

- [23] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60. Auflage, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1980.
- [24] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 61.
- [25] D. Fenske, J. Magull, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 121.
- [26] 3D-Rechnungen an TaNi_2Te_2 (experimentelle Geometrie). Berechnete Überlappungspopulationen: Ta-Ta (3.370 Å) 0.215; Ta-Ta (3.566 Å) 0.106; Ta-Ni (2.704 Å) 0.183; Ta-Ni (2.717 Å) 0.181; Ta-Ni (2.744 Å) 0.149; Ta-Ni (2.765 Å) 0.147; Ni-Ni (2.407 Å) 0.043; Ni-Ni (2.524 Å) -0.006.
- [27] Die abgebildeten Bandstrukturen wurden für einzelne Schichten (2D) von TaNi_2Te_2 und TaCo_2Te_2 (experimentelle Geometrie) mit Parametern von Ta, Ni und Te berechnet (vgl. Lit. [21]).
- [28] Wegen der Vielzahl der beteiligten Niveaus wird auf eine Abbildung verzichtet.

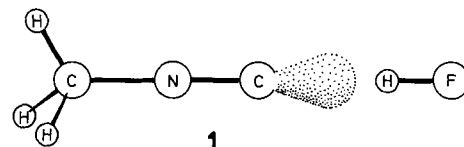
Beobachtung und Eigenschaften einer Wasserstoffbrückenbindung an Kohlenstoff in einem kurzlebigen Gasphasenkomplex von Methylisocyanid und Fluorwasserstoff**

Von A. C. Legon*, D. G. Lister und H. E. Warner

Wir berichten hier über das Rotationsspektrum eines kurzlebigen $\text{CH}_3\text{NC} \cdots \text{HF}$ -Komplexes mit C_{3v} -Symmetrie, der auf der (ca.) 10- μs -Zeitskala in einer coaxialen, gepulsten Überschallexpansion von $\text{CH}_3\text{NC}/\text{Ar}$ - und HF/Ar -Gemischen eingefroren wurde. Dies ist die erste Charakterisierung einer Wasserstoffbrückenbindung an eine Isocyanid-Gruppe in der Gasphase.

Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich entweder durch die Wechselwirkung mit nichtbindenden (n) Elektronenpaaren an einem endständigen Atom eines Protonenacceptors B oder mit einem an B lokalisierten bindenden π -Elektronenpaar. Solche Bindungen, die auf die π -Elektronendichte zwischen C-Atomen gerichtet sind, wurden umfassend charakterisiert: Die ersten Untersuchungen, die in Lösung durchgeführt wurden^[1, 2], basierten auf Messungen der Verschiebungen $\Delta\nu_{\text{OH}}$ der OH-Streckschwingungsfrequenzen in $\pi \cdots \text{HO}$ - und Pseudo- $\pi \cdots \text{HO}$ -Systemen; in der Folge wurden die Systeme Ethin $\cdots \text{HCl}$ ^[3], Ethen $\cdots \text{HCl}$ ^[4] und Cyclopropan $\cdots \text{HCl}$ ^[5] in der Gasphase rotationsspektroskopisch vermessen. Wasserstoffbrückenbindungen zu n-Elektronenpaaren endständiger C-Atome sind seltener. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen geeigneten Donoren und Isocyaniden in Lösung wurde erstmals IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen^[6, 7]. Aus der Elektronenstruktur $\text{N} \equiv \text{C}^-$ der Isocyanid-Gruppe^[6, 7] leitete man ab, daß die Bindung zum C-Atom gegenüber derjenigen zum N-Atom bevorzugt sein sollte; die Untersuchungen in Lösung lieferten jedoch keine geometrischen Informationen. Einige kürzlich vorgeschlagene empirische Regeln^[8], mit denen die Winkelgeometrien vieler wasserstoffverbrückter Dimere $\text{B} \cdots \text{HX}$ erfolgreich erklärt werden konnten, sagen voraus, daß die Wasserstoffbrücke, beispielsweise in Methylisocyanid-Fluorwasserstoff **1**, zu dem am C-Atom lokalisierten nichtbindenden Elektronenpaar und nicht zu einem der beiden π -Elektronenpaare der N-C-Dreifachbindung gebildet wird und daß das HF-Molekül, ent-

sprechend der gängigen Modellvorstellung (**1**), im Gleichgewicht entlang der Achse des n-Elektronenpaares liegen sollte. Tatsächlich müßte man, als logische Konsequenz der Regeln^[9], die HF-Molekülachse in $\text{B} \cdots \text{HF}$ -Dimeren als Sonde für die räumliche Ausrichtung der n-Elektronenpaare benutzen können. Diese Regeln basieren auf rotationsspektroskopischen Untersuchungen, die normalerweise eindeutigen Aufschluß über den Bindungsort sowie die Winkelgeometrien und weitere quantitative Eigenschaften effektiv isoliert vorliegender wasserstoffverbrückter Dimere liefern^[10].



Es stellt sich allerdings ein Problem, wenn man versucht, denselben Ansatz auf das offensichtliche Modellsystem für Wasserstoffbrückenbindungen an C-Atome, die Komplexe von Isocyaniden mit Säuren HX , zu übertragen. Es ist bekannt^[11], daß sich wasserfreie Halogenwasserstoffe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sehr rasch an Isocyanide addieren können. So konnte durch IR-spektroskopische Beobachtung einer entsprechenden Gasmischung gezeigt werden, daß sich CH_3NC sehr schnell mit HF umsetzt^[12]; wir haben kürzlich bestätigt, daß sich beim Mischen von gasförmigen CH_3NC und HF das Reaktionsprodukt praktisch augenblicklich an den Gefäßwänden niederschlägt. Das Problem der hohen Reaktivität kann jedoch durch Kombinieren einer schnell mischenden Einlaßdüse mit der Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie gelöst werden^[13]. Das Prinzip dieser Methode ist, die Komponenten solange voneinander getrennt zu halten, bis sie in die Fabry-Pérot-Kammer des Spektrometers expandieren. Jeder beim Mischen entstandene kurzlebige Komplex von CH_3NC und HF wird während der stoßfreien Überschallexpansionsphase auf der (ca.) 10- μs -Zeitskala eingefroren, wodurch es möglich wird, die Komplexe anhand ihres Rotationsspektrums zu untersuchen, zu identifizieren und so ihre Eigenschaften zu ermitteln.

Der Komplex $\text{CH}_3\text{NC} \cdots \text{HF}$ wurde durch coaxiales Mischen eines gepulsten $\text{CH}_3\text{NC}/\text{Ar}$ -Strahls mit einem kontinuierlichen HF/Ar -Strahl gebildet. Die Übergangsfrequenzen, die dem Rotationsspektrum von $\text{CH}_3\text{NC} \cdots \text{HF}$ im Grundzustand zugeordnet wurden, gehorchen exakt dem Ausdruck für einen symmetrischen Kreisel [Gl. (a)]. Die ge-

$$\nu = 2 B_0(J+1) - 4 D_J(J+1)^3 - 2 D_{JK}K^2(J+1) \quad (\text{a})$$

messenen Frequenzen, die Restfehler ihrer Least-squares-Anpassung über Gleichung (a) und die auf diese Weise ermittelte Rotationskonstante B_0 sowie die Zentrifugalkonstanten D_J und D_{JK} sind gemeinsam mit den entsprechenden Daten für das Isotopomer $\text{CH}_3\text{NC} \cdots \text{DF}$ in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Übergänge von Niveaus mit $K \geq 2$ haben aufgrund der niedrigen effektiven Expansionstemperatur keine beobachtbare Intensität. Es gibt bei den $K=0$ -Übergängen kaum Hinweise auf eine durch ^{14}N -Kernquadrupol- und H,F-Kernspin-Kernspin-Kopplung hervorgerufene Hyperfeinstruktur; im Fall der $K=1$ -Übergänge sind diese Effekte nur andeutungsweise erkennbar (Abb. 1). Modellrechnungen auf der Basis – gegenüber den freien Molekülen CH_3NC und HF – unveränderter ^{14}N -Kernquadrupol-^[14] bzw. H,F-Spin-Spin-Kopplungskonstanten^[15] sagen beispielsweise für den $J=3 \leftarrow 2$, $K=0$ -Übergang eine sehr komplizierte Hyperfeinstruktur voraus, wobei zwei Drittel der Intensität der vielen Linien in ein

[*] Prof. A. C. Legon, Prof. D. G. Lister[*], Dr. H. E. Warner
Department of Chemistry
University of Exeter
Stocker Road, GB-Exeter EX4 4QD (Großbritannien)

[*] Ständige Adresse:
Dipartimento di Chimica Industriale
Casella Postale 29, I-98166 Sant' Agata di Messina (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Science and Engineering Research Council and durch MURST gefördert.

Tabelle 1. Gemessene und berechnete Rotationsübergangsfrequenzen und spektroskopische Konstanten von $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{H(D)F}$ im Grundzustand.

$J+1 \leftarrow J$	K	$\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{HF}$		$\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{DF}$	
		ν_{exp} [MHz]	$\Delta\nu$ [kHz] [a]	ν_{exp} [MHz]	$\Delta\nu$ [kHz] [a]
2 \leftarrow 1	0	7132.7013	-1.6	7042.2509	-0.2
	1	7132.5025	0.5	—	—
3 \leftarrow 2	0	10699.0043	-0.6	10563.3268	-2.1
	1	10698.7054	1.9	10563.0430	2.3
4 \leftarrow 3	0	14265.2488	1.3	14084.3512	1.7
	1	14264.8440	-1.7	14083.9635	-1.7
		B_0 [MHz] [b]	1783.1823(4)	1760.5691(6)	
		D_J [kHz] [b]	0.825(14)	0.795(24)	
		D_{JK} [kHz] [b]	50.2(3)	48.0(4)	

[a] $\Delta\nu = \nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{ber}}$. [b] Standardfehler in Einheiten der letzten signifikanten Stelle.

Intervall von ± 10 kHz um den reinen Rotationsübergang fällt. Dies ist in Einklang mit der gefundenen Halbwertsbreite von ca. 20 kHz (siehe Abb. 1). Die in Abbildung 1 zum Teil erkennbare Feinstruktur der $K=1$ -Linien entspricht ebenfalls dem vorhergesagten Muster, ist für eine Analyse jedoch zu kompliziert.

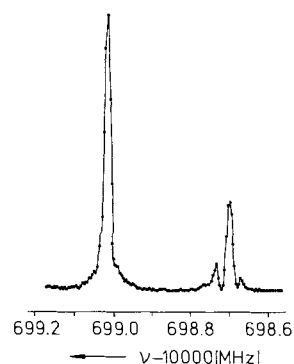


Abb. 1. Frequenzspektrum des Übergangs $J = 3 \leftarrow 2$ für $K = 0$ und $K = 1$ im Frequenzbereich von 10698.6 bis 10699.2 MHz in $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{HF}$. Dieses Leistungsspektrum wurde durch Mittelung von 1003 Gaspulsen über einen Zeitraum von acht Minuten erhalten. Die Meßpunkte weisen einen Abstand von 3.90625 kHz auf und wurden durch Geraden verbunden. Bei Verwendung der schnell mischenden Einlaßdüse ist keine Verdopplung der Signale durch den Doppler-Effekt beobachtbar. Der bei 10698.71 MHz zentrierte $K=1$ -Übergang zeigt eine teilweise Auflösung der Hyperfeinstruktur (vgl. Text).

Da das Spektrum dem eines symmetrischen Kreiselers entspricht, ist erwiesen, daß der Komplex C_{3v} -symmetrisch ist. Die Größe der Änderung ΔB_0 der Rotationskonstante B_0 beim D/H-Austausch steht daher nur mit einer Kernanordnung $\text{CNC}\cdots\text{HF}$ entlang der Symmetrieachse in Einklang und beweist, daß die Moleküle, wie in 1, durch eine Wasserstoffbrückenbindung an das C-Atom verknüpft sind. Die unten vorgeschlagene Modellgeometrie $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{HF}$ mit $r(\text{C}\cdots\text{F}) = 2.840$ Å impliziert, daß $\Delta B_{\text{ber}} = 22.5$ MHz, was hervorragend mit dem aus dem Experiment ermittelten Wert von $\Delta B_0 = 22.6$ MHz übereinstimmt. Der andere mögliche C_{3v} -Komplex, $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{FH}$, würde hingegen die Werte $r(\text{C}\cdots\text{F}) = 2.828$ Å und $\Delta B_{\text{ber}} = 77.9$ MHz liefern. Aus den in Tabelle 1 aufgelisteten spektroskopischen Konstanten lassen sich auch quantitative Eigenschaften von $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{HF}$ ermitteln.

Zunächst kann man durch Anpassung der Rotationskonstante von $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{HF}$ oder $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{DF}$ die Abstände $r(\text{C}\cdots\text{F}) = 2.840$ Å erhalten, wobei ein gängiges Modell^[16] zur Berücksichtigung der Nullpunktschwingung der CH_3NC - und HF -Untereinheiten verwendet wird. Hierbei wird angenommen, daß die Schwingungsamplituden mit denen des isomeren Komplexes $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$ ^[16] identisch sind und daß die Geometrie der Monomere^[17–19] unverändert bleibt. Die so ermittelten Werte sollten mit denen für $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$ und $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{DF}$ erhaltenen Werten von 2.752 bzw. 2.750 Å^[16] verglichen werden. Die Differenz Δr zwischen $r(\text{C}\cdots\text{F})$ und $r(\text{N}\cdots\text{F})$ in $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{HF}$ und $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$ und $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{HF}$ ist anscheinend ein Maß

für die Differenz zwischen den van-der-Waals-Radien des C- und des N-Atoms^[20]. Der allgemein anerkannte Wert von 1.4 Å für den van-der-Waals-Radius von N-Atomen ermöglicht so, den Wert für das C-Atom (1.5 Å) abzuschätzen.

Daraufhin kann mit Gleichung (b)^[21] die Kraftkonstante k_σ der Wasserstoffbrückenbindung aus D_J berechnet werden,

$$k_\sigma = (16 \pi^2 \mu B^3 / D_J) (1 - B / B^{\text{CH}_3\text{NC}} - B / B^{\text{HF}}) \quad (\text{b})$$

wobei $\mu = m^{\text{CH}_3\text{NC}} m^{\text{HF}} / (m^{\text{CH}_3\text{NC}} + m^{\text{HF}})$. Verwendet man die Grundzustandsrotationskonstanten der Monomere $B^{\text{CH}_3\text{NC}}$, B^{HF} und B^{DF} ^[17–19, 22], so erhält man für $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{HF}$ und $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{DF}$ k_σ -Werte, die sich mit 19.9(3) bzw. 20.5(6) N m⁻¹ von denen des $\text{CH}_3\text{CN}\cdots\text{H(D)F}$ -Komplexes^[16] kaum unterscheiden. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_\sigma = (2\pi c)^{-1} (k_\sigma / \mu)^{1/2}$ der Streckschwingungsmoden σ betragen entsprechend 158(1) und 158(2) cm⁻¹.

Möglicherweise ist der in dieser Arbeit charakterisierte, kurzlebige wasserstoffverbrückte C_{3v} -Komplex $\text{CH}_3\text{NC}\cdots\text{HF}$ die erste Zwischenstufe in der Additionsreaktion von HF an CH_3NC .

Experimentelles

Die Rotationsspektren wurden mit einem Balle-Flygare-Fouriertransform-Mikrowellenspektrometer mit gepulst betriebener Einlaßdüse^[23, 24] aufgenommen. Die schnell mischende Einlaßdüse bestand, wie an anderer Stelle ausführlich beschrieben^[13], aus einem Paar gemeinsam abschließender konzentrischer Röhren, die an den Auslaß eines Series-Nine-Magnetventils (General Valve Corp.) angeschlossen waren. Eine Mischung aus ca. 3 % CH_3NC in Ar wurde pulsweise mit einer Frequenz von ca. 3 Hz und einem Druck von 2 atm durch die äußere Röhre gepumpt und mit einem aus der inneren Röhre mit einem Druck von 1 atm austretenden kontinuierlichen Strom von 30 % HF (Argot International plc) in Ar vermischt. Das Methylisocyanid wurde durch Dehydrierung von *N*-Methylformamid hergestellt^[25] und durch Vakuumdestillation gereinigt. DF wurde in situ durch Austausch von HF mit D_2O an den Wänden des Edelstahl-Mischbehälters hergestellt.

Eingegangen am 17. September 1991 [Z 4916]

- P. von R. Schleyer, D. S. Trifan, R. Bacskai, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *80*, 6691–6692.
- L. Joris, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 327–336.
- A. C. Legon, P. D. Aldrich, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 625–630.
- P. D. Aldrich, A. C. Legon, W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2126–2134.
- A. C. Legon, P. D. Aldrich, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1486–1490.
- A. Allerhand, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1322–1323; *ibid.* **1963**, *85*, 866–870.
- L. F. Ferstendig, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1323–1324; *ibid.* **1962**, *84*, 3553–3557.
- A. C. Legon, D. J. Millen, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *73*, 71–87.
- A. C. Legon, D. J. Millen, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 467–498.
- A. C. Legon, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 197–237.
- G. Tennant, *Comprehensive Organic Chemistry* (Hrsg.: I. O. Sutherland), Pergamon, Oxford, **1979**, Kap. 8, S. 570–571.
- A. S. Georgiou, Ph. D. Thesis, University of London, **1979**, 77.
- C. A. Rego, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1915–1921.
- S. G. Kukolich, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *10*, 52–55.
- J. S. Muentner, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 6033–6037; *ibid.* **1972**, *56*, 5409–5412.
- P. Cope, D. J. Millen, A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 1197–1206.
- G. Guelachvili, *Opt. Commun.* **1976**, *19*, 150–154.
- F. J. Lovas, E. Tiemann, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1974**, *3*, 609–769.
- L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *73*, 494–502.
- A. D. Buckingham, P. W. Fowler, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2018–2025.
- D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1477–1479.
- A. Bauer, M. Bogey, *C.R. Acad. Sci.* **1970**, *271B*, 892–893 für B_0 (A_0 wurde aus der Geometrie von CH_3NC in [19] abgeschätzt).
- T. J. Balle, W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 33–45.
- A. C. Legon, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1983**, *34*, 275–300.
- J. Casanova, Jr., R. E. Schuster, N. D. Werner, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4280–4281.