

Untersuchung zum Reaktionsverhalten von Nitrilen RCN gegenüber $[I_3]^+[AsF_6]^-$ (R = CH₃, CF₃, Br, I, H)

Inis Tornieporth-Oetting und Thomas Klapötke*

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

Eingegangen am 29. Januar 1991

Key Words: Nitrogen-iodine chemistry / HSAB principle / Nitrile chemistry

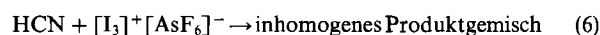
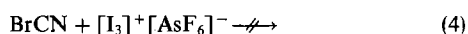
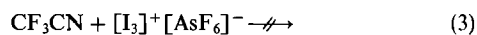
Investigation on the Reactivity of Nitriles RCN towards $[I_3]^+[AsF_6]^-$ (R = CH₃, CF₃, Br, I, H)

The reaction behaviour of cyanogen compounds R-CN (R = CH₃, CF₃, Br, I, H) towards $[I_3]^+[AsF_6]^-$ is investigated. Whereas CF₃CN and BrCN do not react, acetonitrile and cyanogen iodide react with the $[I_3]^+$ cation to yield the linear species $[ICNI]^+$ and $[CH_3CNI]^+$. The different reactivity of RCN to-

wards $[I_3]^+$ is discussed on the basis of the substituent electronegativity $\chi(R)$ and the HSAB principle. Simple thermodynamic estimations (Born-Haber cycle) explain the greater stability of the (acetonitrile)iodonium cation compared with the inorganic (iodocyan)iodonium salt.

Die Untersuchung der Reaktivität des $[I_3]^+$ -Kations gegenüber Nitrilen ist seit längerem Gegenstand unserer Arbeiten¹⁾. Ziel dabei ist es, Verbindungen zu synthetisieren, in denen eine N—I-Bindung vorliegt, wobei zur Darstellung das Synthesepotential von $[I_3]^+[AsF_6]^-$ als $[I]^+$ -Lieferant genutzt wird. Dabei gelang bisher die Darstellung der Verbindungen $[CH_3CNI]^+[AsF_6]^-$ ¹⁾ und $[ICNI]^+[AsF_6]^-$ ²⁾; letztere ist unseres Wissens der erste Vertreter eines rein anorganischen Nitrils koordiniert an „I“⁺. CF₃CN und BrCN reagierten nicht mit $[I_3]^+[AsF_6]^-$. Mit HCN konnte hingegen eine Reaktion beobachtet werden, jedoch gelang es nicht, aus dem erhaltenen inhomogenen Reaktionsgemisch das gewünschte $[HCNI]^+[AsF_6]^-$ zu isolieren.

In dieser Arbeit werden Gründe für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der eingesetzten Nitrile gegenüber $[I_3]^+[AsF_6]^-$ diskutiert, und die unterschiedliche Stabilität der Reaktionsprodukte wird mit Hilfe thermodynamischer Betrachtungen erläutert. In den Gleichungen (1)–(6) sind die untersuchten Reaktionen zusammengefaßt.



Die Elektronegativität bzw. Gruppenelektronegativität des Substituenten R hat einen großen Einfluß auf das Reaktionsverhalten (Elektronegativität nach Allred/Rochow: Br 2.7; I 2.2; H 2.2³⁾; Gruppenelektronegativität: CH₃ 2.3; CF₃ 3.4³⁾). Ein Vergleich der Elektronegativitäten zeigt, daß stark elektronegative Substituenten wie CF₃ und Br die Elektronendichte am Stickstoff soweit verringern, daß die Donorkapazität des Stickstoffs zu gering ist, um $[I]^+$ zu binden. Die Elektronegativitäten von CH₃, H und I sind nahezu gleich, so daß die unterschiedliche Reaktivität von CH₃CN, ICN und HCN damit nicht begründet werden kann. Hierfür besser geeignet ist das erweiterte Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) von Pearson und Parr⁴⁾, mit dem unter Einbeziehung der absoluten Elektronegativität (χ)⁵⁾ und der absoluten Härte (η)⁵⁾ die Anzahl der übertragenen Elektronen (ΔN)⁵⁾ und der Energiegewinn durch Ladungstransfer (ΔE)⁵⁾ bestimmt werden kann.

Die Anzahl der übertragenen Elektronen sowie der daraus resultierende Energiegewinn wird für die Reaktionen der Basen CH₃CN, ICN und HCN mit $[I]^+$ sowie für die Reaktion von I₂ mit $[I]^+$, welche die jeweilige Rückreaktion darstellt, bestimmt. In Tab. 1 sind die verwendeten und daraus berechneten Größen zusammengestellt.

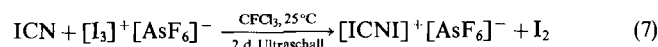
Tab. 1. Zusammenstellung der HSAB-Parameter

	<i>I</i> [eV] ^{a)}	<i>A</i> [eV] ^{b)}	χ [eV]	η [eV]	ΔN	ΔE [kJ/mol]
$[I]^+$	19.13 ⁶⁾	10.45 ⁶⁾	14.79	4.34		
I ₂	9.4 ⁶⁾	2.6 ⁶⁾	6.0	3.4		
CH ₃ CN	12.2 ⁶⁾	-2.8 ⁶⁾	4.7	7.5		
ICN	10.91 ⁷⁾	1.4 ⁸⁻¹⁰⁾	6.16	4.76		
HCN	13.6 ⁶⁾	-2.3 ⁶⁾	5.65	7.95		
CH ₃ CN + $[I]^+ \rightarrow [CH_3CNI]^+$					0.426	-207.2
ICN + $[I]^+ \rightarrow [ICNI]^+$					0.474	-197.4
HCN + $[I]^+ \rightarrow [HCNI]^+$					0.372	-164.0
I ₂ + $[I]^+ \rightarrow [I_3]^+$					0.568	-240.7

a) *I*: Ionisierungspotential_{adiabatisch}. — b) *A*: Elektronenaffinität_{adiabatisch}.

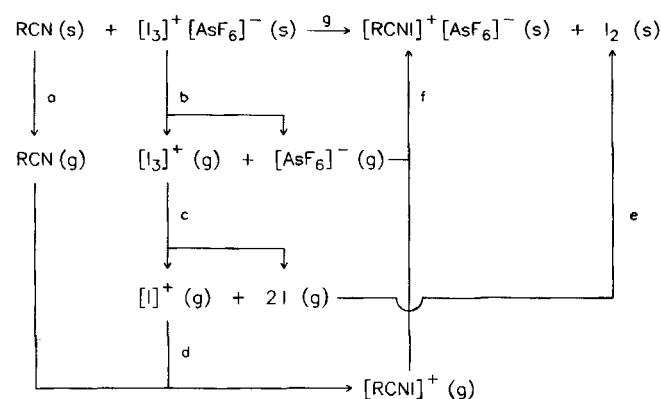
Aus den Werten wird ersichtlich, daß von allen untersuchten Basen I₂ gegenüber [I]⁺ die beste ist. Trotzdem reagierte CH₃CN mit [I₃]⁺[AsF₆]⁻ zu [CH₃CNI]⁺[AsF₆]⁻ und I₂. Kürzlich zeigten wir, daß die Wahl der Reaktionsbedingungen entscheidend für das Ablaufen der Reaktion ist¹¹. Wird die Reaktion in SO₂ durchgeführt, fällt I₂ als unlöslicher Feststoff an, der dem System damit zur Weiterreaktion entzogen wird. Ebenso trägt die Gitterenergie von I₂ [ΔH (I_{2,aq} → I_{2,s}) = -23 kJ/mol¹²] sowie der Energiegewinn aufgrund der Ausbildung der N-I-Bindung [BE(N-I) = 169 kJ/mol]¹³ dazu bei, daß die Reaktion ablaufen kann. In Lösungsmitteln, in denen sowohl die Edukte als auch die Produkte gut löslich sind (z. B. SO₂ClF, SO₂Cl₂), wird keine Reaktion beobachtet.

Im Falle der Reaktion von ICN mit „I⁺“ ist die Zahl der übertragenen Elektronen und der dadurch bedingte Energiegewinn noch geringer als bei CH₃CN, was sich durch eine noch geringere Stabilität von [ICNI]⁺[AsF₆]⁻ bemerkbar macht. Bei Durchführung der Reaktion in SO₂, wobei I₂ als unlöslicher Feststoff anfällt und sich [ICNI]⁺[AsF₆]⁻ mäßig löst, muß das Lösungsmittel sehr schnell entfernt werden, da sonst bereits Zersetzung von [ICNI]⁺[AsF₆]⁻ eintritt. Am besten gelingt deshalb die Darstellung von [ICNI]⁺[AsF₆]⁻ durch Umsetzung von ICN mit [I₃]⁺[AsF₆]⁻ in CFCl₃, wobei [ICNI]⁺[AsF₆]⁻ als völlig unlöslicher Feststoff anfällt, während das gebildete Iod gelöst bleibt (Gl. 7).



Im Falle von HCN ist der Energiegewinn durch Ladungstransfer nicht ausreichend, d. h. die Basizität zu niedrig, um [HCNI]⁺[AsF₆]⁻ durch Umsetzung von HCN mit [I₃]⁺[AsF₆]⁻ darstellen zu können. Auch durch Variation von Lösungsmittel (SO₂, CFCl₃, SO₂/CFCl₃, HCN) und Temperatur (-40 bis +25°C) konnte kein positives Ergebnis erzielt werden. Ebenso sind bisher

Schema 1. Born-Haber-Zyklus zur Abschätzung der Reaktionsenthalpie gemäß Gl. (2) und (5)



^{a)} ΔH_{subl}(ICN) = 59 kJ/mol¹⁵, ΔH_{verd}(CH₃CN) = 35.5 kJ/mol¹⁶.
^{b)} U_L([I₃]⁺[AsF₆]⁻) = 535.9 kJ/mol¹⁷, -^{c)} ΔH([I₃]⁺, g → [I]⁺, g + 2 I, g) = 311.5 kJ/mol¹⁷, -^{d)} ΔH_d = 209 kJ/mol, abgeschätzt aus BE(N-I) = 169 kJ/mol¹³ + Verstärkung der C≡N-Bindung = 25 kJ/mol¹⁸, -^{e)} ΔH_r(I, g) = 106.8 kJ/mol¹⁷, -^{f)} U_L [kJ/mol] = 2325 · V_M[Å³]^{-0.33} + 110¹⁹, V_M([AsF₆]⁻) = 105 Å³¹⁷, V_M(ICN) = 89.4 Å³ [abgeschätzt aus d(ICN) = 2.84 g/cm³²⁰], V_M(CH₃CN) = 94.7 Å³ [abgeschätzt aus d(CH₃CN) = 0.782 g/cm³²¹], V_M([I]⁺) = 34.0 Å³¹⁷, V_M([ICNI]⁺[AsF₆]⁻) = V_M(ICN) + V_M([I]⁺) + V_M([AsF₆]⁻) = 228 Å³, V_M([CH₃CNI]⁺[AsF₆]⁻) = V_M(CH₃CN) + V_M([I]⁺) + V_M([AsF₆]⁻) = 233.7 Å³, daraus ergeben sich U_L([ICNI]⁺[AsF₆]⁻) = 497.3 kJ/mol und U_L([CH₃CNI]⁺[AsF₆]⁻) = 494.4 kJ/mol. -^{g)} ΔH_g = a + b + c - d - 2e - f, ΔH_g(R - I) = 0 kJ/mol, ΔH_g(R = CH₃) = -19 kJ/mol.

alle Versuche, das [HCNI]⁺-Kation mit einem anderen Gegenion durch Reaktion von HCN mit ICl/AlCl₃, ICl/SbCl₅, IF/AsF₅ und IF/SbF₅ darzustellen, fehlgeschlagen¹⁹.

Die Verbindungen [CH₃CNI]⁺[AsF₆]⁻ und [ICNI]⁺[AsF₆]⁻ wurden als helle Feststoffe isoliert und durch C,H,N-Analyse, ¹H-NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert^{1,2}. Hinsichtlich ihrer Stabilität unterscheiden sich die beiden Verbindungen deutlich; [CH₃CNI]⁺[AsF₆]⁻ ist, besonders in Lösung, erheblich stabiler als [ICNI]⁺[AsF₆]⁻. Für die Reaktion RCN (R = CH₃, I) mit [I₃]⁺[AsF₆]⁻ wurde mit Hilfe eines einfachen Born-Haber-Zyklus die Reaktionsenthalpie abgeschätzt (Schema 1).

Für die Reaktion von CH₃CN mit [I₃]⁺[AsF₆]⁻ gemäß Gl. (2) ergibt sich ΔH_g = -19 kJ/mol, d. h. die Reaktion ist thermodynamisch erlaubt. Im Falle der Reaktion von ICN mit [I₃]⁺[AsF₆]⁻ [Gl. (5)] beträgt ΔH_g etwa 0 kJ/mol, womit die geringere Stabilität begründet werden kann.

Wie schon berichtet, wurde für das [ICNI]⁺-Kation eine lineare Struktur (Symmetrie C_{∞v}) durch Vergleich der IR- und Raman-Daten mit denen des isoelektronischen ICCI²²) angenommen. Dabei wurde vorausgesetzt, daß bei der Reaktion ein freies Elektronenpaar des Stickstoffs zur Bindung von „I⁺“ herangezogen wird. Diese Annahme kann mit Hilfe einfacher MO-Überlegungen begründet werden.

Für die Bindung eines „I⁺“ an ICN kommt aus Symmetrie- und Energiegründen nur das nichtbindende 4σ-Orbital von ICN in Frage. Durch Vergleich der Orbitalenergien [4σ(ICN) = 13.15 eV⁷], 5p(I) = 10.5 eV²³], 2p(N) = 14.5 eV²³] erkennt man, daß dieses Orbital eher dem nichtbindenden Elektronenpaar am Stickstoff entspricht. Damit kann die angenommene Struktur des [ICNI]⁺-Kations (C_{∞v}) sowohl auf der Basis von schwingungsspektroskopischen Daten als auch auf der Basis von MO-Überlegungen als sinnvoll angesehen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Reaktionsverhalten von RCN (R = CF₃, CH₃, Br, I, H) gegenüber [I₃]⁺[AsF₆]⁻ von der Elektronegativität des Substituenten R abhängt. Bei stark elektronegativen Substituenten (CF₃, Br) wird die Elektronendichte am Stickstoff so stark herabgesetzt, daß keine Reaktion stattfinden kann. Mit Hilfe des HSAB-Konzeptes konnte gezeigt werden, daß die Basizität in der Reihe CH₃CN, ICN, HCN abnimmt, was sich durch eine Abnahme der Stabilität der Reaktionsprodukte bemerkbar macht. Im Falle von CH₃CN und ICN konnte ferner gezeigt werden, daß die Wahl des Lösungsmittels entscheidend für das erfolgreiche Ablaufen der Reaktion ist. Mit Hilfe eines einfachen Born-Haber-Zyklus konnte die größere Stabilität von [CH₃CNI]⁺[AsF₆]⁻ im Vergleich zu [ICNI]⁺[AsF₆]⁻ erklärt werden. Ferner konnten die Bindungsverhältnisse und die Struktur (C_{∞v}) des [ICNI]⁺-Kations mit Hilfe einfacher MO-Überlegungen gedeutet werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KI 636/2-1), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

CAS-Registry-Nummern

CH₃CN: 75-05-8 / CF₃CN: 353-85-5 / BrCN: 506-68-3 / HCH₃: 74-90-8 / [I₃]⁺[AsF₆]⁻: 59555-19-0 / [CH₃CNI]⁺[AsF₆]⁻: 130970-07-9 / [ICNI]⁺[AsF₆]⁻: 127358-10-5 / Cyanogeniodid: 506-78-5

¹⁾ I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, J. Passmore, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **586** (1990) 93.
²⁾ I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1343.

- ³⁾ J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1988.
- ⁴⁾ R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7512.
- ⁵⁾ Absolute Elektronegativität: $\chi = 0.5(I + A)^{1/2}$; Absolute Härte: $\eta = 0.5(I - A)^{1/2}$; Zahl der übertragenen Elektronen: $\Delta N = (\chi_A - \chi_B)/2(\eta_A + \eta_B)^{1/2}$; Energiegewinn durch Ladungstransfer: $\Delta E = -0.25(\chi_A - \chi_B)^2/(\eta_A + \eta_B)$; I : Ionisierungspotential_{adiabatisch}; A Elektronenaffinität_{adiabatisch}.
- ⁶⁾ R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 734.
- ⁷⁾ *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kohlenstoff*, Teil D3, 8. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- ⁸⁾ $A_{ad.}(ICN)$ abgeschätzt zu 1.4 eV durch Vergleich mit $A_{vert.}(ICN) = 0.9 \text{ eV}$ ⁹⁾, $A_{vert.}(ICl) = 1.7 + 0.6 \text{ eV}$ ¹⁰⁾ und $A_{ad.}(ICl) = 2.7 + 0.3 \text{ eV}$ ¹⁰⁾.
- ⁹⁾ H. D. Bist, W. B. Person, *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 3288.
- ¹⁰⁾ W. B. Person, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 109.
- ¹¹⁾ P. K. Gowik, T. M. Klapötke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1433.
- ¹²⁾ D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1982.
- ¹³⁾ R. H. Davies, A. Finch, P. N. Gates, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1461.
- ¹⁴⁾ Mögliche Zersetzung von $[HCNI]^\oplus[AsF_6]^\ominus$ unter anderem zu HCN und I_2 ; HCN und I_2 durch Gasentladung nachgewiesen.
- ¹⁵⁾ *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, 4. Erg.-Werk, Bd. 3, S. 93, Springer, Heidelberg, 1977.
- ¹⁶⁾ *Lit.*¹⁵⁾, Bd. 2, S. 419.
- ¹⁷⁾ N. Burford, J. Passmore, J. C. P. Sanders in *Molecular Structure and Energetics* (J. F. Liebman, A. Greenberg, Eds.), Bd. 11, S. 53, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989.
- ¹⁸⁾ Durch Vergleich von $\nu_{C=C}(ICCI) = 2096 \text{ cm}^{-1}$ ²²⁾, $BE(C\equiv C) = 835 \text{ kJ/mol}$ ³⁾, $\nu_{C\equiv N}(ICN) = 2176 \text{ cm}^{-1}$ ⁷⁾, $BE(C\equiv N) = 887 \text{ kJ/mol}$ ³⁾ und $\nu_{C\equiv N}([ICNI]^\oplus) = 2210 \text{ cm}^{-1}$ ²⁾ ergibt sich $BE(C\equiv N)$ in $[ICNI]^\oplus$ zu 912 kJ/mol, d. h. Bindungsverstärkung um 25 kJ/mol.
- ¹⁹⁾ T. J. Richardson, F. L. Tanzella, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4937.
- ²⁰⁾ A. Haas in *Handbuch der Präparativen und Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Ed.), Bd. 2, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1987.
- ²¹⁾ Merck-Katalog 1990/91.
- ²²⁾ P. Klaboc, E. Kloster-Jensen, D. H. Christensen, I. Johnsen, *Spectrochim. Acta, Part A*, **26** (1970) 1567.
- ²³⁾ A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York 1985.

[63/91]