraus abgeleiteten Produkten zugeordnet⁹⁾. Diese Annahme ist alleine deshalb schon zweifelhaft, weil die Energie des verwendeten Anregungslichts (220nm \approx 5,6eV, 193nm \approx 6,4eV) weit kleiner als die Ionisierungsenergie von Tetrachlormethan (3) (11,5 eV) ist. Ein Zweiphotonenprozess wäre zwar bei der hohen Photonendichte des Excimer-Lasers denkbar^{9a)}, nicht jedoch bei Verwendung einer Xenon-Hochdrucklampe.

Wir glauben eher, daß folgender Mechanismus abläuft: Nach der Elektronenanregung von 3 erfolgt der homolytische Bindungsbruch einer C-Cl-Bindung. Hierfür ist die Anregungsenergie völlig ausreichend [Dissoziationsenergie C-Cl(CCl₄)=70.4 kcal/mol \approx 3.06 eV]. Nur ein kleiner Teil der gebildeten Chloratome und CCl₃-Radikale (Radikalpaar 4) hat genügend Energie, den Matrixkäfig durch Diffusion zu verlassen (schwache Bande des CCl₃-Radikals im IR-Spektrum), der Hauptteil wird rekombinieren. Der Angriff des Cl-Atoms am Kohlenstoff führt zurück zu 3, der Angriff an einem peripheren Chloratom zu Produkt 5. Die gleiche Betrachtung gilt für die Rückreaktion 5 \rightarrow 3.

Literatur

- *) Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
- 1) G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 819. - Hinweis: Die dort in Abb. 2 für 2a und 2c angegebenen Liniencharakteristiken müssen vertauscht werden. Richtig ist: 2a (.....), 2c (—).
 - 2) G. Maier, H. P. Reisenauer, unveröffentlicht; Publikation in Vorbereitung.
 - 3) L. Andrews, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2761.
 - 4) D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 703.
 - 5) R. E. Bühler, *Radiat. Phys. Chem.* 21 (1983) 139; siehe auch Zit. 6).
 - 6) A. E. Reed, F. Weinhold, R. Weiss, J. Macheleid, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2688.
 - 7) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, J. Hu, unveröffentlicht; Publikation in Vorbereitung.
 - 8) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, P. Čársky, R. Zahradnik, *Chem. Rev.* 86 (1986) 709.
 - 9) a) N. P. Machara, B. S. Ault, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 2845; b) L. Andrews, B. J. Kelsall, J. H. Miller, B. W. Keelan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 79 (1983) 1417; c) C. Andrews, F. T. Prochaska, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 368; d) F. T. Prochaska, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 1091; e) L. Andrews, J. M. Grzybowski, R. O. Allen, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 904; f) R. O. Allen, J. M. Grzybowski, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 898.

(Received in Germany 11 May 1989)