

# Das Koordinationsverhalten der Stickstoffbasen R–CN (R = H, Cl, I, CH<sub>3</sub>) und des Pyridins gegenüber AsF<sub>5</sub> in Lösung

Inis C. Tornieporth-Oetting und Thomas M. Klapötke\*

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Eingegangen am 7. Oktober 1991

**Key Words:** Arsenic pentafluoride – nitrile adducts / Cyanogen compounds / Hard-soft acid-base (HSAB) principle

## The Coordination Behaviour of the Nitrogen Bases R–CN (R = H, Cl, I, CH<sub>3</sub>) and Pyridine towards AsF<sub>5</sub> in Solution

The coordination behaviour of the nitriles R–CN (R = H, Cl, I, CH<sub>3</sub>) and of pyridine towards the strong Lewis acid AsF<sub>5</sub> in solution is investigated and discussed on the basis of the hard-soft acid-base (HSAB) principle. Solution equilibria are studied by means of <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. For the equilibrium

of HCN, ICN, and AsF<sub>5</sub> with the corresponding coordinated Lewis acid–Lewis base adducts the estimated value for the equilibrium constant is in good agreement with the experimental data.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Koordinationsverhalten von Stickstoff-Basen gegenüber starken Lewis-Säuren wie AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub> und I<sup>+</sup> ist uns u.a. die Synthese und Isolierung als reine Feststoffe sowie teilweise die röntgenographische Charakterisierung der folgenden Spezies gelungen: [XCN · AsF<sub>5</sub>] [X = Cl; Br; I (1)]<sup>[1]</sup>, [HCN · AsF<sub>5</sub>] (2)<sup>[2]</sup>, [HCN · SbF<sub>5</sub>] (3)<sup>[2]</sup>, [(CN)<sub>2</sub> · SbF<sub>5</sub>] (4)<sup>[2]</sup>, [CH<sub>3</sub>CNI]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>−</sup> (5)<sup>[3]</sup>, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N · AsF<sub>5</sub>] (6) und [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NI]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>−</sup> (7)<sup>[3]</sup>. Darüber hinaus sind in der Literatur das Acetonitril-Addukt [CH<sub>3</sub>CN · AsF<sub>5</sub>] (8)<sup>[4]</sup> und eine Vielzahl weiterer Lewis-Säure–Lewis-Base-Komplexe der Pentafluoride der Elemente der 15. Gruppe beschrieben<sup>[2,4–6]</sup>.

Da kürzlich mit der Aufnahme des Photoelektronen-Spektrums von AsF<sub>5</sub><sup>[2]</sup> und der sich daraus ergebenden Ionisierungsenergie die Bestimmung der absoluten Elektronegativität  $\chi$  und der absoluten Härte  $\eta$  von AsF<sub>5</sub> nach Pearson und Parr gelang<sup>[2,7,8]</sup>, interessierte uns nun insbesondere das Koordinationsverhalten der Lewis-Säure AsF<sub>5</sub> in Lösung gegenüber verschiedenen Stickstoff-Neutralbasen. Insbesondere sollte untersucht werden, wie stabil die gebildeten Addukte sind, die zwar häufig in der kondensierten Phase isoliert werden können, aber dennoch äußerst labile Spezies repräsentieren<sup>[1,2]</sup>. Darüber hinaus galt einem Vergleich des Ganges der experimentell bestimmten Komplexstabilitäten mit dem nach dem HSAB-Konzept erwarteten besonderes Interesse, da bei einer Übereinstimmung auch für weitere Synthesepansionen bereits wertvolle Informationen aus den  $\chi$ - und  $\eta$ -Werten der Reaktionspartner erwartet werden können. Bei diesen Untersuchungen war auch die Auffindung vergleichbar gut koordinierender Lewis-Basen im Hinblick auf eventuell vorliegende Lösungs-Gleichgewichte von Interesse. Als ein solches Basen-Paar hat sich das System HCN/ICN in den Solvenzen SO<sub>2</sub> oder SOCl<sub>2</sub> herausgestellt. Vollkommen nicht-basische Lösungsmittel schieden leider aus, da zwar die freien Ligand-Basen, nicht aber die gebildeten Komplexe in Frigen (R-11, R-12, R-114), chlorierten Kohlenwasserstoffen oder WF<sub>6</sub> löslich sind.

### Ergebnisse und Diskussion

Nach dem Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) von Pearson und Parr<sup>[7,8]</sup> können mit Hilfe der Ionisierungspotentiale ( $I$  [eV]) und der Elektronenaffinitäten ( $A$  [eV]) die Werte für die absolute Elektronegativität [ $\chi = 0.5 (I + A)$ ] sowie für die absolute Härte [ $\eta = 0.5 (I - A)$ ] bestimmt werden (Tab. 1).

Tab. 1. Zusammenstellung der HSAB-Parameter

	$I$ [eV]	$A$ [eV]	$\chi$ [eV]	$\eta$ [eV]
AsF <sub>5</sub> <sup>[a]</sup>	15.57	5.3	10.44	5.14
I <sup>+</sup> <sup>[b]</sup>	19.13	10.45	14.79	4.34
SO <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	12.3	1.1	6.7	5.6
(CN) <sub>2</sub> <sup>[a]</sup>	13.57	−0.58	6.50	7.08
HCN <sup>[b]</sup>	13.6	−2.3	5.7	8.0
ClCN <sup>[c]</sup>	12.34	2.3 <sup>[d]</sup>	7.3	5.0
CH <sub>3</sub> CN <sup>[b]</sup>	12.2	−2.8	4.7	7.5
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sup>[b]</sup>	9.3	−0.6	4.4	5.0
ICN <sup>[e]</sup>	10.91	1.4	6.16	4.76

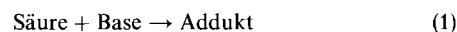
[a] Lit.<sup>[2]</sup>, — [b] Lit.<sup>[8]</sup>, — [c] Lit.<sup>[9]</sup>, — [d] Abgeschätzt aus  $A(\text{FCN}) = 2.8 \text{ eV}$ <sup>[10]</sup> und  $A(\text{ICN}) = 1.4 \text{ eV}$ <sup>[5]</sup> zu  $A(\text{ClCN}) = 2.3 \text{ eV}$ ; vgl.  $A(\text{Cl}_2) = 2.4 \text{ eV}$ <sup>[11]</sup>, — [e] Lit.<sup>[5]</sup>.

Für die im folgenden untersuchten unter Addukt-Bildung verlaufenden Lewis-Säure–Lewis-Base-Reaktionen läßt sich die Anzahl der übertragenen Elektronen ( $\Delta N$ ) sowie der daraus resultierende Energiegewinn ( $\Delta E$  [eV]) gemäß Gl. (a) und (b) bestimmen.

$$\Delta N = \frac{\Delta \chi}{2 \sum \eta} \quad (\text{a}) \quad \Delta E = -\frac{\Delta \chi^2}{4 \sum \eta} [\text{eV}] \quad (\text{b})$$

**Das System HCN/Base/AsF<sub>5</sub> (1:1:1):** Da HCN in SO<sub>2</sub>-Lösung mit AsF<sub>5</sub> zu [HCN · AsF<sub>5</sub>] (2) reagiert und dieses Addukt auch in SO<sub>2</sub>-Lösung stabil ist (kein HCN/SO<sub>2</sub>-Austausch unter Bildung von [SO<sub>2</sub> · AsF<sub>5</sub>]), wie wir früher durch Lösungs-Raman-Spektroskopie zeigen konnten<sup>[2]</sup>, wurde 2 in SO<sub>2</sub> durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge einer weiteren Base (B<sup>2</sup>) zur qualitativen Bestimmung des Koordinationsverhaltens von B<sup>2</sup> herangezogen (vgl. Tab. 3). Untersucht wurden Systeme mit B<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>CN, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, ClCN, ICN und (CN)<sub>2</sub>.

Nach dem HSAB-Konzept kann die Zahl der bei der Addukt-Bildung gemäß Gl. (1) übertragenen Elektronen ( $\Delta N$ ) und der daraus resultierende Energiegewinn ( $\Delta E$ ) abgeschätzt werden (Tab. 2).



Die  $\Delta E$ -Werte in Tab. 2 zeigen, daß [HCN · AsF<sub>5</sub>] (2) gegenüber den Basen ClCN und (CN)<sub>2</sub> bezüglich einer Austausch-Reaktion

Tab. 2.  $\Delta N$ - und  $\Delta E$ -Werte gemäß Gl. (1)

Säure	Base	Addukt	$\Delta N$	$\Delta E$ [eV]
AsF <sub>5</sub>	ClCN	—	0.15	0.2431
AsF <sub>5</sub>	(CN) <sub>2</sub>	—	0.16	0.3176
AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	—	0.17	0.3256
AsF <sub>5</sub>	HCN	<b>2</b>	0.18	0.4275
AsF <sub>5</sub>	ICN	<b>1</b>	0.22	0.4626
AsF <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CN	<b>6</b>	0.23	0.6517
AsF <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	<b>4</b>	0.30	0.8994
I <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CN	<b>3</b>	0.43	2.1497
I <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	<b>5</b>	0.56	2.8895

stabil sein sollte (obwohl Addukte des Typs [ClCN · AsF<sub>5</sub>] und [(CN)<sub>2</sub> · AsF<sub>5</sub>] in HCN-freien Systemen dargestellt werden konnten)<sup>[1,2]</sup> und daß andererseits die Basen CH<sub>3</sub>CN und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N das HCN verdrängen sollten. Genau dieses Reaktionsverhalten konnte auch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestätigt werden (Tab. 3). Versetzt man eine Lösung von **2** in SO<sub>2</sub> mit einer äquimolaren Menge ClCN oder (CN)<sub>2</sub>, so wird stets nur das Signal des Addukts **2** beobachtet. Hingegen bilden sich bei der Zugabe von CH<sub>3</sub>CN oder C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N quantitativ unkoordiniertes HCN und die Addukte **6** oder **4** (Tab. 3). Interessanterweise wird bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von HCN oder ICN mit AsF<sub>5</sub> NMR-spektroskopisch bei Raumtemperatur weder ein dem Addukt **2** ( $\delta$  = 6.07) noch ein freiem HCN zuzuordnendes Signal ( $\delta$  = 3.88) beobachtet, sondern ein „Mittelwert“ von  $\delta$  = 4.88. Dieser Effekt kann durch einen raschen Austauschprozeß entsprechend Gl. (2) erklärt werden, da bei einer Reaktionsenthalpie von  $\Delta H(2)$  = −0.81 kcal/mol (3.39 kJ/mol) (vgl. Tab. 2) Addukt **2** mit Addukt **1** im Gleichgewicht stehen muß. Eine Zusammenstellung der <sup>1</sup>H-NMR-Daten findet sich in Tab. 3.

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Daten

B <sup>1[a]</sup>	B <sup>2[a]</sup>	A <sup>[a]</sup>	Solv. <sup>[b]</sup>	$\delta(^1\text{H})$ <sup>[c]</sup>	Standard	Bemerkung
HCN	—	—	SO <sub>2</sub>	3.88 s	TMS/SO <sub>2</sub>	Lit. <sup>[2]</sup>
HCN	—	—	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.08 s	TMS/SO <sub>2</sub>	
HCN	—	—	R-11	4.02 s	TMS/CHCl <sub>3</sub>	
HCN	—	—	WF <sub>6</sub>	3.83 s	TMS/SO <sub>2</sub>	
HCN	—	—	SOCl <sub>2</sub>	3.90 s	TMS/SO <sub>2</sub>	
HCN	—	—	(CN) <sub>2</sub>	3.88 s	TMS/SO <sub>2</sub>	
HCN	—	—	ClCN	3.85 s	TMS/SO <sub>2</sub>	
CH <sub>3</sub> CN	—	—	SO <sub>2</sub>	1.95 s	TMS/SO <sub>2</sub>	Lit. <sup>[3]</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	—	—	SO <sub>2</sub>	7.40–8.63 m	TMS/SO <sub>2</sub>	
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	—	—	[D <sub>6</sub> ]DMSO	7.16–8.89 m	[D <sub>6</sub> ]DMSO	Lit. <sup>[3]</sup>
HCN	—	AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	6.07 s	TMS/SO <sub>2</sub>	Lit. <sup>[2]; 2</sup>
HCN	—	AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6.05 s	TMS/SO <sub>2</sub>	<b>2</b>
CH <sub>3</sub> CN	—	AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	2.63 s	TMS/SO <sub>2</sub>	<b>6</b>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	—	AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	8.15–9.25 m	TMS/SO <sub>2</sub>	<b>4</b>
CH <sub>3</sub> CN	—	I <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub>	2.73 s	TMS/SO <sub>2</sub>	Lit. <sup>[3]; 3</sup>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	—	I <sup>+</sup>	[D <sub>6</sub> ]DMSO	7.76–9.16 m	[D <sub>6</sub> ]DMSO	Lit. <sup>[3]; 5</sup>
HCN	(CN) <sub>2</sub>	AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	6.05 s	TMS/SO <sub>2</sub>	<b>2</b>
HCN	ClCN	AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	6.04 s	TMS/SO <sub>2</sub>	<b>2</b>
HCN	CH <sub>3</sub> CN	AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	3.90 s (1)	TMS/SO <sub>2</sub>	HCN
				2.63 s (3)		<b>6</b>
HCN	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	3.89 s (1)	TMS/SO <sub>2</sub>	HCN
				8.17–9.30 m (5)		<b>4</b>
HCN	ICN	AsF <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	4.48 s	TMS/SO <sub>2</sub>	Mittelwert
HCN	ICN	AsF <sub>5</sub>	SOCl <sub>2</sub>	4.45 s	TMS/SO <sub>2</sub>	Mittelwert
HCN	ICN	AsF <sub>5</sub>	SOCl <sub>2</sub>	5.7 br. s (1)	TMS/SO <sub>2</sub>	— 70 °C, <b>2</b>
				4.1 s (1)		HCN

<sup>[a]</sup> B = Base; A = Säure; jeweils äquimolar. — <sup>[b]</sup> Konz.: B<sup>1</sup>/Solv. = 1:20. — <sup>[c]</sup> 25 °C; s. Bemerkung.

Da aufgrund von Löslichkeitsproblemen im System HCN/ICN/AsF<sub>5</sub> in SO<sub>2</sub> bei Temperaturerniedrigung keine Signalaufspaltung beobachtet werden konnte, haben wir zusätzlich eine 1:1:1-Mischung dieser Reaktanden in der ebenfalls sehr schwachen Base SOCl<sub>2</sub> untersucht. Während sich bei Raumtemperatur wiederum nur eine Resonanz bei  $\delta$  = 4.45 zeigt (Tab. 3), spaltet dieses Signal bei −50 bis −70 °C in zwei nahezu intensitätsgleiche Signale auf, von denen eines eindeutig freiem HCN ( $\delta$  = 4.1) und das andere dem Addukt **2** zugeordnet werden kann. Dieser Befund belegt, daß **2** und **1** tatsächlich in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen. Unter der Annahme von  $\Delta S(2)$  = 0 läßt sich mit  $\Delta G(2)$  = −3.4 kJ/mol gemäß  $\Delta G$  =  $-RT \cdot \ln K$  die Gleichgewichtskonstante  $K$  abschätzen zu  $K_{298}(2)$  = 3.92. Da  $K(2)$  gemäß Gl. (c) formuliert werden kann, sollte im Gleichgewicht freies, unkoordiniertes HCN zu (in **2**) koordiniertem HCN etwa im Verhältnis von 2:1 vorliegen. Aus Gl. (c) folgt [HCN] = 1.98 · [2].

$$K(2) = \frac{[1] \cdot [\text{HCN}]}{[2] \cdot [\text{ICN}]} = \frac{[\text{HCN}]^2}{[2]^2} \quad (c)$$

Die bei Raumtemperatur experimentell gefundene chemische Verschiebung von  $\delta$  = 4.48 entspricht dieser Tatsache in überraschend guter Weise, wenn man die zu erwartende Signallage mit  $\delta$  = 0.33 ( $\delta_2 + 2\delta_{\text{HCN}}$ ) abschätzt zu  $\delta$  = 4.6, und bestätigt, daß mit Hilfe des HSAB-Konzeptes für die sehr ähnlich koordinierenden Basen HCN und ICN die „richtige“ Voraussage bezüglich der Gleichgewichtslage getroffen wurde. Die vergleichbaren Intensitäten der Resonanzen im Tieftemperatur-Spektrum bestätigen darüberhinaus diese Interpretation. In allen übrigen untersuchten Systemen konnte, wie zu erwarten war, kein „reales“ Gleichgewicht beobachtet werden, da bereits bei einem  $\Delta G$ -Wert von nur 3 kcal/mol [0.13 eV(!); vgl. Tab. 2] das Verhältnis von koordiniertem zu freiem HCN 12.5:1 sein sollte.

Die geringfügig stärkere Tieffeld-Verschiebung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [CH<sub>3</sub>CNI]<sup>+</sup> (**3**) ( $\delta$  = 2.73) verglichen mit [CH<sub>3</sub>CN · AsF<sub>5</sub>] (**6**) ( $\delta$  = 2.63) stimmt gut mit der Erwartung überein, daß im Falle von **3** mehr Elektronendichte von der N-Base zur Säure übertragen werden sollten als im Falle von **6** (Tab. 2). Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der Spezies **4** und **5** ist aufgrund der verwendeten Lösungsmittel leider nicht möglich.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/2-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir der Solvay Fluor und Derivate GmbH für eine Chemikalienspende und Frau Ulrike Behrens für die experimentelle Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

Die Ausgangsstoffe HCN<sup>[12]</sup>, AsF<sub>5</sub><sup>[11]</sup>, (CN)<sub>2</sub><sup>[13]</sup>, ClCN<sup>[13]</sup> und ICN<sup>[13]</sup> wurden nach Literatur-Vorschriften dargestellt und gereinigt bzw. getrocknet; SO<sub>2</sub> (Messer-Griesheim), SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Fluka), Frigene (Solvay), SOCl<sub>2</sub> (Merck) wurden durch Destillation gereinigt und mit CaH<sub>2</sub> getrocknet; WF<sub>6</sub> (Union Carbide) gelangte nach einfacher Destillation zum Einsatz. Zur Trocknung von CH<sub>3</sub>CN, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N und DMSO wurde von KOH destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte in 5-mm-Young-NMR-Röhrchen mit PTFE-Ventilen (60 MHz, 25 °C; Konz.: Probe/Solvens = 1:20; weitere Daten s. Tab. 3).

## CAS-Registry-Nummern

1 (X = 1): 137869-26-2 / 2: 137869-25-1 / 4: 137869-27-3 / 6: 17632-27-8

- [<sup>11</sup>] M. Broschag, T. M. Klapötke, *Polyhedron*, im Druck.
- [<sup>12</sup>] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, T. S. Cameron, J. Valkonen, P. Rademacher, K. Kowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- [<sup>13</sup>] I. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, J. Passmore, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 586, 93–98.
- [<sup>14</sup>] D. M. Byler, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2697–2705.
- [<sup>15</sup>] I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1571–1573.
- [<sup>16</sup>] H. Binas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 352, 271–276.
- [<sup>17</sup>] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512–7516.
- [<sup>18</sup>] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734–740.
- [<sup>19</sup>] V. H. Dibeler, S. K. Liston, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 4548–4555.
- [<sup>110</sup>] J. L. Franklin, P. W. Harland, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1974**, 25, 497–526.
- [<sup>111</sup>] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1988**.
- [<sup>112</sup>] P. Gowik, T. M. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 204, 349–354.
- [<sup>113</sup>] *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Hrsg.: G. Brauer), 3. Auflage, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1954**.

[378/91]