

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

DFT-Rechnungen zum Cyanid-Halogen-Austausch

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Richy Hauptmann, geb. am 15.04.1992 in Berlin

Rostock, 19.07.2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2015 bis Juli 2015 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Jörg Harloff

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 19.07.2015

.....
Richy Hauptmann

Danksagung

Hiermit möchte ich mich an erster Stelle bei Prof. Dr. Axel Schulz für die einwandfreie Betreuung, die Bereitstellung dieses Themas und die sehr lehrreichen Gespräche bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei Herrn Dr. Jörg Harloff für die Übernahme des Zweitgutachtens und den Zugang zu den nötigen Quellen bedanken.

Ein weiterer Dank gilt M.Sc. Jonas Bresien für die Hilfe beim Umgang mit dem Computercluster und weitreichenden Tipps beim Umgang mit der verwendeten Software.

Ferner möchte ich mich bei meinen Kommilitonen, insbesondere B.Sc. Lars Longwitz, für die gegenseitige Unterstützung und die fachlichen Diskussionen bedanken.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern für das in mich gesetzte Vertrauen und die Unterstützung während des Studiums danken.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der mechanistische Ablauf der Reaktion von Tetrafluoridoborat mit Trimethylsilylcyanid weitestgehend aufgeklärt. Ebenso konnte der Einfluss der Lewis-Säure Gallium(III)-chlorid auf diese Reaktion gezeigt werden.

Die Reaktion von Hexafluoridophosphat mit Trimethylsilylcyanid konnte nur aus thermodynamischer Sicht charakterisiert werden, wobei auftretende Nebenreaktionen und mögliche Probleme bei der Synthese im Labor identifiziert wurden.

Summary

This thesis reports the mechanism of the reaction of tetrafluoroborate with trimethylsilyl cyanide. Moreover, the impact of gallium trichloride on this reaction is demonstrated.

The reaction of hexafluorophosphate with trimethylsilyl cyanide was characterized from a thermodynamic view. It is shown that there are side reactions which may cause problems when this reaction is done in the laboratory.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	VII
Vom SI-System abweichende Einheiten	VII
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Motivation	2
2.2 Bisheriger Kenntnisstand	2
3 Ergebnisse und Diskussion.....	4
3.1 Thermodynamische Daten.....	4
3.2 NBO Berechnungen	13
4 Kinetische Aspekte und der Mechanismus.....	23
4.1 Die Adduktbildung.....	23
4.2 Die Reaktion.....	30
4.3. Die Isomerisierung	40
4.3.1 Isomerisierung am Bor	40
4.3.2 Isomerisierung am Gallium	42
4.3.3 Stoßisomerisierung.....	43
4.4 Regeneration des TMS-CN · BF ₃ -Adduktes	43
5 Zusammenfassung	46
6 Ausblick	47
7 Anhang	48
7.1 Arbeitstechnik	48
7.1.2 Vorgehensweise.....	48
7.2 Tabellenverzeichnis	49
7.3 Abbildungsverzeichnis	50
7.4 Literaturverzeichnis.....	52

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	u.a.	unter anderem
TFB	Tetrafluoridoborat	TCB	Tetracyanidoborat
HFP	Hexafluoridophosphat	HCP	Hexacyanidophosphat
theo.	theoretisch	sog.	so genannt(e)
mer	meridional	fac	facial
TMS-CN	Trimethylsilylcyanid	TMS-F	Trimethylsilylfluorid
DFT	Dichtefunktionaltheorie	IL	<i>ionic liquid</i>
wci	<i>weakly coordinating ion</i>	wca	<i>weakly coordinating anion</i>
NBO	<i>natural bonding orbitals</i>	o.ä.	oder ähnliche(s)
VSEPR	<i>valence shell electron pair repulsion</i>	z.B.	zum Beispiel
bzgl.	bezüglich	bzw.	beziehungsweise
IRC	<i>intrinsic reaction coordinate</i>	PES	<i>potential energy surface</i>

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Energie	a.u.	atomic unit / Hartree	1 a.u. = $4,359 \cdot 10^{-18}$ J
Energie	cal	Kalorie	1 cal = 4,1868 J
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10^{-10} m

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte mit Hilfe von DFT Rechnungen der Cyanid-Fluorid-Austausch bei der Reaktion von Trimethylsilylcyanid (TMS-CN) mit Tetrafluoridoborat (TFB) und Hexafluoridophosphat (HFP) genauer untersucht werden. Darüber hinaus sollte der Einfluss der Lewis-Säure Gallium(III)-chlorid auf die jeweiligen Reaktionen untersucht werden. Das Ziel ist die Synthese von Tetracyanidoborat (TCB) und Hexacyanidophosphat (HCP). TCB konnte bereits auf verschiedenen Wegen synthetisiert und charakterisiert werden, HCP hingegen noch nicht. Aus den somit erhaltenen Daten können zum einen Rückschlüsse auf die Stabilität des HCP erhalten werden und zum anderen eine Aussage getroffen werden, ob HCP über diesen Wege überhaupt zugänglich ist. Bezüglich des bereits synthetisierten TCB sollte untersucht werden, inwiefern Gallium(III)-chlorid den mechanistischen Ablauf verändert und die kinetischen Barrieren beeinflusst werden, um möglicherweise eine bessere Reaktionsführung bei der Synthese im Labor zu realisieren.

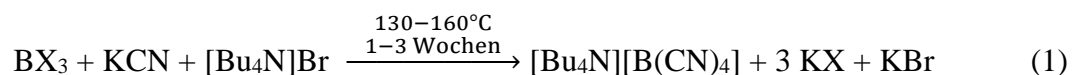
2 Einleitung

2.1 Motivation

Ionische Flüssigkeiten (IL's) finden heutzutage in vielen Gebieten der Industrie große Anwendung. Zum einen finden ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel ^[1], bei der Synthese von Polymeren oder als Medium in der Batterieforschung Anwendung. Zum anderen können sie aufgrund ihrer meist hohen mechanischen-, chemischen- und thermischen Stabilität gut als Schmiermittel eingesetzt werden. Charakteristisch für eine ionische Flüssigkeit sind sog. schwach koordinierende Ionen. Ein schwach koordinierendes Ion (wci) geht nur sehr schwache Wechselwirkungen mit anderen Ionen ein. Dies kann unter anderem daran liegen, dass die vorhandene Ladung sehr gut resonanzstabilisiert werden kann, oder aber dass das Ion nur sehr schwer polarisierbar ist. Daher sind solche Ionen in der Regel große Moleküle mit geringer Ladung, da so die Ladung über ein großes Volumen verteilt werden kann. Sowohl TCB und TFB als auch HCP und HFP gelten als schwach koordinierende Anionen (wca) und können somit prinzipiell als Bestandteil von IL's verwendet werden. TFB ist ein in der Industrie häufig eingesetztes Anion, daher ist die Synthese von TCB aus TFB für diese äußerst attraktiv. HFP und TCB werden bereits für ionische Flüssigkeiten eingesetzt, da diese u.a. besonders stabil gegenüber Wasser sind ^[1]. Es wird vermutet, dass HCP noch bessere Eigenschaften als das HFP aufweist und somit ist auch hier die Synthese von HCP aus HFP der naheliegende Schritt.

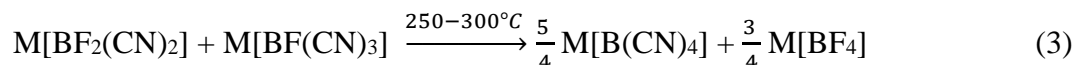
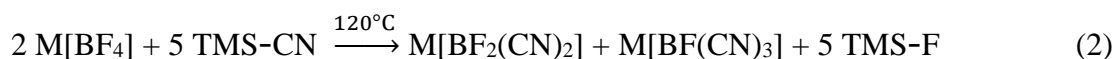
2.2 Bisheriger Kenntnisstand

Die ersten Synthesen inklusive vollständiger Charakterisierung des TCB gelang Willner et. al im Jahre 2000. Der Arbeitsgruppe Willner gelang es fünf neue Synthesewege für das TCB zu entwickeln.



Als Erstes wurde Kaliumcyanid mit Tetrabutylammoniumbromid und einem Bortrihalogenid umgesetzt (Gl. 1), wobei X für Bromid oder Chlorid steht die Reaktion mit BF₃ war selbst bei 200°C nicht möglich^[2].

Anschließend wurde eine Cyanierung mit TMS-CN untersucht.



Es wurden sowohl Lithium- als auch Kaliumsalze verwendet^[3]. Das Li[BF₄] löst sich gut im TMS-CN und es kommt rasch zur Bildung des zweifach substituierten Produktes, jedoch sinkt mit steigendem Cyanierungsgrad anscheinend die Löslichkeit in TMS-CN. Daher wird der dritte Substitutionsschritt erst nach 2-3 Wochen erreicht (Gl. 2), wobei das Li[BF(CN)₃] praktisch unlöslich in TMS-CN ist. Daher ist das TCB selbst nach Monaten Reaktionszeit nicht über diesen Weg zugänglich. Bei der Verwendung des Kalisalzes dauert es einen Monat bis zum dreifach substituierten Produkt, jedoch ist dieses auch besser löslich. Durch anschließendes Erhitzen auf 250-300 °C kann das TCB erhalten werden, da es ab 250 °C zur Dismutation der gemischten Borate kommt, wobei die symmetrischen Anionen BF₄⁻ und B(CN)₄⁻ erhalten werden (Gl. 3).

Darüber hinaus wurde die Reaktion von BF₃ mit TMS-CN untersucht.



Die Reaktion scheint bereits bei Raumtemperatur abzulaufen, wobei sich rasch farblose Kristalle bilden und sich die Lösung dunkelbraun verfärbt. Es wurde herausgefunden, dass es sich bei den Kristallen um das TMS-CN · BF(CN)₂ Addukt handelt, wobei angenommen wird, dass der Stickstoff an das Bor koordiniert. Nach mehreren Stunden scheint sich das polykristalline TMS-CN · B(CN)₃ zu bilden. Wird nun die Si-N Bindung hydrolytisch in Anwesenheit von Lithiumcarbonat gespalten, so wird das Li-TCB erhalten. Es wurden auch Versuche durchgeführt, um eine Reaktion von BF₃ mit KCN zu realisieren, wobei die Korngröße entscheidend dafür war, welches Produkt gebildet wird. In keinem Fall wurde jedoch das drei- bzw. vierfach substituierte Produkt erhalten. Feines KCN führt zur Bildung des einfachen, grobes zur Bildung des zweifach cyanierten Produktes.

Um größere Ausbeuten an TCB zu erhalten ^[4] wurde die Sintersynthese verwendet. Hierfür wird eine eutektische Mischung aus KCN und LiCl gebildet, welche bei 280-290 °C schmilzt und dann K(BF)₄ hinzugegeben. Die Reaktion verläuft exotherm, weshalb zwischenzeitlich Temperaturen von bis zu 550 °C erreicht werden. Nach einer Stunde Reaktionszeit wird auf diese Weise das Li[B(CN)₄] erhalten. Hierbei werden Ausbeuten von 60-65 % erzielt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Thermodynamische Daten

Im Folgenden sind alle berechneten G₂₉₈ –Werte tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 1. Absolutwerte der freien Gibbs Energie aller betrachteten Spezies

Summenformel	G ₂₉₈ in a.u.	Summenformel	G ₂₉₈ in a.u.
F ⁻	-99.674727	BF ₃	-324.247746
(CN) ⁻	-92.725221	B(CN) ₂ ⁻	-210.272753
(CN) ₂	-185.440465	(CN) ₂ B-B(CN) ₂	-420.548437
BF ₄ ⁻	-424.100944	TMS ⁺	-40.605454
BF ₃ (CN) ⁻	-417.056627	TMS-CN	-501.630724
BF ₂ (CN) ₂ ⁻	-410.004189	TMS-F	-508.700994
BF(CN) ₃ ⁻	-402.953261	F ₂	-199.328709
B(CN) ₄ ⁻	-395.906531	FCN	-192.441741
B(CN) ₃	-303.013140	PF ₆ ⁻	-939.961974
BF(CN) ₂	-210.272753	PF ₅ (CN) ⁻	-932.916171
BF ₂ (CN)	-317.171850	Cis-PF ₄ (CN) ₂ ⁻	-925.861838
Trans-PF ₄ (CN) ₂ ⁻	-925.863134	PF ₂ (CN)	-633.479626
Mer-PF ₃ (CN) ₃ ⁻	-918.804168	PF(CN) ₂	-626.420404
Fac-PF ₃ (CN) ₃ ⁻	-918.802416	P(CN) ₃	-619.370432
Cis-PF ₂ (CN) ₄ ⁻	-911.742257	GaCl ₃	-3302.907381

Trans-PF ₂ (CN) ₄ ⁻	-911.737575	GaCl ₃ F ⁻	-3402.820744
PF(CN) ₅ ⁻	-904.674775	B(CN) ₃ (NC) ⁻	-395.892191
P(CN) ₆ ⁻	-897.601736	BF(CN) ₂ (NC) ⁻	-402.941527
PF ₅	-840.088708	BF ₂ (CN)(NC) ⁻	-409.995921
P(CN) ₅	-804.725418	BF ₃ (NC) ⁻	-417.043701
PF ₃	-640.550337	B(CN) ₃ (NC) ⁻	-395.892191

Es folgen die betrachteten Reaktionen der Borderivate und die mithilfe des Satz von Hess berechneten $\Delta_R G^\circ$ -Werte.

Tabelle 2. Sukzessive Substitution von TFB mit TMS-CN

Reaktionsgleichung	$\Delta_R G^\circ$ in kcal/mol
$\text{BF}_4^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{TMS-F} + \text{BF}_3(\text{CN})^-$	-16.3
$\text{BF}_3(\text{CN})^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{TMS-F} + \text{BF}_2(\text{CN})_2^-$	-11.2
$\text{BF}_2(\text{CN})_2^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{TMS-F} + \text{BF}(\text{CN})_3^-$	-12.1
$\text{BF}(\text{CN})_3^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{TMS-F} + \text{B}(\text{CN})_4^-$	-14.8
$4 \text{TMS-CN} + \text{BF}_4^- \rightarrow 4 \text{TMS-F} + \text{B}(\text{CN})_4^-$	-54.4

Neben der Substitutionsreaktion von TFB mit TMS-CN wurden auch thermodynamische Daten bzgl. der Substitution von TFB mit Cyanid-Ionen erhoben.

Tabelle 3. Sukzessive Substitution von TFB mit CN⁻

Reaktionsgleichung	$\Delta_R G^\circ$ in kcal/mol
$\text{BF}_4^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{BF}_3(\text{CN})^- + \text{F}^-$	59.5
$\text{BF}_3(\text{CN})^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{BF}_2(\text{CN})_2^- + \text{F}^-$	64.6
$\text{BF}_2(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{BF}(\text{CN})_3^- + \text{F}^-$	63.6

$\text{BF}(\text{CN})_3^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{B}(\text{CN})_4^- + \text{F}^-$	61.0
$\text{BF}_4^- + 4 \text{CN}^- \rightarrow \text{B}(\text{CN})_4^- + 4 \text{F}^-$	248.7

Es ist zu erkennen, dass bei der Reaktion von TMS-CN mit TFB alle Substitutionsschritte mit negativen $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ behaftet sind. Dies bedeutet, dass bei Standardbedingungen diese Reaktionen freiwillig ablaufen. Bei der Verwendung von Cyanidionen als Cyanierungsreagenz ist das Gegenteil zu erkennen, die $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ -Werte sind groß und positiv. Dies bedeutet zwangsläufig, dass aus thermodynamischer Sicht diese Reaktion unter Standardbedingungen nicht ablaufen wird.

Neben den Substitutionsschritten wurden auch mögliche Zersetzungsreaktionen betrachtet.

Tabelle 4. Zersetzungsreaktionen bei der Umsetzung von TFB mit TMS-CN

Reaktionsgleichung	$\Delta_{\text{R}}G^\circ$ in kcal/mol
$\text{BF}_4^- \rightarrow \text{BF}_3 + \text{F}^-$	112.0
$\text{BF}_3(\text{CN})^- \rightarrow \text{BF}_3 + \text{CN}^-$	52.5
$\text{BF}_3(\text{CN})^- \rightarrow \text{BF}_2(\text{CN})^- + \text{F}^-$	131.8
$\text{BF}_2(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{BF}_2(\text{CN}) + \text{CN}^-$	67.2
$\text{BF}_2(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{BF}_2(\text{CN}) + \text{F}^-$	150.1
$\text{BF}(\text{CN})_3^- \rightarrow \text{BF}(\text{CN})_2 + \text{CN}^-$	86.4
$\text{BF}(\text{CN})_3^- \rightarrow \text{B}(\text{CN})_3 + \text{F}^-$	166.5
$\text{B}(\text{CN})_4^- \rightarrow \text{B}(\text{CN})_3 + \text{CN}^-$	105.5
$\text{B}(\text{CN})_4^- \rightarrow \text{B}(\text{CN})_2^- + (\text{CN})_2$	121.3
$\text{TMS-CN} \rightarrow \text{TMS}^+ + \text{CN}^-$	188.3
$\text{TMS-F} \rightarrow \text{TMS}^+ + \text{F}^-$	264.1

Alle betrachteten Zersetzungsreaktionen weisen positive $\Delta_R G^\circ$ -Werte auf. Bei der Reaktion der TMS-(pseudo)Halogenide zu freien TMS-Kationen und (pseudo)Halogeniden ergeben sich sogar sehr große Werte für $\Delta_R G^\circ$, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die betrachteten Substitutionen am Silicium nicht nach einem S_N1 -artigem Mechanismus ablaufen wird. Begründet ist dies darin, dass die Berechnungen von Teilchen in der Gasphase bei 0K ausgehen. Solvationseffekte, welche die entstehenden Ionen stabilisieren könnten wurden hierbei dementsprechend nicht betrachtet.

Bei der Reaktion von HFP mit TMS-CN wurde auf die gleiche Art und Weise vorgegangen, jedoch treten anders als bei den Substitutionen des TFB verschiedene Isomere auf.

Tabelle 5. Sukzessive Substitution von HFP mit TMS-CN

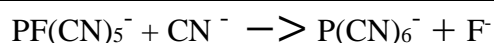
Reaktionsgleichung	$\Delta_R G^\circ$ in kcal/mol
$PF_6^- + TMS-CN \rightarrow PF_5(CN)^- + TMS-F$	-15.4
$PF_5(CN)^- + TMS-CN \rightarrow cis-PF_4(CN)_2^- + TMS-F$	-10.0
$PF_5(CN)^- + TMS-CN \rightarrow trans-PF_4(CN)_2^- + TMS-F$	-10.8
$cis-PF_4(CN)_2^- + TMS-CN \rightarrow mer-PF_3(CN)_3^- + TMS-F$	-7.9
$cis-PF_4(CN)_2^- + TMS-CN \rightarrow fac-PF_3(CN)_3^- + TMS-F$	-6.8
$trans-PF_4(CN)_2^- + TMS-CN \rightarrow mer-PF_3(CN)_3^- + TMS-F$	-7.1
$trans-PF_4(CN)_2^- + TMS-CN \rightarrow fac-PF_3(CN)_3^- + TMS-F$	-6.0
$fac-PF_3(CN)_3^- + TMS-CN \rightarrow trans-PF_2(CN)_4^- + TMS-F$	-5.3
$fac-PF_3(CN)_3^- + TMS-CN \rightarrow cis-PF_2(CN)_4^- + TMS-F$	-6.4
$mer-PF_3(CN)_3^- + TMS-CN \rightarrow trans-PF_2(CN)_4^- + TMS-F$	-2.3
$mer-PF_3(CN)_3^- + TMS-CN \rightarrow cis-PF_2(CN)_4^- + TMS-F$	-3.4

$\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{PF}(\text{CN})_5^- + \text{TMS-F}$	-4.7
$\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{PF}(\text{CN})_5^- + \text{TMS-F}$	-1.8
$\text{PF}(\text{CN})_5^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{P}(\text{CN})_6^- + \text{TMS-F}$	1.7

Hiermit im Zusammenhang steht auch die Substitution von HFP mit Cyanidionen, weshalb auch zu dieser Reaktion thermodynamische Daten erhoben wurden.

Tabelle 6. Sukzessive Substitution von HFP mit CN^-

Reaktionsgleichung	$\Delta_{\text{R}}G^\circ$ in kcal/mol
$\text{PF}_6^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{PF}_5(\text{CN})^- + \text{F}^-$	60.4
$\text{PF}_5(\text{CN})^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{cis-PF}_4(\text{CN})_2^- + \text{F}^-$	65.8
$\text{PF}_5(\text{CN})^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{trans-PF}_4(\text{CN})_2^- + \text{F}^-$	65.0
$\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{mer-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{F}^-$	67.9
$\text{cis-PF}_4(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{fac-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{F}^-$	69.0
$\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{mer-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{F}^-$	68.7
$\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{fac-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{F}^-$	69.8
$\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{cis-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{F}^-$	70.5
$\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{cis-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{F}^-$	69.4
$\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{trans-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{F}^-$	73.5
$\text{fac-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{trans-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{F}^-$	72.4
$\text{trans-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{PF}(\text{CN})_5^- + \text{F}^-$	71.1
$\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{CN}^- \rightarrow \text{PF}(\text{CN})_5^- + \text{F}^-$	74.0



Wie schon bei der Reaktion von TFB mit TMS-CN bzw. Cyanidionen ist auch hier zu erkennen, dass die Verwendung von TMS-CN als Cyanierungsreagenz thermodynamisch bevorzugt ist. Jedoch zeigt sich beim letzten Substitutionsschritt von $\text{PF}(\text{CN})_5^-$ zum $\text{P}(\text{CN})_6^-$ ein positiver Wert für $\Delta_{\text{R}}G^\circ$, weshalb die Bildung des gesuchten HCP ausgehend vom $\text{PF}(\text{CN})_5^-$ bei Standardbedingungen aus thermodynamischer Sicht ungünstig ist. Von Bedeutung ist letztendlich die Bruttoreaktionsgleichung bzw. die Bruttoreaktionsenthalpie. Hierfür ist es notwendig herauszufinden, welcher Substitutionsschritt abläuft, wenn zwei verschiedene Reaktionen miteinander konkurrieren. So kann es im zweiten Substitutionsschritt von $\text{PF}_5(\text{CN})^-$ zu $\text{PF}_4(\text{CN})_2^-$ zur Ausbildung des cis- bzw. trans-Isomers kommen. Angenommen wird nun, dass diejenige Reaktion abläuft, die zu einem größeren Energiegewinn führt, also einen kleineren $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ -Wert aufweist. In diesem Fall bedeutet das, dass die Bildung des trans-Isomers begünstigt ist. Ausgehend vom trans-Isomer gibt es nun die Möglichkeit das fac- $\text{PF}_3(\text{CN})_3^-$ -Isomer oder aber das mer- $\text{PF}_3(\text{CN})_3^-$ -Isomer zu bilden. Hierbei ist zu beachten, dass die Bildung des fac-Isomers nur unter Neuordnung der Substituenten möglich ist. Es müsste eine der axial stehenden Cyanidgruppen in die äquatoriale Ebene überführt werden, hierfür ist eine Isomerisierungsenergie notwendig. Deshalb ist ausgehend vom trans-Isomer nur die Ausbildung des mer-Isomers möglich, wenn als Prämisse ein maximaler Energiegewinn erhalten bleibt. Unter gleicher Argumentationführung ist ausgehend vom mer-Isomer nur die Ausbildung des cis- $\text{PF}_2(\text{CN})_4^-$ möglich. Werden die $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ -Werte für jeden Substitutionsschritt addiert, so wird ein Zahlenwert erhalten, der sich mit der Bruttoreaktionsgleichung decken sollte, wobei beide Ergebnisse im Folgenden dargestellt sind.

Tabelle 7. Vergleich der vermuteten Reaktionsabfolge mit der Bruttogleichung

Reaktionsgleichung	$\Delta_{\text{R}}G^{\circ}$ in kcal/mol
$\text{PF}_6^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{PF}_5(\text{CN})^- + \text{TMS-F}$ $\text{PF}_5(\text{CN})^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{trans-PF}_4(\text{CN})_2^- + \text{TMS-F}$ $\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{mer-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{TMS-F}$ $\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{cis-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{TMS-F}$ $\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{PF}(\text{CN})_5^- + \text{TMS-F}$ $\text{PF}(\text{CN})_5^- + \text{TMS-CN} \rightarrow \text{P}(\text{CN})_6^- + \text{TMS-F}$	-38.5
$\text{PF}_6^- + 6 \text{TMS-CN} \rightarrow \text{P}(\text{CN})_6^- + \text{TMS-F}$	-38.5

Die Annahme, dass die Reaktion dem Pfad der geringsten Energie bzw. dem größten Energiegewinn folgt, deckt sich mit der Bruttoreaktionsgleichung.

Es ergibt sich wie bereits erwähnt für jedes oben aufgeführte Isomeren-Paar ein Gleichgewicht mit dazugehörigem Enthalpiewert.

Tabelle 8. Isomerisierungsreaktionen

Reaktionsgleichung	$\Delta_{\text{R}}G^{\circ}$ in kcal/mol
$\text{trans-PF}_4(\text{CN})_2^- \rightarrow \text{cis-PF}_4(\text{CN})_2^-$	0.8
$\text{mer-PF}_3(\text{CN})_3^- \rightarrow \text{fac-PF}_3(\text{CN})_3^-$	1.1
$\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4^- \rightarrow \text{trans-PF}_2(\text{CN})_4^-$	2.9

Hierbei ist zu erkennen, dass die Neuordnung von zwei Fluoratomen, bei Anwesenheit von vier Cyanidgruppen mehr Energie benötigt, als die Neuordnung von zwei Cyanidgruppen in Anwesenheit von vier Fluoratomen. Dies könnte damit begründet sein, dass die Cyanidgruppen größer sind und die Fluoratome dadurch sterisch eingeschränkter sind. Diese Annahme wird darin gestützt, dass bei der cis-trans-Isomerisierung von $\text{PF}_4(\text{CN})_2^-$ das trans-Derivat thermodynamisch begünstigt ist. In der trans-Stellung nehmen die Cyanidgruppen eine Stellung ein, in der sie den größten Abstand zueinander haben. Gleiches ist zu erkennen bei der cis-trans-Isomerisierung von $\text{PF}_2(\text{CN})_4^-$. Hierbei ist das cis-Isomer begünstigt. Die Fluoratome befinden sich in der äquatorialen Ebene, wodurch die Cyanidgruppen mehr Raum erhalten, den sie füllen können. Zuletzt ist auch bei der mer-fac-Isomerisierung zu erkennen, dass die Cyanidgruppen eindeutig eine Anordnung bevorzugen, in der sie möglichst weit voneinander entfernt sind.

Unterstrichen wird diese Annahme ebenfalls durch das VSEPR-Modell, welches voraussagt, dass der elektropositivere Ligand, in diesem Fall das Cyanidion, mehr Raum einnimmt, als der elektronegativere.

Es wurden wie auch bei der Reaktion von TFB mit TMS-CN mögliche Zersetzungsreaktionen in Betracht gezogen und thermodynamisch berechnet.

Tabelle 9. Mögliche Zersetzungsreaktionen bei der Umsetzung von TFB mit TMS-CN

Reaktionsgleichung	$\Delta_R G^\circ$ in kcal/mol
$\text{PF}_5 \rightarrow \text{PF}_3 + \text{F}_2$	131.6
$\text{P}(\text{CN})_5 \rightarrow \text{P}(\text{CN})_3 + (\text{CN})_2$	-53.6
$\text{PF}_5(\text{CN})^- \rightarrow \text{PF}_3 + \text{FCN} + \text{F}^-$	156.5
$\text{PF}_5(\text{CN})^- \rightarrow \text{PF}_2(\text{CN}) + \text{F}_2 + \text{F}^-$	271.8
$\text{PF}(\text{CN})_5^- \rightarrow \text{PF}(\text{CN})_2 + (\text{CN})_2 + \text{CN}^-$	55.7
$\text{PF}(\text{CN})_5^- \rightarrow \text{P}(\text{CN})_3 + (\text{CN})_2 + \text{F}^-$	118.7
$\text{P}(\text{CN})_6^- \rightarrow \text{P}(\text{CN})_3 + (\text{CN})_2 + \text{CN}^-$	41.2

Im Gegensatz zu den Zersetzungsreaktionen der Borspezies ist hier zu erkennen, dass die Eliminierung von Dicyan ausgehend vom $\text{P}(\text{CN})_5$ thermodynamisch sehr begünstigt ist, weshalb die Frage aufkommt, inwiefern das gesuchte HCP thermodynamisch überhaupt stabil ist. Wird nun jedoch dieselbe Eliminierung ausgehend vom HCP betrachtet, so scheint diese thermodynamisch ungünstig zu sein. Es kann also davon ausgegangen werden, dass HCP bezüglich der betrachteten Zersetzungsreaktionen thermodynamisch stabil ist, jedoch bei der Ausführung der Reaktion im Labor die Ausbildung des $\text{P}(\text{CN})_5$ vermieden werden sollte. Insbesondere ist es denkbar, dass die Verwendung einer Lewis-Säure die Eliminierung einleiten könnte, in dem diese ein Cyanidion abstrahiert und das gebildete $\text{P}(\text{CN})_5$ nun das Dicyan eliminiert.

Darüber hinaus wurden mögliche Bildungsreaktionen diskutiert.

Tabelle 10. Mögliche Bildungsreaktionen

Reaktionsgleichung	$\Delta_R G^\circ$ in kcal/mol
$PF_5 + F^- \rightarrow PF_6^-$	-124.6
$PF_5 + CN^- \rightarrow PF_5(CN)^-$	-64.2
$P(CN)_5 + F^- \rightarrow PF(CN)_5^-$	-172.3
$P(CN)_5 + CN^- \rightarrow P(CN)_6^-$	-94.8

Bei den betrachteten Bildungsreaktionen hat sich gezeigt, dass ausgehend von einer ungeladenen Phosphor(V)-Spezies die Ausbildung der sechsfach substituierten Derivate aus thermodynamischer Sicht begünstigt ist. Hierbei ist jedoch auch zu erkennen, dass die Aufnahme von Fluoridionen günstiger ist als die der Cyanidionen. Wäre es also möglich, $P(CN)_5$ zu synthetisieren, und die Eliminierung von Dicyan zu verhindern, so wäre das gesuchte HCP ebenfalls auf diesem Wege zugänglich. Zu betonen ist jedoch, dass alle bisher aufgeführten Argumente thermodynamischer Natur sind, mögliche kinetische Barrieren, Solvatationseffekte o.ä. wurden bisher nicht betrachtet.

3.2 NBO Berechnungen

Die Ergebnisse der NBO-Analyse sind im Folgenden aufgeführt, wobei auf der linken Seite die Strukturformel des betrachteten Moleküls zu sehen ist und rechts daneben eine Tabelle, in der die berechnete Ladung (genannt *natural charge*) zu jedem Atom innerhalb des Moleküls aufgeführt ist.

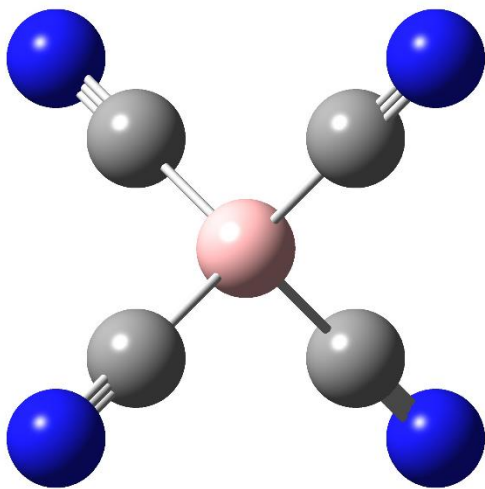


Abbildung 1. Berechnete Struktur des $B(CN)_4^-$

Tabelle 11. Natural Population des $B(CN)_4^-$

Atom	Natural Charge in e
B	-0.044
C	0.150
N	-0.390

Farbcode: N blau, B rosa, C grau

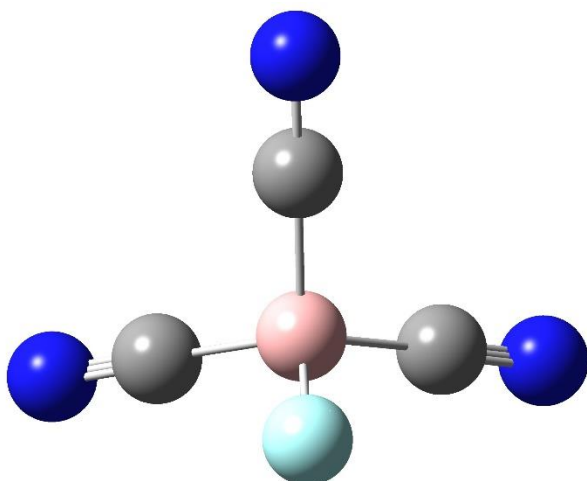


Abbildung 2. Berechnete Struktur des $BF(CN)_3^-$

Tabelle 12. Natural Population des $BF(CN)_3^-$

Atom	Natural Charge in e
B	0.454
F	-0.513
C	0.099
N	-0.415

Farbcode: N blau, B rosa, C grau, F türkis

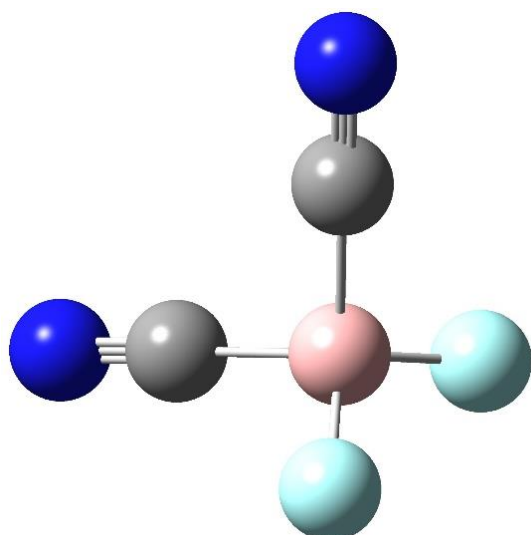


Tabelle 13. Natural Population des $\text{BF}_2(\text{CN})_2^-$

Atom	Natural Charge in e
B	0.844
F	-0.538
C	0.054
N	-0.439

Farbcode: N blau, B rosa, C grau, F türkis

Abbildung 3. Berechnete Struktur des $\text{BF}_2(\text{CN})_2^-$

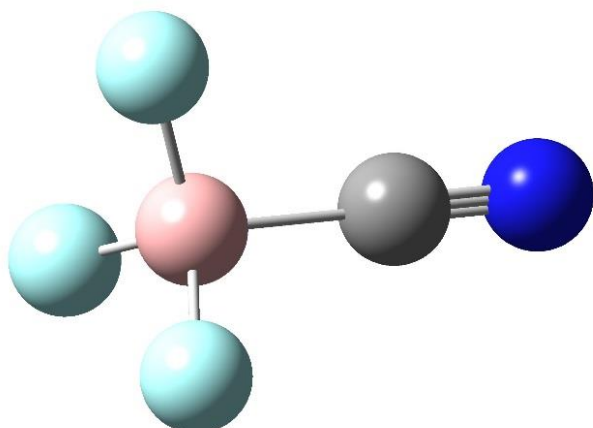


Tabelle 14. Natural Population des $\text{BF}_3(\text{CN})^-$

Atom	Natural Charge in e
B	1.150
F	-0.567
C	0.020
N	-0.471

Farbcode: N blau, B rosa, C grau, F türkis

Abbildung 4. Berechnete Struktur des $\text{BF}_3(\text{CN})^-$

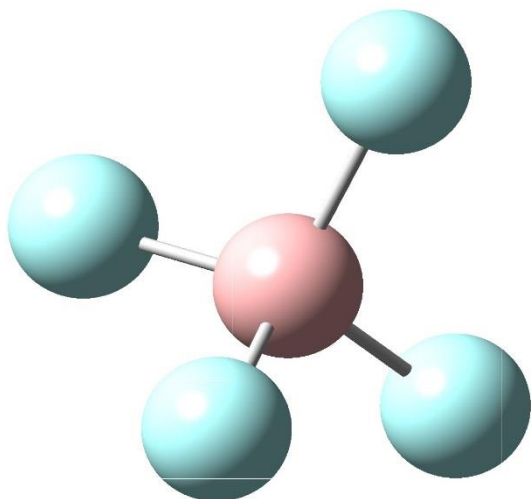


Tabelle 15. Natural Population des BF_4^-

Atom	Natural Charge in e
B	1.382
F	-0.595

Farbcode: B rosa, F türkis

Abbildung 5. Berechnete Struktur des BF_4^-

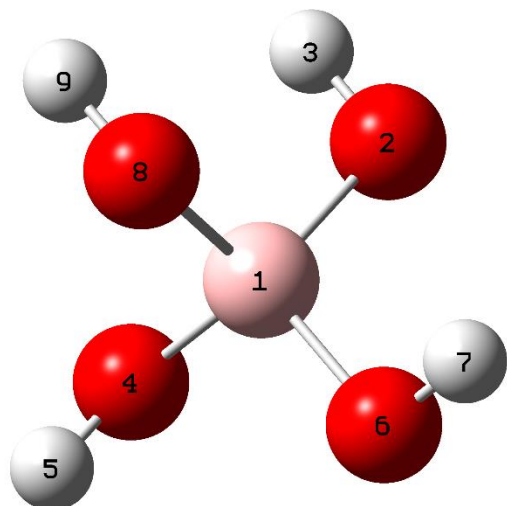


Tabelle 16. Natural Population des B(OH)_4^-

Atom	Ziffer	Natural Charge in e
B	1	1.266
O	2	-1.003
H	3	0.437
O	4	-1.014
H	5	0.448
O	6	-1.003
H	7	0.449
O	8	-1.015
H	9	0.435

Abbildung 6. Berechnete Struktur des B(OH)_4^- Farbcode: B rosa, O rot, H weiß

Wird lediglich die Ladung am Boratom bei den oben aufgeführten Molekülen betrachtet, so ist erkennen, dass mit steigendem Cyanierungsgrad dem Boratom eine negativere Ladung zukommt. Dies kann mit der Elektronegativität von Fluor bzw. der Cyanid Gruppe erklärt werden. Da Fluor sehr viel elektronegativer als das Cyanid ist, entzieht es dem Boratom mehr Elektronendichte. Außerdem kann argumentiert werden, dass der π -Donor-Effekt des Stickstoffs Elektronendichte zum Boratom überträgt, wohingegen Fluoratome in der Regel keinen π -Donor-Effekt aufweisen.

Wird die elektronische Situation der bei der Reaktion auftretenden Borspezies mit der elektronischen Situation eines Moleküls verglichen, welches bekannter Weise stabil ist, so können Aussagen getroffen werden, inwieweit diese stabil sind. In diesem Fall wird als Vergleichsmolekül das Tetrahydroxidoborat verwendet. Dieses trägt die gleiche Ladung wie die betrachteten Borderivate, es leitet sich von der äußerst stabilen Borsäure ab und besitzt dieselbe geometrische Konfiguration eines Tetraeders. Das Boratom besitzt in jedem der betrachteten Moleküle die Oxidationsstufe +III, daher ist davon auszugehen, dass die Ladung am Boratom einen positiven Wert annehmen sollte. Beim TCB ist dieser Fall nicht mehr gegeben, das Boratom trägt eine negative Formalladung. Da bei der Reaktion von TCB mit einer Lewis-Säure ein Cyanidion abstrahiert werden würde, würde sich die elektronische Situation dahingehend verändern, dass sie wieder besser zur Deckung kommt mit der Situation beim BOH_4^- und der Oxidationsstufe +III. Also kann davon ausgegangen werden, dass das TCB eine Substanz ist, die labil gegenüber Lewis-Säuren ist. Darüber hinaus tragen die Stickstoffatome, die aus dem Molekülzentrum herausragen, die größte negative Ladung, daher stellen diese einen idealen Angriffspunkt für eine Lewis-Säure dar. Andererseits kann argumentiert werden, dass das entstehende $\text{B}(\text{CN})_3$ ebenfalls aufgrund des Elektronensextetts am Boratom eine Lewis-Säure darstellt. Es stellt sich also letztendlich die Frage, welche Lewis-Säure die stärkere ist.

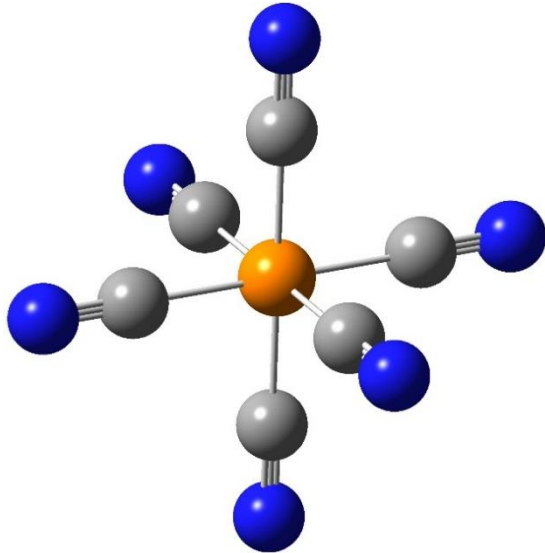


Tabelle 17. Natural Population des P(CN)_6^-

Atom	Natural Charge in e
P	1.223
C	-0.074
N	-0.297

Farbcode: P orange, C grau, N blau

Abbildung 7. Berechnete Struktur des P(CN)_6^-

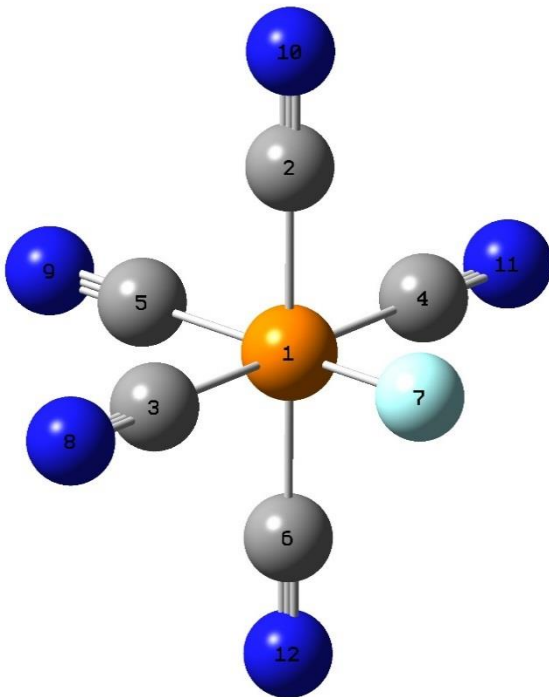


Tabelle 18. Natural Population des PF(CN)_5^-

Atom	Ziffer	Natural Charge in e
P	1	1.506
C	2	-0.070
C	3	-0.070
C	4	-0.070
C	5	-0.062
C	6	-0.070
F	7	-0.572
N	8	-0.321
N	9	-0.308
N	10	-0.321
N	11	-0.321
N	12	-0.321

Abbildung 8. Berechnete Struktur des PF(CN)_5^- Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

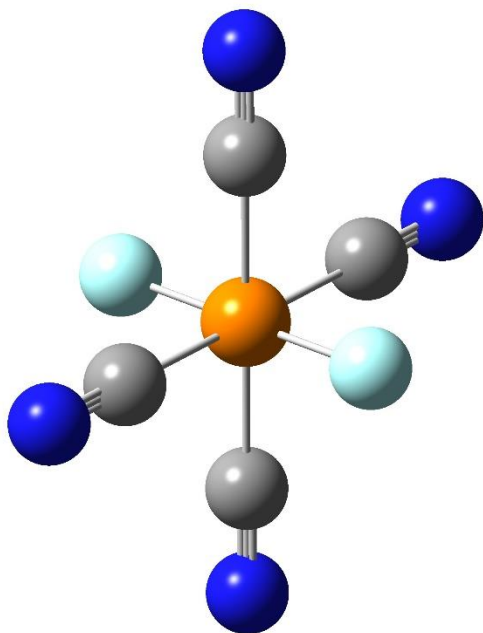


Tabelle 19. Natural Population des cis-PF₂(CN)₄⁻

Atom	Natural Charge in e
P	1.813
F	-0.577
C	-0.071
N	-0.344

Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

Abbildung 9. Berechnete Struktur des cis-PF₂(CN)₄⁻

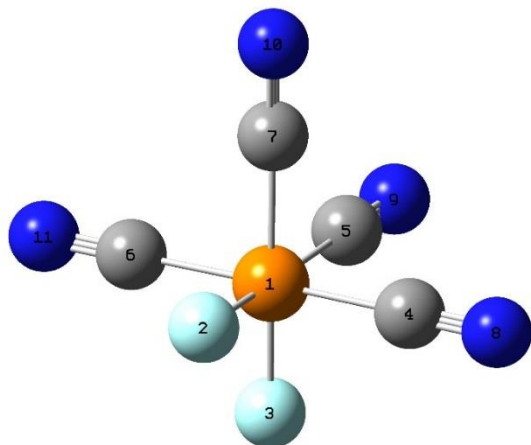


Tabelle 20. Natural Population des trans-PF₂(CN)₄⁻

Atom	Ziffer	Natural Charge in e
P	1	2.307
F	2	-0.595
F	3	-0.595
F	4	-0.595
F	5	-0.595
C	6	-0.075
C	7	-0.075
N	8	-0.389
N	9	-0.389

Abbildung 10. Berechnete Struktur des trans-PF₂(CN)₄⁻

Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

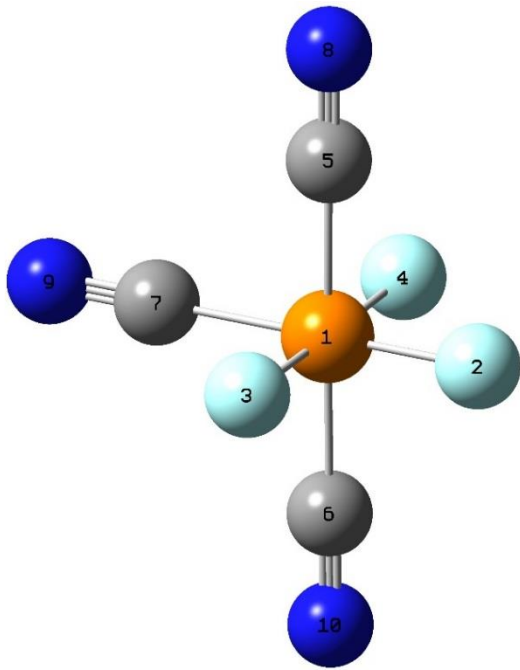


Tabelle 21. Natural Population des mer- $\text{PF}_3(\text{CN})_3^-$

Atom	Ziffer	Natural Charge in e
P	1	2.062
F	2	-0.586
F	3	-0.586
F	4	-0.586
C	5	-0.062
C	6	-0.062
C	7	-0.075
N	8	-0.373
N	9	-0.359
N	10	-0.373

Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

Abbildung 11. Berechnete Struktur des mer- $\text{PF}_3(\text{CN})_3^-$

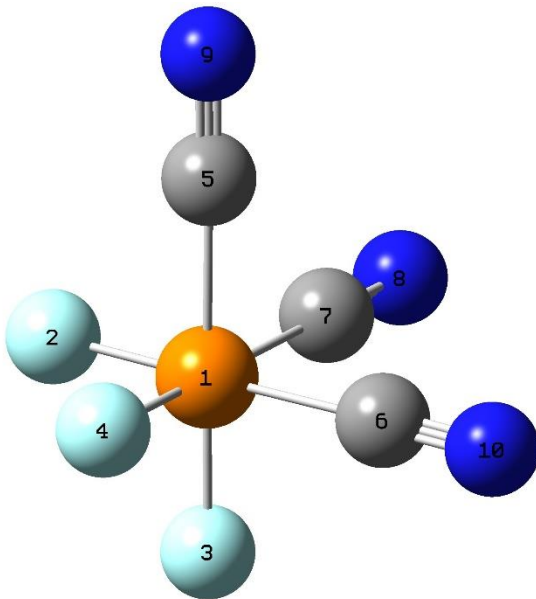


Tabelle 22. Natural Population des fac- $\text{PF}_3(\text{CN})_3^-$

Atom	Ziffer	Natural Charge in e
P	1	2.051
F	2	-0.586
F	3	-0.586
F	4	-0.586
C	5	-0.586
C	6	-0.071
C	7	-0.071
N	8	-0.360
N	9	-0.360
N	10	-0.360

Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

Abbildung 12. Berechnete Struktur des fac- $\text{PF}_3(\text{CN})_3^-$

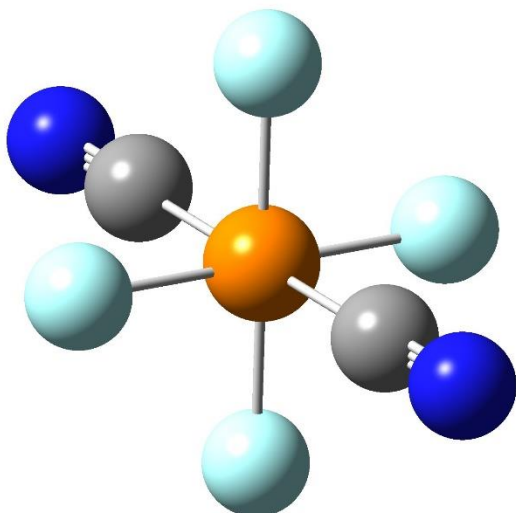


Tabelle 23. Natural Population des cis-PF₄(CN)₂⁻

Atom	Natural Charge in e
P	2.307
F	-0.597
C	-0.057
N	-0.403

Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

Abbildung 13. Berechnete Struktur des cis-PF₄(CN)₂⁻

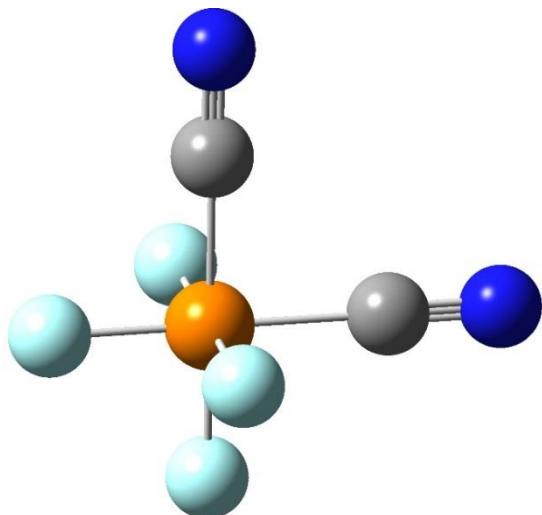


Tabelle 24. Natural Population des trans-PF₄(CN)₂⁻

Atom	Ziffer	Natural Charge in e
P	1	2.307
F	2	-0.595
F	3	-0.595
F	4	-0.595
F	5	-0.595
C	6	-0.075
C	7	-0.075
N	8	-0.389
N	9	-0.389

Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

Abbildung 14. Berechnete Struktur des trans-PF₄(CN)₂⁻

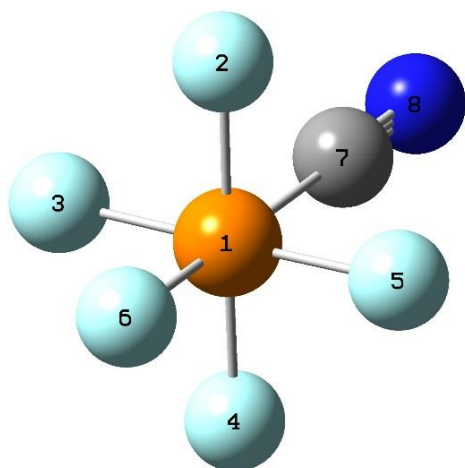


Tabelle 25. Natural Population des $\text{PF}_5(\text{CN})^-$

Atom	Ziffer	Natural Charge in e
P	1	2.530
F	2	-0.610
F	3	-0.610
F	4	-0.610
F	5	-0.610
F	6	-0.606
C	7	-0.075
N	8	-0.421

Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

Abbildung 15. Berechnete Struktur des $\text{PF}_5(\text{CN})^-$

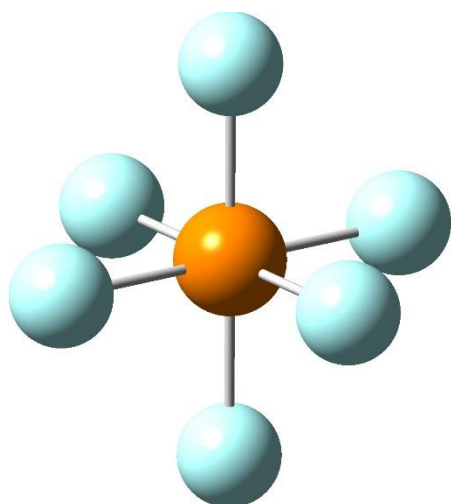


Tabelle 26. Natural Population des PF_6^-

Atom	Natural Charge in e
P	2.723
F	-0.621

Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

Abbildung 16. Berechnete Struktur des PF_6^-

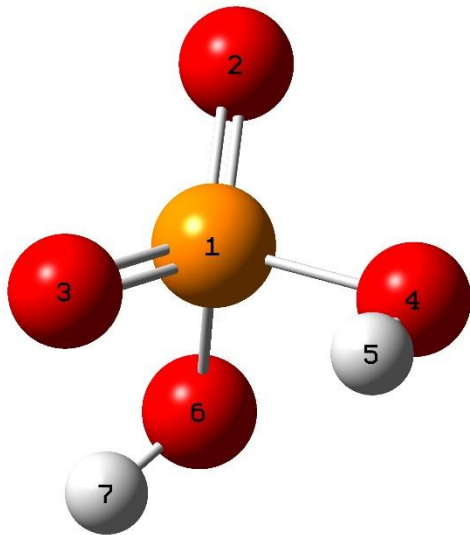


Tabelle 27. Natural Population des H_2PO_4^-

Atom	Ziffer	Natural Charge in e
P	1	2.214
O	2	-1.074
O	3	-1.089
O	4	-1.001
H	5	0.484
O	6	-1.038
H	7	0.504

Abbildung 17. Berechnete Struktur des H_2PO_4^- Farbcode: P orange, C grau, N blau, F türkis

Wie auch bei der Cyanierung der Bor-Spezies ist bei den Phosphor-Spezies zu erkennen, dass mit steigender Cyanierung die Ladung am Phosphor sinkt. Anders als bei den Bor Derivaten kommt es am Phosphor jedoch zu keinem Zeitpunkt zu einer negativen Formalladung. Es sind ebenfalls Unterschiede in der Ladungsverteilung bei verschiedenen Isomeren zu erkennen. So kommt es beim $\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4^-$ zu einer negativeren Ladung am Phosphor als beim trans -Isomer. Erklärt werden kann dies damit, dass es in der cis -Konfiguration zu einer Situation kommt, bei der die sehr elektronegativen Fluoratome gegeneinander wirken, wohingegen die Wirkungen im cis -Isomer orthogonal zueinander sind und sich die Fluoratome somit nicht beeinträchtigen. Wird die Stabilität gegen Lewis-Säuren betrachtet, so kann gesagt werden, dass das HCP stabiler gegenüber Lewis-Säuren ist als das TCB. Zum einen wie bereits aufgeführt, ist das Phosphorzentrum nicht negativ geladen, zum anderen sind die nach außen stehenden Stickstoff-Atome im HCP positiver geladen als diejenigen im TCB und stellen somit einen schlechteren Angriffspunkt für Lewis-Säuren dar. Es sei jedoch erwähnt, dass obwohl das HCP stabiler gegenüber Lewis-Säuren ist als das TCB, es nicht auszuschließen ist, dass eine starke Lewis-Säure wie GaCl_3 ein Cyanidion abstrahiert und es wie oben bemerkt eine Eliminierung von Dicyan einleitet. Um nun endgültig auszusagen, ob das HCP stabil gegenüber Lewis-Säuren ist, müsste ein Mechanismus für diese Reaktion postuliert werden und alle nötigen kinetischen Aspekte wie z.B. die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Diese Frage konnte im Laufe dieser Arbeit nicht beantwortet werden.

4 Kinetische Aspekte und der Mechanismus

Um die bereits gelungenen Synthesen des TCB zu verstehen und im besten Fall zu optimieren ist es zunächst notwendig, einen Mechanismus für die Reaktion aufzustellen. Eine Voraussetzung hierfür ist es die Übergangszustände der ablaufenden Einzelreaktionen zu berechnen, da diese die Informationen liefern, um die Aktivierungsbarriere zu bestimmen. Es wird im Folgenden davon ausgegangen, dass wie bereits oben geschildert alle Reaktionen S_N2 -artig ablaufen.

4.1 Die Adduktbildung

Da in der Vergangenheit bereits gezeigt wurde, dass die Verwendung der Lewis-Säure zu schnelleren Reaktionen führt, ist es auch sinnvoll, bei der Formulierung des Mechanismus davon auszugehen, dass während der Reaktion die Lewis-Säuren intermediär gebildet werden. Dies kann z.B. durch Dissoziation des TFB in BF_3 und F^- geschehen.

Es wurden zunächst alle möglichen Adduktbildungsreaktionen zwischen TMS-CN und den verschiedenen Lewis-Säuren betrachtet.

In den folgenden Abbildungen sind die jeweiligen PES-Scans aufgeführt, die Strukturen der Edukte und das Minimum aufgeführt. Edukt bedeutet hier, dass die Teilchen sich in „unendlicher“ Entfernung befinden. Auf der Y-Achse ist die relative Energie aufgeführt, wobei als Referenzwert das Energieminimum gewählt wurde. Auf der X-Achse ist der Abstand der Atome angegeben, welche sich beim PES-Scan genähert haben.

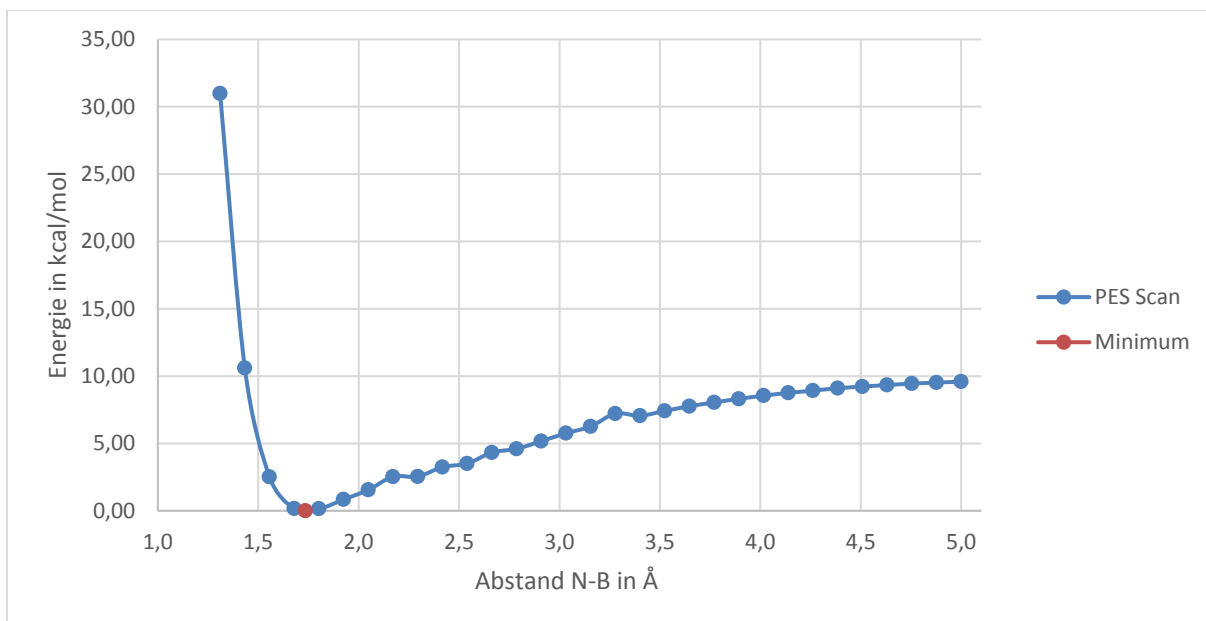


Abbildung 18. PES-Scan, TMS-CN + BF₃

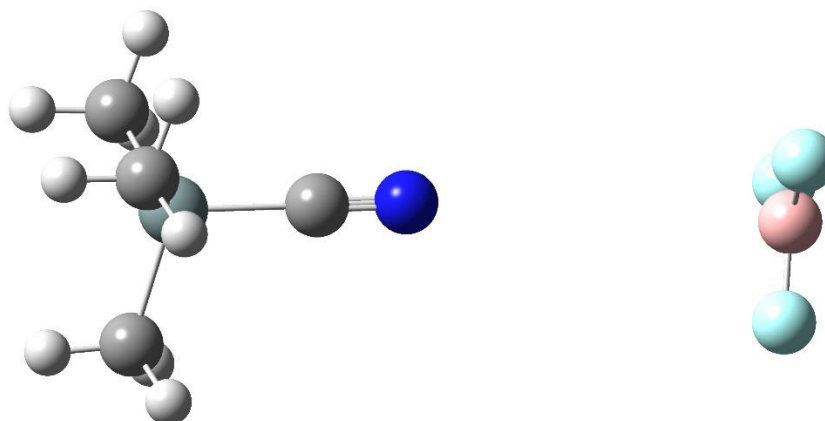


Abbildung 19. Struktur der Edukte, TMS-CN + BF₃

Farbcode: Si blau-grau, C grau, H weiß, B rosa, F türkis, N blau

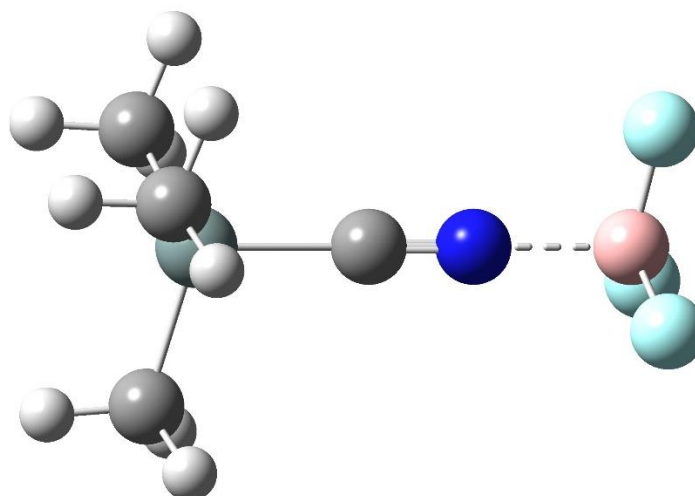


Abbildung 20. Struktur des Minimums, TMS-CN · BF₃

Farbcode: Si blau-grau, C grau, H weiß, B rosa, F türkis, N blau

Werden zunächst lediglich die Strukturen der Edukte und des Adduktes verglichen, so ist zum einen zu erkennen, dass die trigonal-planare Struktur des BF_3 wie erwartet in einen Tetraeder überführt wird. Zum anderen ist zu erkennen, dass bezogen auf die Si-C bzw. B-F Bindungen bei der Näherung der Teilchen die ekliptische Konformation in die *staggered* überführt wird.

Im PES-Scan sind zwei kleinere „Maxima“ zu erkennen. Für solche kleineren Schwankungen in einem PES-Scan gibt es viele Gründe. Eine Möglichkeit ist die Konformationsisomerisierung von der ekliptischen in die *staggered* Konformation. Eine andere Möglichkeit ist, dass es bei der Rechnung dazu kam, dass die betrachteten Teilchen nicht mehr ideale Linearität aufweisen, und somit das System eine leicht höhere Energie hat. In jedem Fall sind diese Schwankungen für den gesuchten Mechanismus nicht von Bedeutung und werden im Folgenden ignoriert. Von Interesse ist die Energiedifferenz zwischen Edukten und dem Minimum. Da das Minimum als Referenzwert dient, kann diese Energiedifferenz direkt abgelesen werden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass unter den gewählten Parametern bei der Reaktion von TMS-CN mit BF_3 zum Addukt ca. 9.6 kcal/mol an Energie gewonnen werden. Zur Darstellung der Bindung zwischen Stickstoff und Bor im Addukt wurde eine gestrichelte Linie gewählt. Der Grund hierfür ist diese Energiedifferenz. Zum einen ist es die Energie die gewonnen wird, wenn diese Teilchen sich nähern, zum anderen ist sie ein Maß für die Bindungsenergie. Eine Energie von 9.8 kcal/mol bzw. 41.0 kJ/mol liegt weit unter der einer kovalenten Bindung, wie sie z.B. zwischen den Kohlenstoffen und Wasserstoffen in den Methylgruppen vorliegt. Darüber hinaus ist der Bindungsabstand zwischen Stickstoff und Bor 1.74 Å und die Summe der Kovalenzradien 1.58 Å. Um also die klassische kovalente Bindung von dieser koordinativen Bindung zu unterscheiden, wurde die Bindung mit dieser gestrichelten Linie dargestellt. Unterstrichen wird diese Annahme mit dem Bindungsabstand.

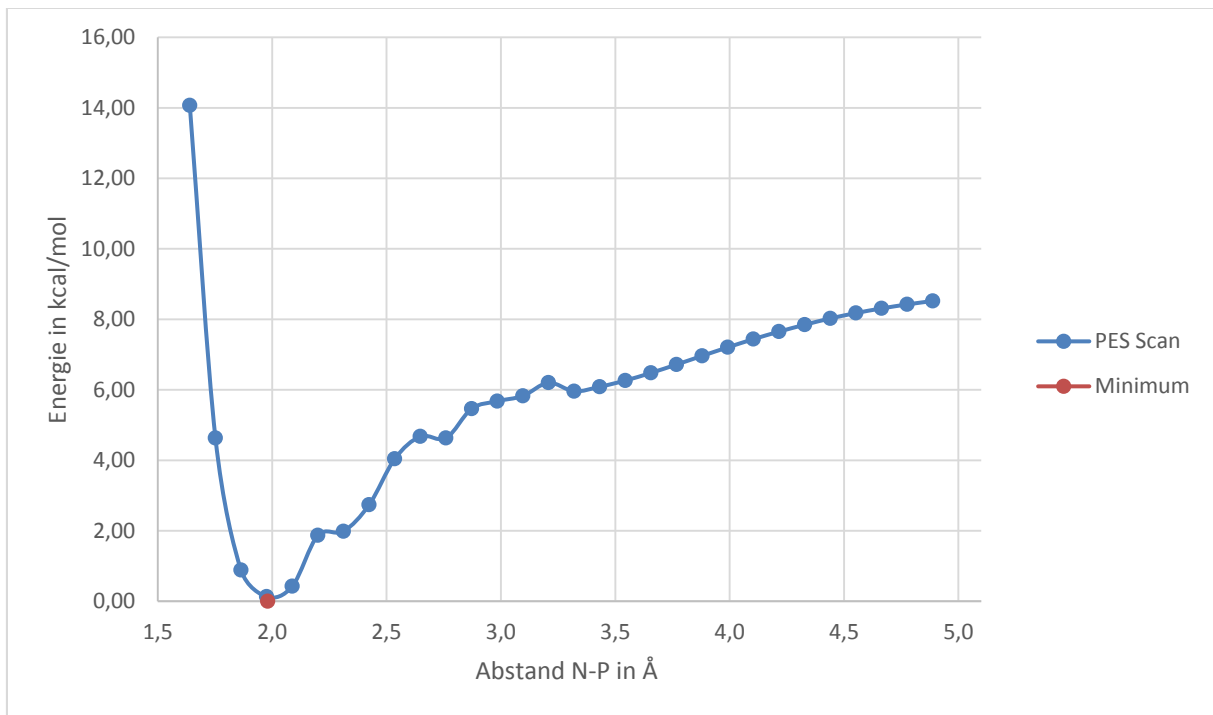


Abbildung 21. PES-Scan, TMS-CN + PF₅

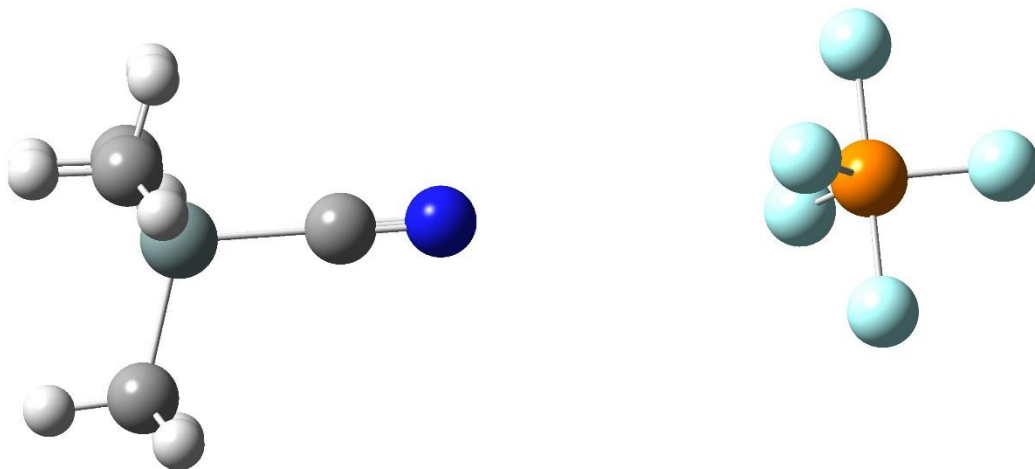


Abbildung 22. Struktur der Edukte, TMS-CN + PF₅

Farbcode: Si blau-grau, C grau, H weiß, P orange, F türkis, N blau

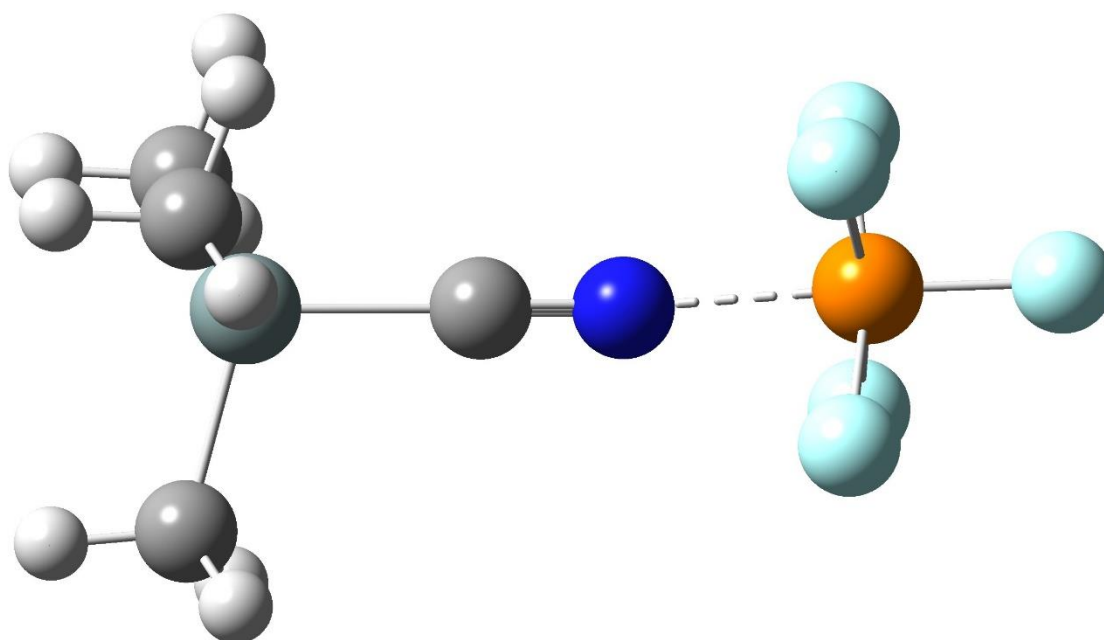


Abbildung 23. Struktur des Minimums, TMS-CN · PF₅

Farbcode: Si blau-grau, C grau, H weiß, P orange, F türkis, N blau

Auch bei dieser Adduktbildung ist zu erkennen, dass die trigonal-bipyramidale Struktur des PF₅ in eine quadratisch-pyramidale Struktur überführt wird. Der N-P Abstand beträgt 1.98 Å die Summe der Kovalenzradien 1.8 Å, deshalb kann auch hier von einem Lewis-Säure-Base Addukt anstatt von einer kovalenten Bindung ausgegangen werden.

Im PES-Scan von TMS-CN und PF₅ sind wiederum Schwankungen zu erkennen auf die wie bereits erwähnt nicht weiter eingegangen wird. Wird die Energiedifferenz zwischen Edukten und Minimum berechnet, so wird ein Wert von ca. 8.5 kcal/mol erhalten, welcher somit nur leicht unter dem Wert für das BF₃-Addukt liegt.

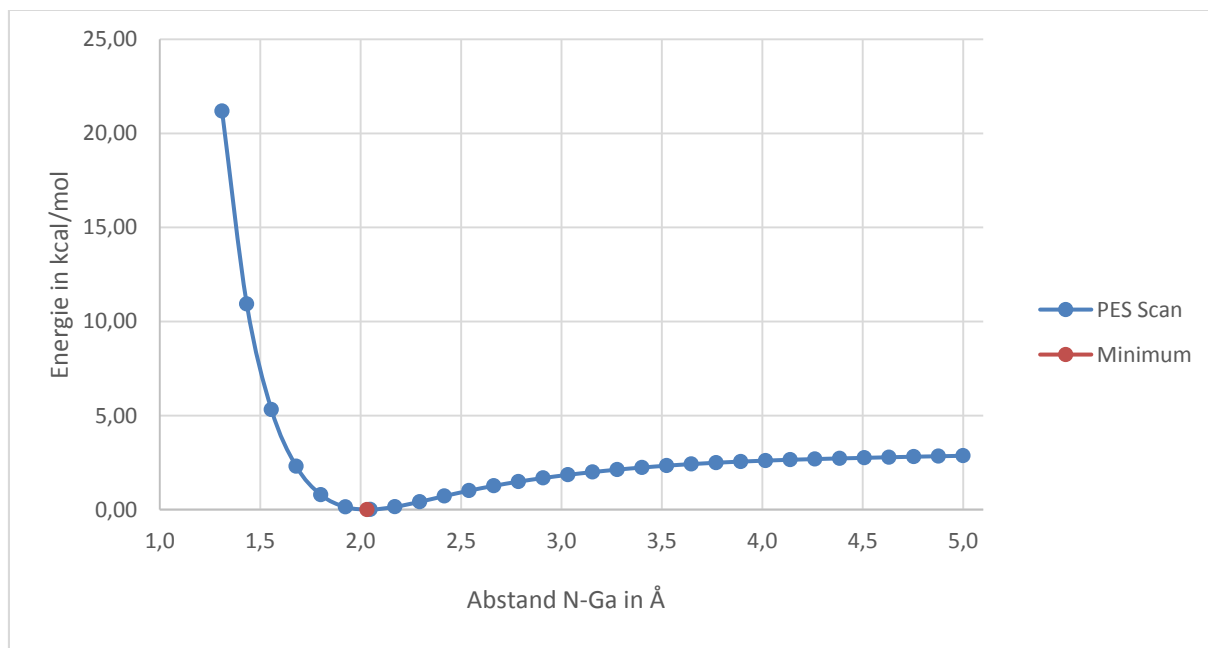


Abbildung 24. PES-Scan, TMS-CN + GaCl₃

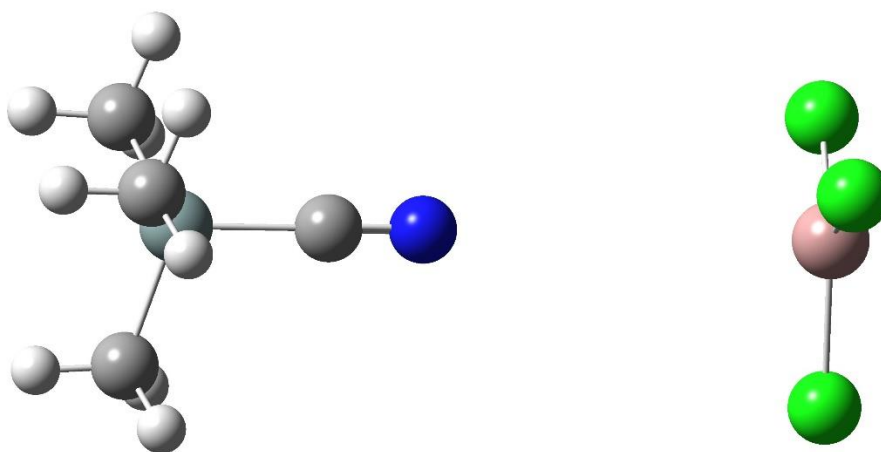


Abbildung 25. Struktur der Edukte, TMS-CN + GaCl₃

Farbcode: Si blau-grau, C grau, H weiß, Ga dunkelrosa, Cl grün, N blau

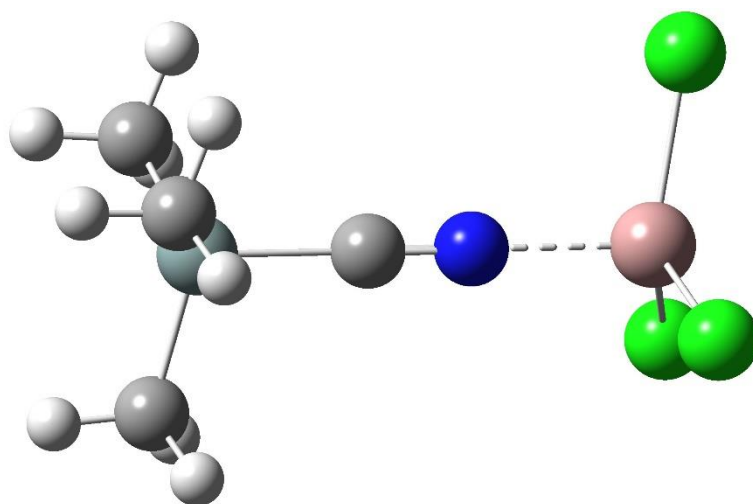


Abbildung 26. Struktur des Minimums, TMS-CN · GaCl₃

Farbcode: Si blau-grau, C grau, H weiß, Ga dunkelrosa, Cl grün, N blau

Wie auch bei der Adduktbildung mit dem BF₃ zeigt sich hier wie die trigonal-planare Struktur in die tetraedrische überführt wird. Der N-Ga Abstand beträgt 2.03 Å die Summe der Kovalenzradien 1.95 Å.

Bei dieser Adduktbildung werden ca. 2.9 kcal/mol frei. Im Vergleich zu den ersten beiden angeführten Adduktbildungen ist dieser Wert bei weitem kleiner. Werden die Kovalenzradien von Stickstoff mit denen des Bor, Phosphor und Gallium verglichen, so wird festgestellt, dass mit zunehmender Differenz der Radien der Energiegewinn abnimmt. Begründet werden kann dies mit der Größe der beteiligten Orbitale. Gleichgroße Orbitale können besser wechselwirken als Orbitale unterschiedlicher Größe. Da die Orbitalwechselwirkung letztendlich ein Maß für die Bindungsstärke ist, kann damit dieser Trend erklärt werden.

Tabelle 28. Vergleich der Kovalenzradien ^[5]

Element	Kovalenzradius in pm
Stickstoff	70
Bor	88
Phosphor	110
Gallium	125

4.2 Die Reaktion

Nachdem nun die Addukte gebildet wurden, kommt es im nächsten Schritt zur eigentlichen Reaktion. Ausgehend vom TMS-CN · BF₃-Addukt kann nun eine S_N2-artige Reaktion mit dem TFB diskutiert werden. Hierbei greift ein Fluoratom des TFB das Siliciumzentrum rückseitig nucleophil an.

Im PES Scan ist zu erkennen, dass eine Annäherung des TFB an das Addukt zu einer Energieabsenkung führt.

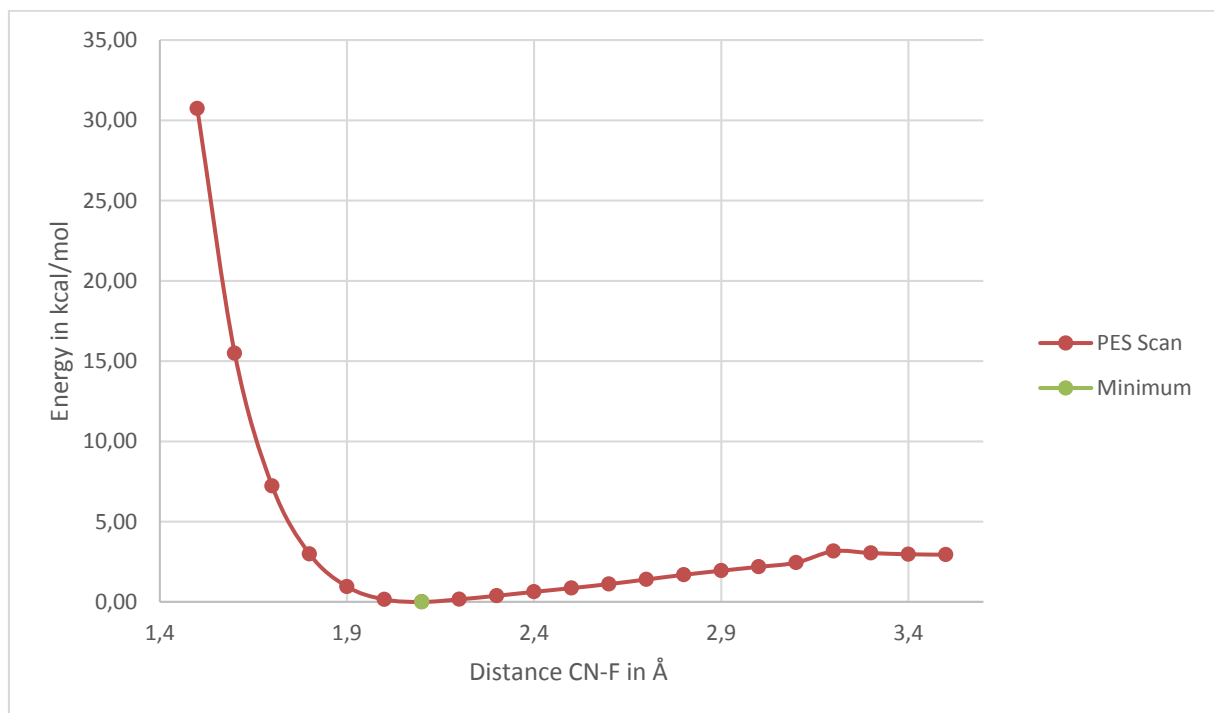


Abbildung 27. PES-Scan, TMS-CN · BF₃ + BF₄⁻

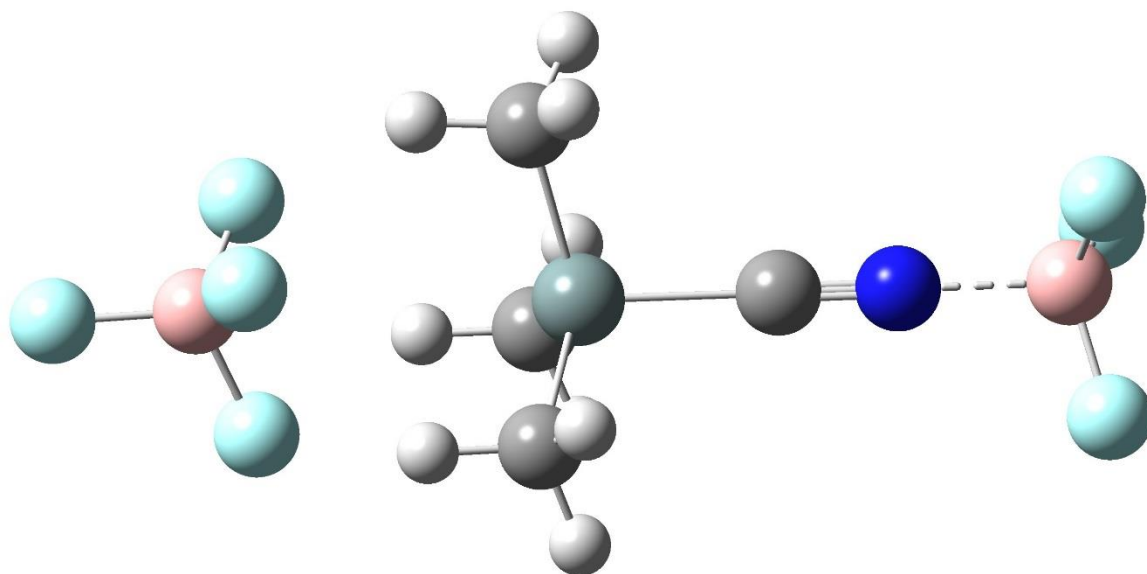


Abbildung 28. Struktur der Edukte, $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3 + \text{BF}_4^-$
 Farbcode: Si blau-grau, C grau, H weiß, B rosa, F türkis, N blau

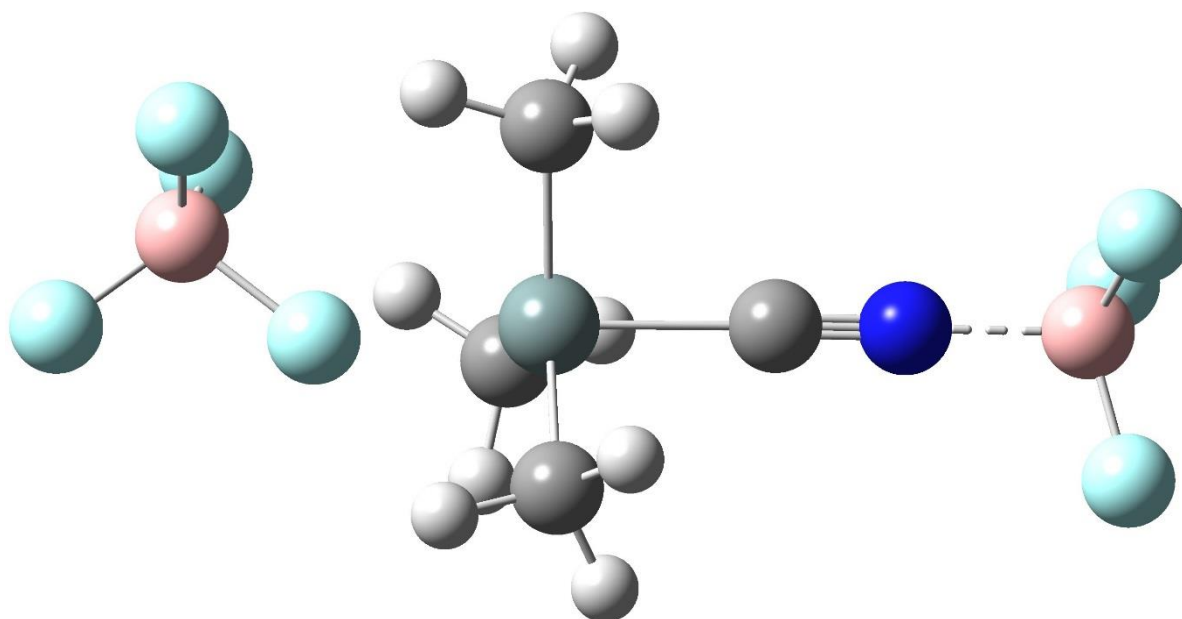


Abbildung 29. Struktur des Minimums, $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3 + \text{BF}_4^-$
 Farbcode: Si blau-grau, C grau, H weiß, B rosa, F türkis, N blau

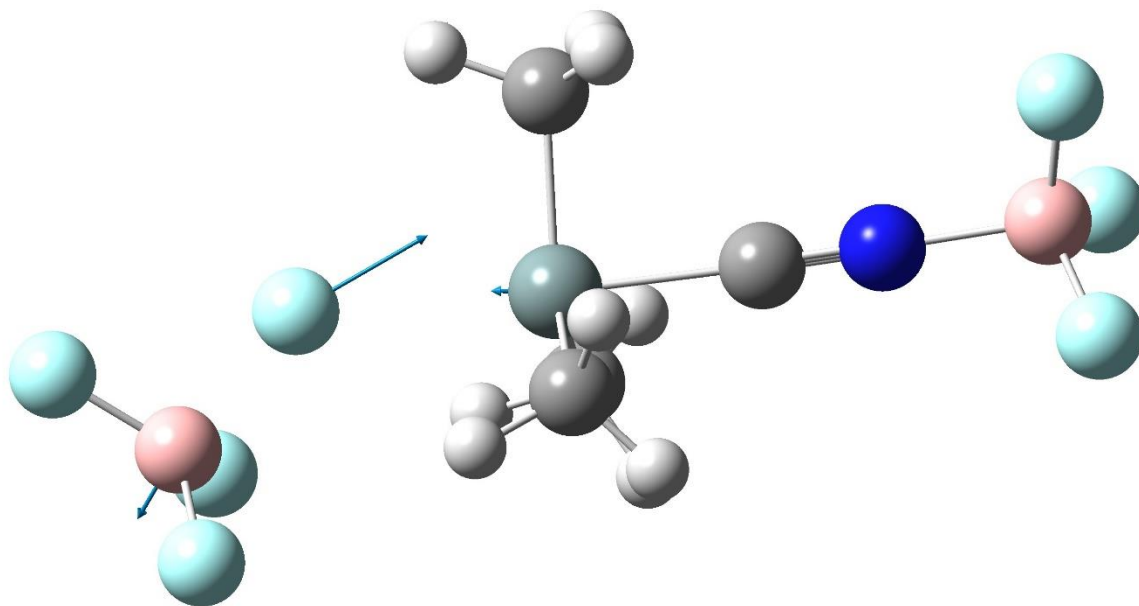


Abbildung 30. Struktur des Übergangszustandes, $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3 + \text{BF}_4^-$

Farbcode: Si blau-grau, C grau, H weiß, B rosa, F türkis, N blau

Es zeigt sich, dass bei Näherung der Teilchen die tetraedrische Struktur am Silicium in eine trigonal-pyramidale Struktur überführt wird. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass sich das BF_4^- -Teilchen aus der Linearität herausbewegt und sich somit zwei Fluoratome in der Si-C-N-B Ebene befinden, anstatt des Boratoms des TFB. Bei der Struktur des Übergangszustandes ist zu erkennen, dass dieselbe Fluoratome immer noch in dieser Ebene sind, jedoch ist das Boratom nun auf der anderen Seite dieser Ebene und bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den Methylgruppen aus. Die eingezeichneten Vektoren, die die Schwingung mit imaginärer Frequenz darstellen, zeigen, dass das BF_4^- formal in BF_3 und F^- zerfällt, wobei es gleichzeitig zu einer Annäherung zwischen F^- und dem Silicium im $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3$ kommt und der Si-CN Abstand vergrößert wird. Im Minimum beträgt der N-B Abstand 1.63 \AA im Übergangszustand 1.61 \AA . Auch hierdurch wird unterstrichen, dass der Übergangszustand das $\text{BF}_3(\text{NC})^-$ als Produkt liefert.

Wird nun die Energie des Minimums und des Übergangszustandes in Relation gesetzt, so wird eine Aktivierungsenergie von ca. 33.5 kcal/mol erhalten.

Es folgt eine Übersicht in der die relativen Energien der beteiligten Strukturen gegen den Reaktionspfad aufgetragen ist.

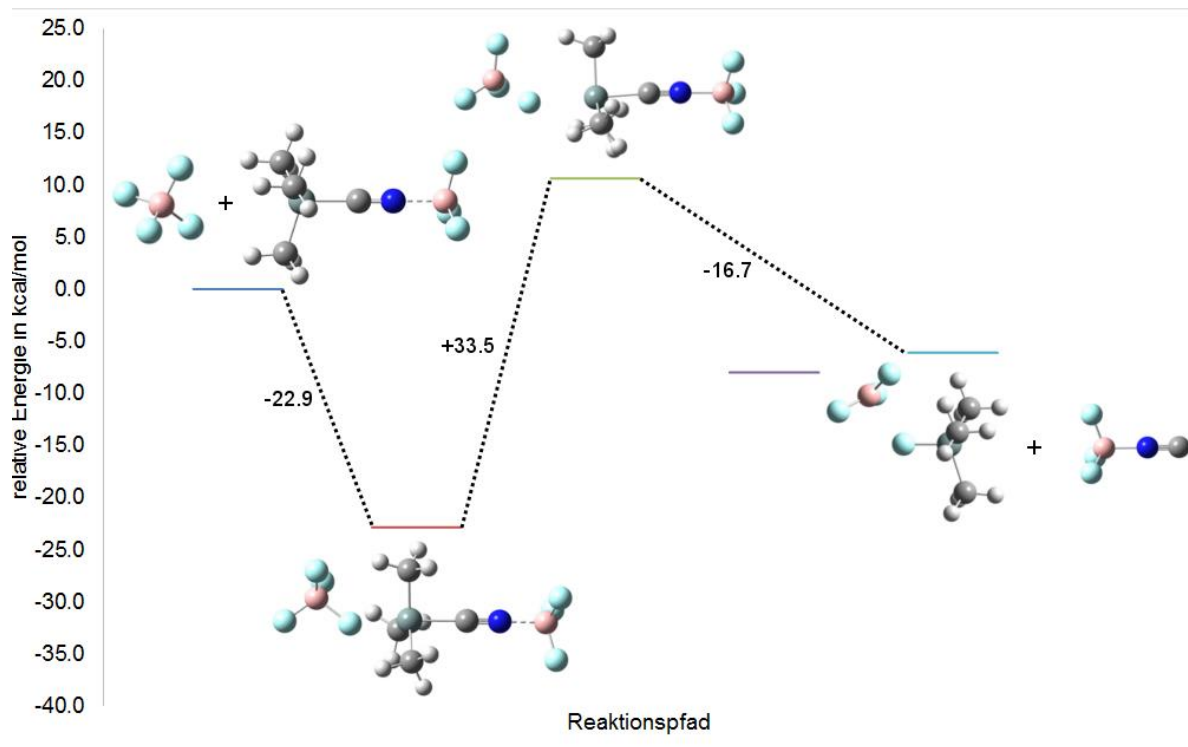


Abbildung 31. Reaktionskoordinate, $\text{BF}_4^- + \text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3$

Hierbei konnten die notwendigen Daten, die zum lilafarbenen Plateau gehören, im Rahmen dieser Arbeit nicht berechnet werden.

Um die Reaktion des TMS-CN mit TFB in Anwesenheit von GaCl_3 zu charakterisieren, ist zunächst herauszufinden, ob das Gallium(III)-chlorid als Lewis-Säure an das TMS-CN bindet oder aber ein Fluorid Ion vom TFB abstrahiert und somit als GaCl_3F^- in die Reaktion eingeht.

Hierfür wurde zunächst ein PES-Scan gemacht, bei dem sich TFB und GaCl_3 nähern, um herauszufinden, ob es dabei überhaupt zu einer Absenkung der Energie kommt und gleichzeitig ein Maß für die Bindungsstärke zu erhalten, sofern neue Bindungen gebildet werden.

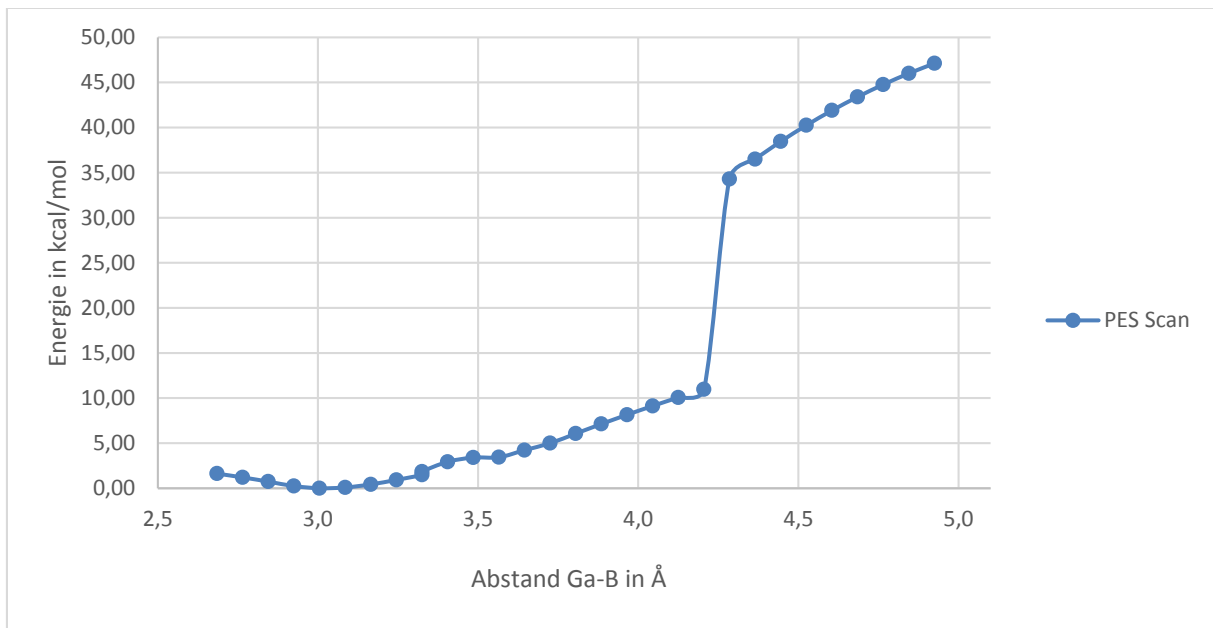


Abbildung 32. PES-Scan, $\text{GaCl}_3 + \text{BF}_4^-$

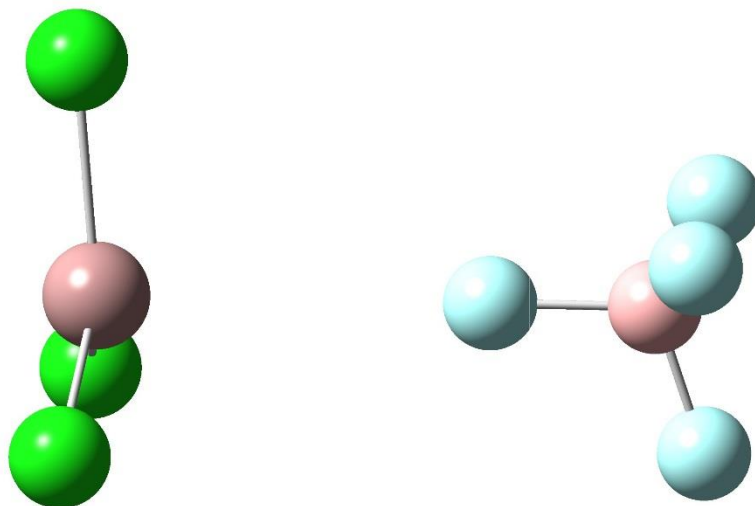


Abbildung 33. Struktur der Edukte, $\text{GaCl}_3 + \text{BF}_4^-$

Farbcode: Ga dunkelrosa, Cl grün, B rosa, F türkis

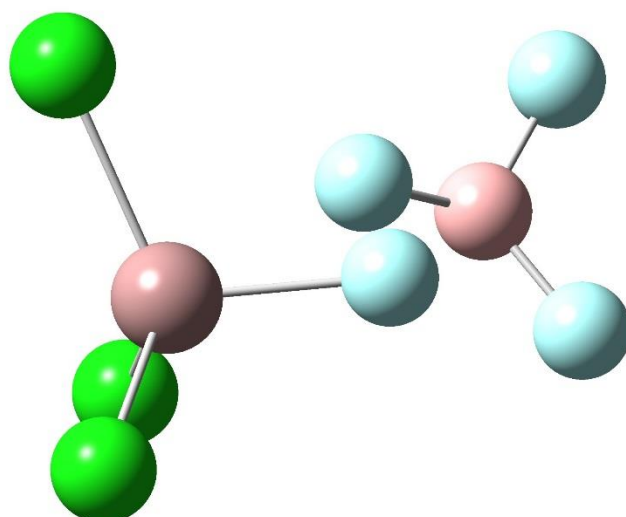


Abbildung 34. Struktur des Minimums, $\text{GaCl}_3\text{F}^- \cdot \text{BF}_3$

Farbcode: Ga dunkelrosa, Cl grün, B rosa, F türkis

Bereits bei der Struktur des Eduktes ist zu erkennen, dass es zu einer starken attraktiven Wechselwirkung zwischen dem GaCl_3 und BF_4^- kommt. Die Gallium Verbindung zeigt bereits bei diesem großen Abstand die Tendenz einen Tetraeder auszubilden. Bei einem Ga-B Abstand von ca. 4.20 \AA ist ein deutlicher Sprung im PES-Scan zu sehen. Die Näherung der beiden Teilchen scheint zu einem sehr großen Energiegewinn von ca. 36.2 kcal/mol zu führen. Verbunden mit diesem Sprung ist die Abgabe bzw. Aufnahme des Fluorid-Teilchens. Darüber hinaus ist ein Energiegewinn von ca. 11.0 kcal/mol zwischen $4,20 \text{ \AA}$ und dem Minimum zu erkennen. In diesem Bereich bewegt sich das an das Fluoratom koordinierte BF_3 in Richtung Galliumzentrum. Es ist naheliegend, dass dies vorrangig in elektrostatischer Anziehung begründet ist. Das Galliumatom ist positiv geladen, das Fluoratom im BF_3 negativ geladen.

Nun sind die erhaltenen Werte mit denen der Adduktbildung von GaCl_3 und TMS-CN zu vergleichen.

Tabelle 29. Vergleich der Reaktionsenergien

Reaktion	$\Delta_{\text{R}}G^\circ$ in kcal/mol
$\text{TMS-CN} + \text{GaCl}_3 \rightarrow \text{TMS-CN} \cdot \text{GaCl}_3$	-2.9
$\text{GaCl}_3 + \text{BF}_4^- \rightarrow \text{GaCl}_3\text{F}^- \cdot \text{BF}_3$	-47.2

Der fast 17 mal größere Energiegewinn in der Näherung von GaCl_3 und BF_4^- ist der Beweis, dass diese Reaktion im Vergleich zu der Reaktion von $\text{TMS-CN} + \text{GaCl}_3$ favorisiert ist. Die zu klärende Frage ist, inwiefern das BF_3 aus dem neu entstandenen Addukt durch TMS-CN freigesetzt werden kann, um das $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3$ -Addukt zu bilden. Dieser Frage konnte im Laufe dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen werden.

Es hat sich gezeigt, dass das Gallium(III)-chlorid die Reaktion nicht über das TMS-CN -Addukt katalysiert, sondern vielmehr die stärkere Lewis-Säure BF_3 freisetzt, damit diese das Addukt bilden kann.

Damit im Zusammenhang steht nun der folgende PES-Scan:

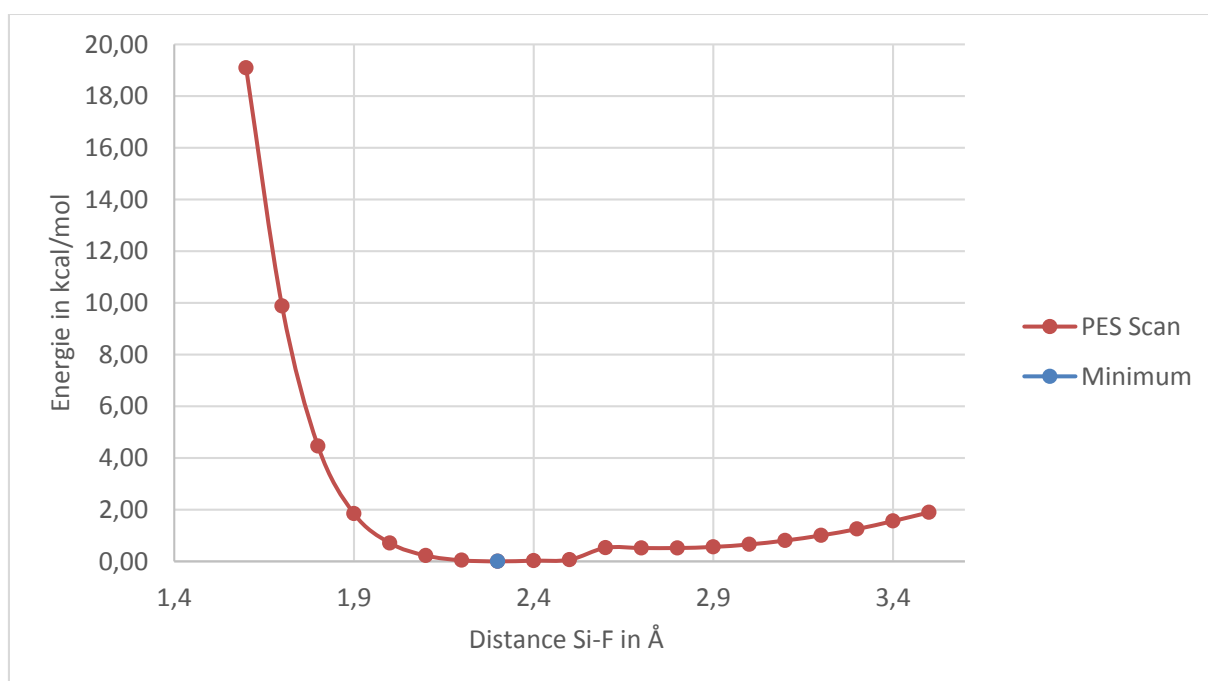


Abbildung 35. PES Scan, $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3 + \text{GaCl}_3\text{F}^-$

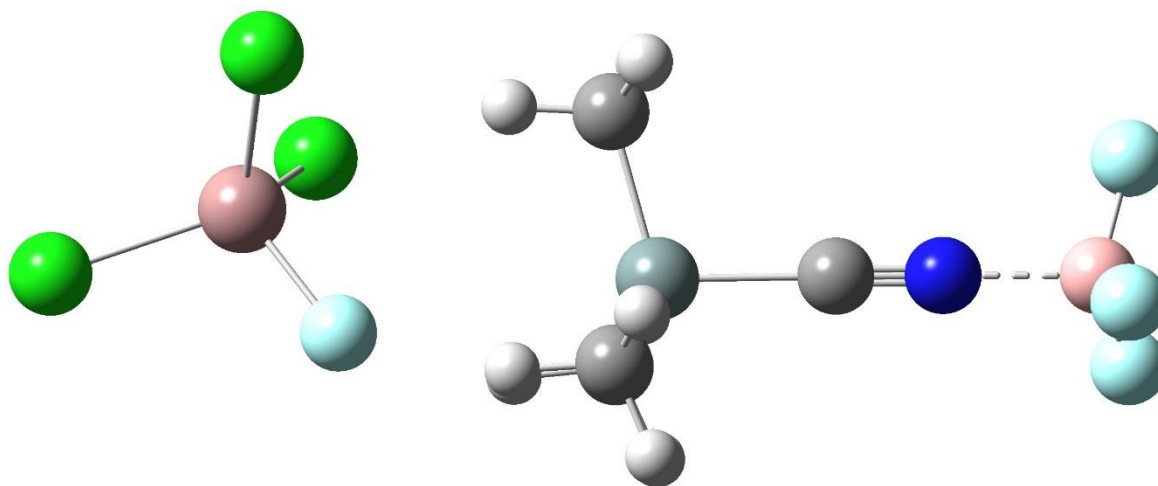


Abbildung 36. Struktur der Edukte, $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3 + \text{GaCl}_3\text{F}$

Farbcode: Ga dunkelrosa, Cl grün, B rosa, F türkis, Si blau-grau, N blau, C grau, H weiß

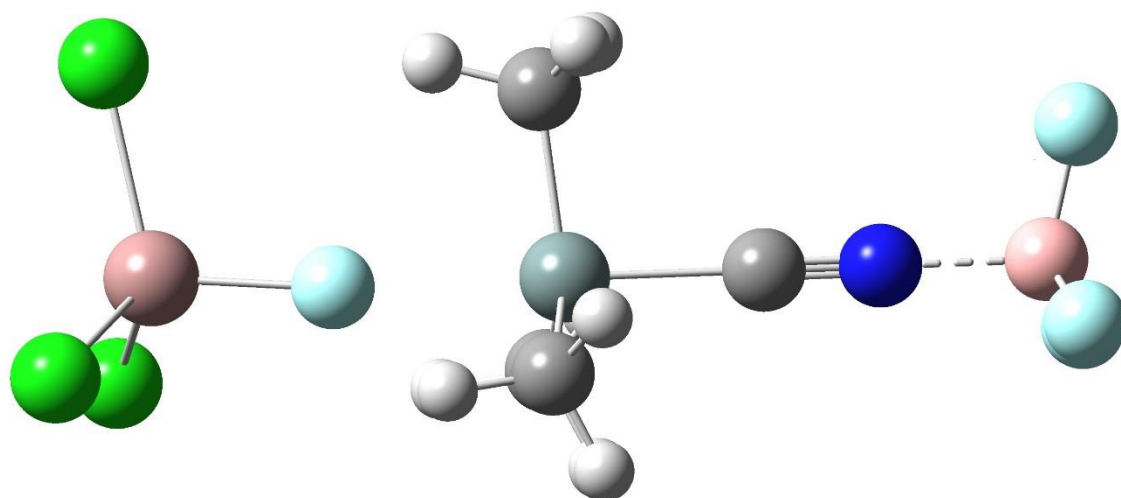


Abbildung 37. Struktur des Minimums, $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3 + \text{GaCl}_3\text{F}$

Farbcode: Ga dunkelrosa, Cl grün, B rosa, F türkis, Si blau-grau, N blau, C grau, H weiß

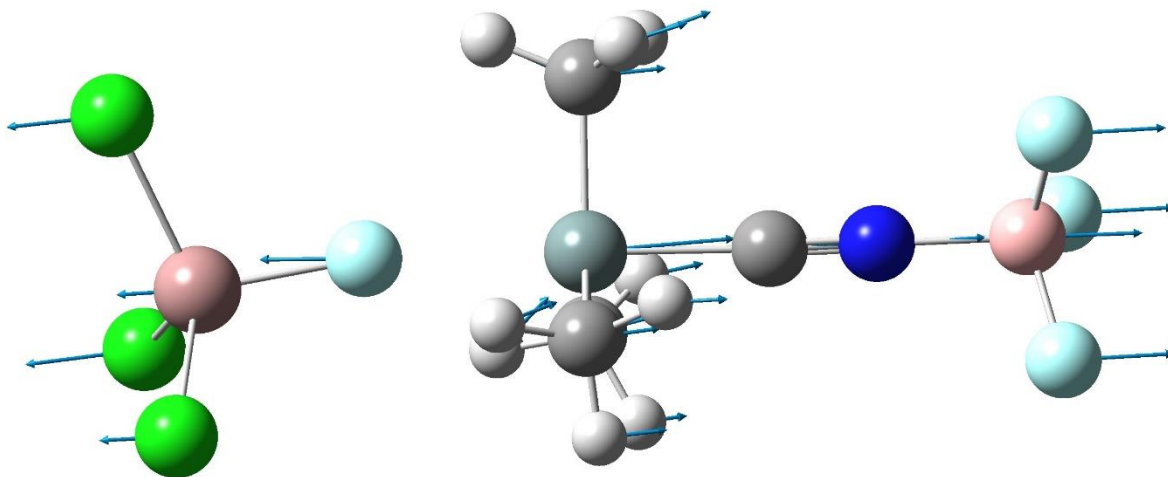


Abbildung 38. Struktur des Übergangszustand, $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3 + \text{GaCl}_3\text{F}^-$

Farbcode: Ga dunkelrosa, Cl grün, B rosa, F türkis, Si blau-grau, N blau, C grau, H weiß

Anders als bei der Näherung des TFB ist hier zu erkennen, dass sich das Gallium linear zur Si-C-N Bindung nähert. Dies ist darin begründet, dass sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Chloratomen und den Wasserstoffatomen der Methylgruppen ausbilden können. Dies führt ebenfalls dazu, dass die Ga-Cl Bindungen und die Si-C Bindungen nun ekliptisch stehen. Das liegt daran, dass bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Energiebetrag der frei wird größer ist, als jener bei der Konformationsisomerie. Der N-B Abstand im Minimum beträgt $1,65 \text{ \AA}$ und im Übergangszustand $1,61 \text{ \AA}$. Es zeigt sich auch hier, dass der Übergangszustand zu einer Bildung des $\text{BF}_3(\text{NC})^-$ führt.

Als Aktivierungsenergie konnte ein Wert von $27,2 \text{ kcal/mol}$ bestimmt werden und der Reaktionspfad somit komplett aufgeklärt werden.

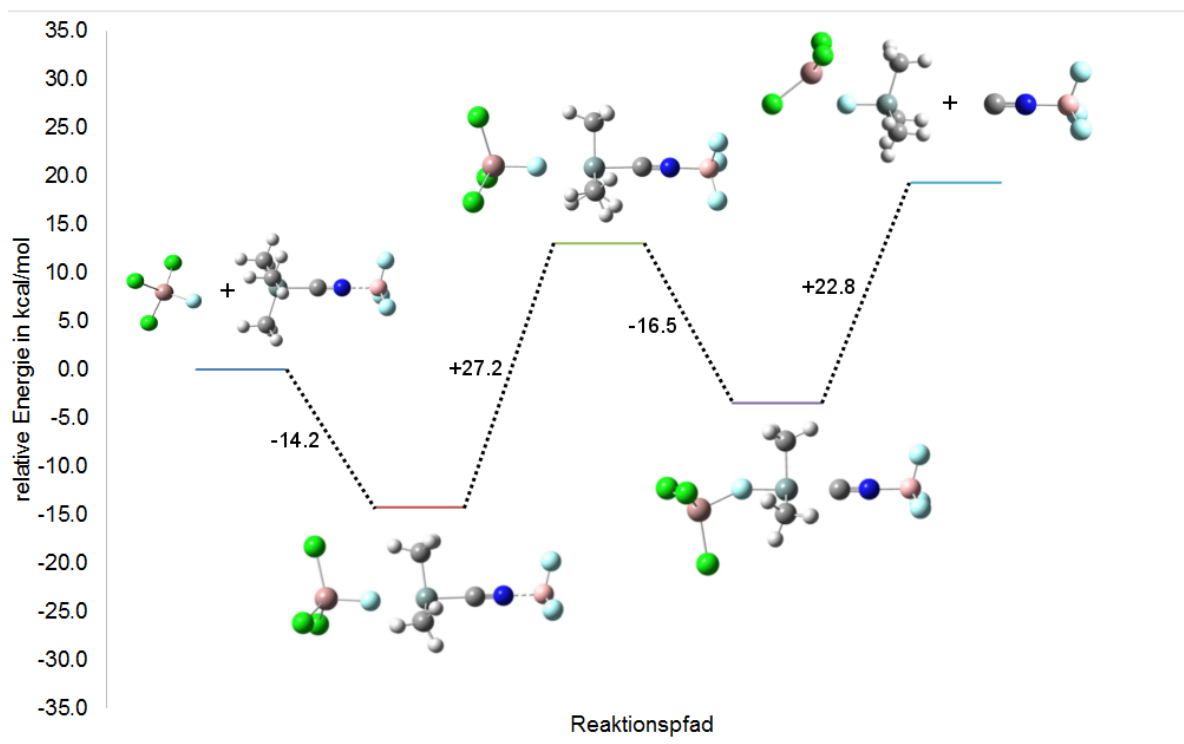


Abbildung 39. Reaktionskoordinate, TMS-CN + BF₃ + GaCl₃F⁻

Farbcode: Ga dunkelrosa, Cl grün, B rosa, F türkis, Si blau-grau, N blau, C grau, H weiß

Werden die beiden Aktivierungsenergie der aufgeführten Reaktionen verglichen, so kann eindeutig gesagt werden, dass der Einsatz von GaCl₃ zu einem Absenken der Aktivierungsenergie führt. Ebenfalls ist das Problem der dissoziativen Reaktionsführung bei der Bildung des freien BF₃ aus TFB durch den Einsatz des GaCl₃ gelöst.

Tabelle 30. Übersicht der GaCl₃ Katalyse

Reaktion	Aktivierungsenergie in kcal/mol
$\text{BF}_4^- \rightarrow \text{BF}_3 + \text{F}^-$	+112.0
$\text{GaCl}_3 + \text{BF}_4^- \rightarrow \text{BF}_3 + \text{GaCl}_3\text{F}^-$	-47.2
$\text{BF}_4^- + \text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3 \rightarrow \text{BF}_3 \cdot \text{TMS-F} + \text{BF}_3(\text{NC})^-$	+33.5
$\text{GaCl}_3\text{F}^- + \text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3 \rightarrow \text{GaCl}_3 \cdot \text{TMS-F} + \text{BF}_3(\text{NC})^-$	+27.2

Bei der dissoziativen Reaktion von TFB wurde kein Übergangszustand berechnet, also auch keine Aktivierungsenergie bestimmt, dennoch ist der Wert der freien Reaktionsenthalpie in dieser Tabelle als Aktivierungsenergie aufgelistet. Theoretisch sollte der Wert der Aktivierungsenergie noch über diesem Wert liegen. Es geht lediglich darum zu verdeutlichen,

welchen Einfluss das GaCl_3 auf die Freisetzung des BF_3 hat. Auch bei der Reaktion von GaCl_3 mit TFB wurde streng genommen nicht der Wert für die Aktivierungsenergie aufgelistet, auch hier wird dieser Wert über dem Wert der in Tabelle 30 steht liegen. In jedem Fall ist jedoch zu erkennen, dass die Reaktion an der das GaCl_3 beteiligt ist sehr viel günstiger ist als die dissoziative Freisetzung des BF_3 aus TFB.

4.3. Die Isomerisierung

Werden die bisher charakterisierten Reaktionen betrachtet, so ist festzustellen, dass es sich bei den Produkten stets um Isocyanide handelt. Es ist also herauszufinden, über welchen Mechanismus die Umwandlung des Isocyanids in das Cyanid erfolgt. Hierfür wurden zwei Theorien aufgestellt.

4.3.1 Isomerisierung am Bor

Unter „Isomerisierung am Bor“ wird nun verstanden, dass die B-N Bindung gebrochen wird (z.B. durch thermische Anregung) und die B-C Bindung daraufhin gebildet wird und umgekehrt. Ausgehend vom $\text{BF}_3(\text{NC})^-$ sei dies einmal explizit aufgeführt.

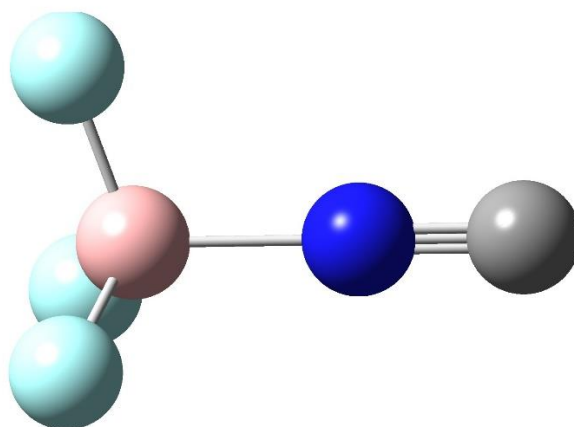


Abbildung 40. Struktur des $\text{BF}_3(\text{NC})^-$

Farbcode: B rosa, F türkis, N blau, C grau,

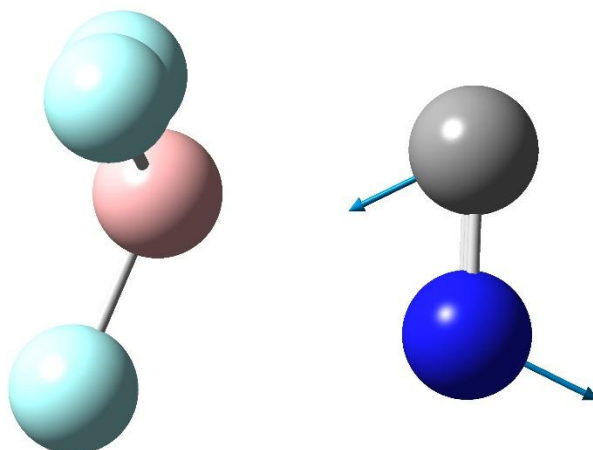


Abbildung 41. Struktur des Übergangszustandes, $\text{BF}_3(\text{NC})^-$, $\text{BF}_3(\text{CN})^-$
 Farbcode:., B rosa, F türkis, N blau, C grau,

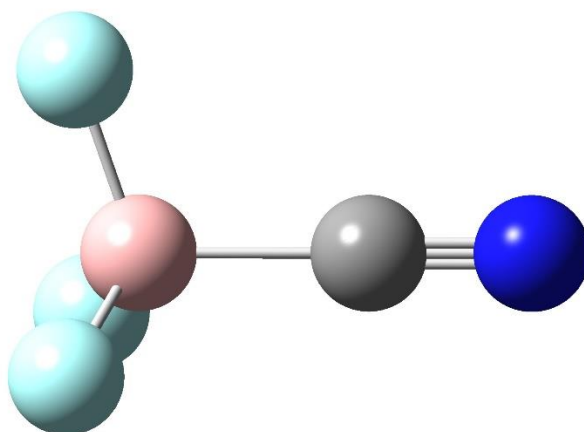


Abbildung 42. Struktur des $\text{BF}_3(\text{CN})^-$
 Farbcode:., B rosa, F türkis, N blau, C grau,

Für alle vier möglichen Isomerisierungen ist im Folgenden eine Tabelle mit den dazugehörigen $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ -Werten und Aktivierungsenergien aufgelistet.

Tabelle 31. Vergleich der Aktivierungsbarrieren

Reaktion	Aktivierungsenergie in kcal/mol	$\Delta_{\text{R}}G^\circ$ in kcal/mol
$\text{BF}_3(\text{NC})^- \rightleftharpoons \text{BF}_3(\text{CN})^-$	27.9	-8.1
$\text{BF}_2(\text{CN})(\text{NC})^- \rightleftharpoons \text{BF}_2(\text{CN})_2^-$	32.2	-5.2
$\text{BF}(\text{CN})_2(\text{NC})^- \rightleftharpoons \text{BF}(\text{CN})_3^-$	32.5	-7.4
$\text{B}(\text{CN})_3(\text{NC})^- \rightleftharpoons \text{B}(\text{CN})_4^-$	32.6	-9.0

Die Struktur der Übergangszustände ähneln alle der Struktur, die in Abbildung 40 dargestellt ist. Es ist zu erkennen, dass der Kohlenstoff in Richtung Bor schwingt, wobei sich der Stickstoff im gleichen Maße vom Bor entfernt. Da die Schwingung jedoch in beide Richtungen des angezeigten Pfeils stattfindet, kommt es ebenfalls zu einer Schwingung, bei der der Stickstoff in Richtung Bor Schwingt und sich der Kohlenstoff entfernt. Somit können ausgehend von diesem Übergangszustand einwandfrei das Cyanid bzw. Isocyanid als Produkte identifiziert werden. Formal kann diese Struktur auch als koordinative Bindung zwischen den π -Elektronen der Dreifachbindung im Cyanid Ion und der Lewis-Säure BF_3 betrachtet werden.

Bei diesem Mechanismus ist zum einen zu erkennen, dass mit steigendem Cyanierungsgrad die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung steigt, zum anderen, dass der Energiegewinn der Reaktion keinem Trend folgt, jedoch alle betrachteten Isomerisierungen exergonisch verlaufen.

4.3.2 Isomerisierung am Gallium

Da mit steigendem Cyanierungsgrad die Lewis-Acidität des Bors herabgesetzt wird, wurde auch eine Isomerisierung am Gallium betrachtet. Der Grund hierfür ist, dass mit zunehmendem Umsatz die Konzentration an BF_3 sinkt und somit die schwächeren Lewis-Säuren $\text{BF}_2(\text{CN})$, $\text{BF}(\text{CN})$ und $\text{B}(\text{CN})_3$ gebildet werden.

Tabelle 32. Ergebnis der Isomerisierung am Gallium

Reaktion	Aktivierungsenergie in kcal/mol	$\Delta_{\text{R}}G^\circ$ in kcal/mol
$\text{GaCl}_3(\text{NC})^- \rightleftharpoons \text{GaCl}_3(\text{CN})^-$	15.8	-7.2

Es ist zu erkennen, dass der Energiegewinn in der gleichen Größenordnung liegt wie die zuvor betrachtete Isomerisierung am Bor. Darüber hinaus ist die Aktivierungsenergie ungefähr halb so groß wie bei der Bor-Isomerisierung. Der Grund für die tiefer liegende Aktivierungsbarriere ist wie oben bereits beschrieben die schwächere Ga-N bzw. Ga-C Bindung, die durch die unterschiedlich großen Orbitale begründet wird.

4.3.3 Stoßisomerisierung

Unter Stoßisomerisierung wird hier verstanden, dass zwei Borspezies miteinander reagieren, wobei das Isocyanid der einen Borspezies als Cyanid auf die andere übertragen wird.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte diese Reaktion nicht weiter untersucht werden. Jedoch sei als mögliches Edukt, um einen PES-Scan zu berechnen, die in Abbildung 42 dargestellte Struktur genannt. Ausgehend von dieser Struktur könnten sich das Kohlenstoffatom und das Boratom nähern. In jedem Fall erklärt diese Isomerisierung, auf welche Art und Weise das freie Produkt TMS-F gebildet wird und stellt eine alternative Isomerisierungsreaktion vom Isocyanid zum Cyanid dar.

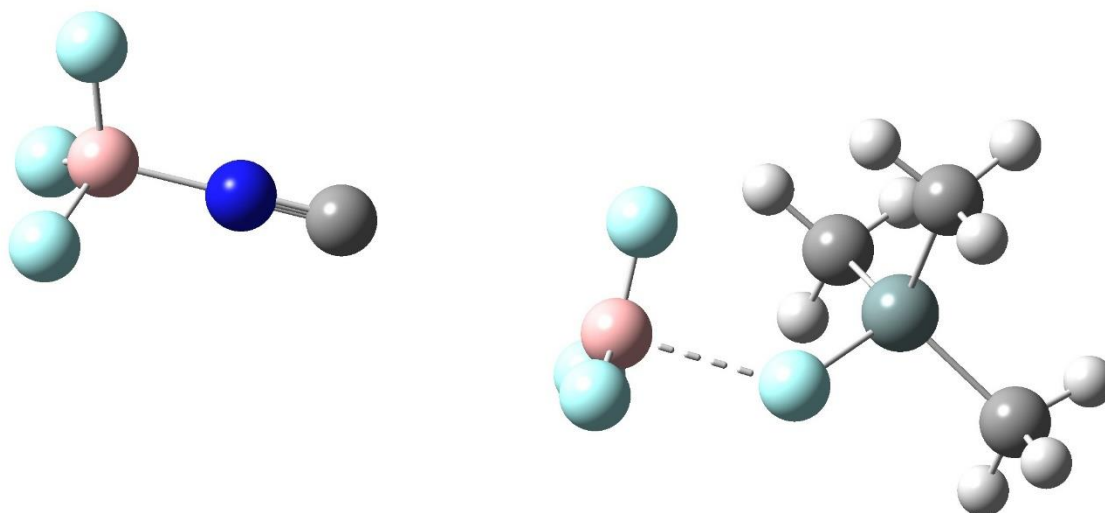


Abbildung 43. Mögliches Edukt der Stoßisomerisierung

Farbcode: B rosa, F türkis, N blau, C grau, H weiß, Si blau-grau

4.4 Regeneration des TMS-CN · BF₃-Adduktes

Neben der bereits diskutierten Regeneration der freien Lewis-Säure durch Stoßisomerisierung wurde auch eine Reaktion betrachtet, bei dem direkt das Lewis-Säure-Base Addukt TMS-CN · BF₃ regeneriert wird.

Wie auch bei der geschilderten Stoßisomerisierung kommt es zu einer Näherung an das TMS-F · BF₃-Addukt, in diesem Fall jedoch wird TMS-CN an das Addukt genähert.

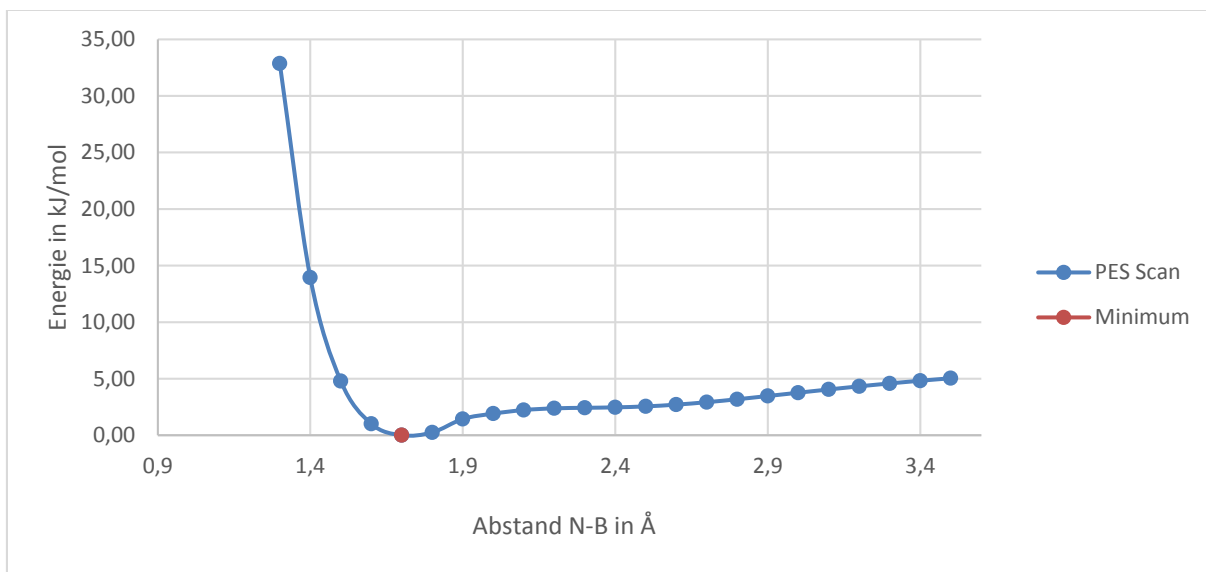


Abbildung 44. PES Scan, TMS-F · BF₃ + TMS-CN

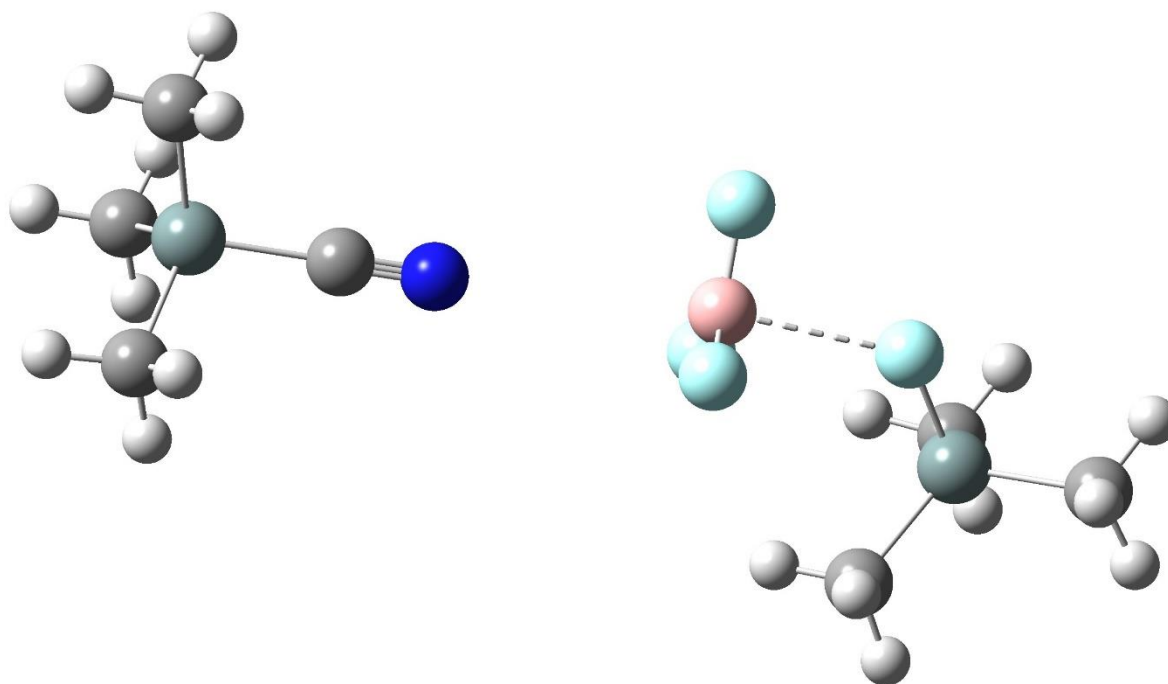


Abbildung 45. Edukt, TMS-F · BF₃ + TMS-CN

Farbcode:, B rosa, F türkis, N blau, C grau, H weiß, Si blau-grau

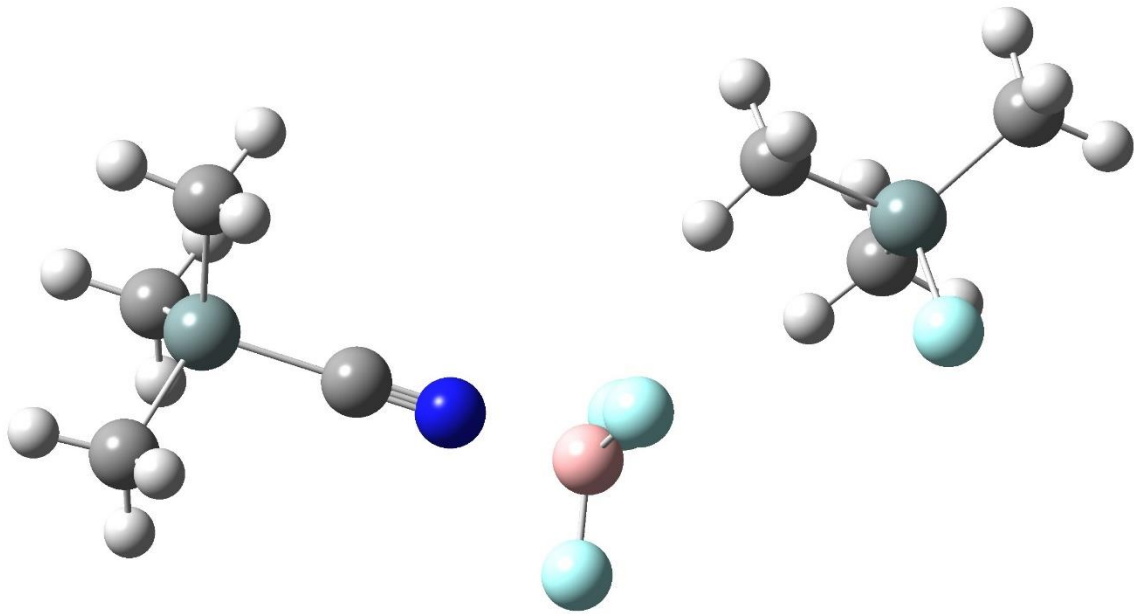


Abbildung 46. Minimum, TMS-CN · BF₃ + TMS-F

Farbcode:, B rosa, F türkis, N blau, C grau, H weiß, Si blau-grau

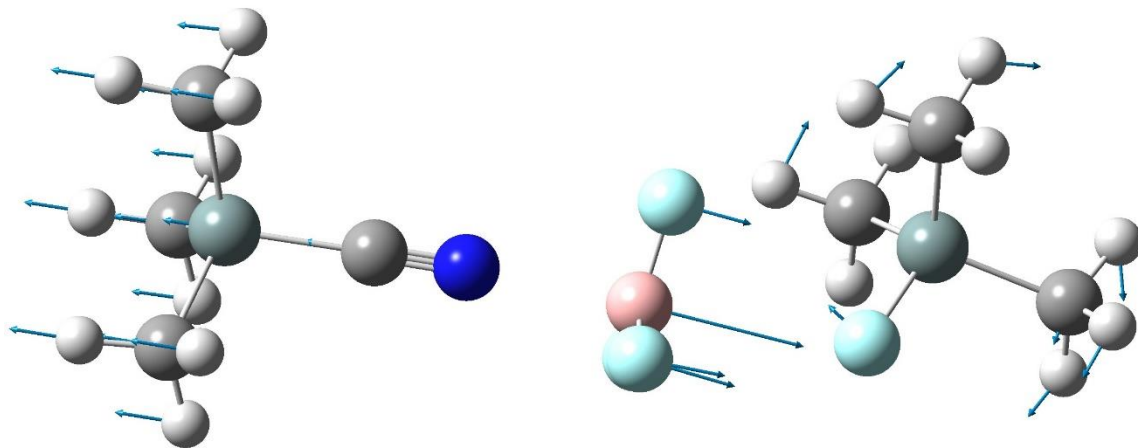


Abbildung 47. Übergangszustand der Adduktregenerierung

Farbcode:, B rosa, F türkis, N blau, C grau, H weiß, Si blau-grau

Es ist festzustellen, dass eine Näherung des TMS-CN an das Addukt einen Energiegewinn von ca. 5.0 kcal/mol liefert. Wie auch bei dem Übergangszustand bei der Isomerisierung am Bor sind hier die Produkte ausgehend vom Übergangszustand schnell zu identifizieren. Zum einen kann den dargestellten Pfeilen gefolgt werden, wobei TMS-CN und TMS-F · BF₃ als Produkt

genannt werden können. Wird den Pfeilen in entgegengesetzter Richtung gefolgt, so sind das $\text{TMS-CN} \cdot \text{BF}_3$ und das TMS-F als Produkt zu erkennen.

Als Aktivierungsbarriere wurde ein Wert von 2.2 kcal/mol berechnet. Diese Aktivierungsenergie ist äußerst gering und es kann davon ausgegangen werden, dass diese Reaktion unter Standardbedingungen immer ablaufen wird.

5 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war es den mechanistischen Ablauf der Reaktion von TMS-CN mit TFB und HFP zu untersuchen, wobei bei der Reaktion mit dem TFB auch der Einfluss der Lewis-Säure Gallium(III)-chlorid zu untersuchen war. Zuerst konnte gezeigt werden, dass bei den Reaktionen ohne GaCl_3 das TMS-CN ein besseres Cyanierungsreagenz darstellt, als das Cyanidion. Ebenso konnte gezeigt werden, dass bei Eliminierungsreaktionen die Freisetzung von Cyanidionen günstiger ist, als die der Fluoridionen. Bei den betrachteten Phosphorcyaniden wurde die Aussage des VSEPR-Modells, dass elektropositivere Liganden mehr Raum für sich beanspruchen, bestätigt. Es hat sich jedoch auch schnell gezeigt, dass bei der Bildung des gesuchten HCP die Eliminierung von Dicyan ein großes Problem darstellen kann. Begründet ist dies u.a. in den Ergebnissen der NBO-Rechnungen, die die Annahme zulassen, dass sowohl HCP als auch TCB labil gegenüber Lewis-Säuren sind, wobei das HCP wahrscheinlich etwas stabiler als das TCB ist. Der genaue Mechanismus bei der Reaktion mit dem HFP und TMS-CN konnte nicht geklärt werden. Bezüglich der Reaktion von TMS-CN mit TFB konnte gezeigt werden, dass alle ablaufenden Substitutionsreaktionen $\text{S}_{\text{N}}2$ -artig ablaufen. Hierbei stellte sich heraus, dass im ersten Schritt stets die freie Lewis-Säure gebildet wird, woraufhin das Addukt mit TMS-CN gebildet wird. Hier ist das Addukt mit GaCl_3 das labilste und das mit BF_3 das stabilste. Es wurde herausgefunden, dass GaCl_3 die Freisetzung der Lewis-Säure stark begünstigt und somit die Aktivierungsenergie des ersten Reaktionsschrittes drastisch herabsetzt. Nachdem das Addukt gebildet wurde, findet die Reaktion mit dem BF_4^- bzw. dem zuvor gebildeten GaCl_3F^- statt. Auch hier stellte sich heraus, dass die Reaktion mit der Gallium-Spezies eine weitaus geringere Aktivierungsenergie erfordert. Im nächsten Schritt wurden verschiedene Isomerisierungsreaktion vom Isocyanid zum Cyanid vorgeschlagen, wobei sich herausgestellt hat, dass die Isomerisierung über eine Reaktion vom Isocyanid mit dem $\text{TMS-F} \cdot \text{BF}_3$ am wahrscheinlichsten ist. Zuletzt konnte gezeigt werden, dass es bei einer Reaktion des

TMS-F · BF₃ mit TMS-CN zu einer Freisetzung des TMS-F und der Regeneration des TMS-CN · BF₃ kommt.

6 Ausblick

Um den gesamten Reaktionsmechanismus der Reaktion von TMS-CN mit TFB aufzustellen, ist es notwendig, weitere PES-Scans und Berechnungen zu Übergangszuständen durchzuführen. Es sollten weitere Kombinationen aus TMS-CN und Lewis-Säure berechnet werden, wie z.B. TMS-CN · BF(CN)₂, da die anderen, bisher nicht betrachteten Addukte u.a. zu höheren Aktivierungsbarrieren führen könnten. Ebenso sollte nicht davon ausgegangen werden, dass der erhaltene Mechanismus auch bei der Reaktion von HFP mit TMS-CN Anwendung findet und somit sollte dieser separat berechnet werden. Besonderer Fokus sollte auf den Mechanismus der Eliminierung von Dicyan gelegt werden, damit diese gegebenenfalls vermieden werden kann. Zuletzt sollten alle aufgeführten Übergangszustände einer weiteren Kontrolle unterzogen werden, um diese eindeutig als Übergangszustand der betrachteten Reaktion zu verifizieren. Es könnte z.B. ein IRC-Scan durchgeführt werden, bei dem die Entstehung des Eduktes und Produktes ausgehend von dem jeweiligen Übergangszustand eindeutig ersichtlich ist. Zuletzt ist es wichtig, Solvatationseffekte zu betrachten, da diese andere Reaktionspfade eröffnen könnten.

7 Anhang

7.1 Arbeitstechnik

7.1.1 Verwendete Programme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die aktuellen Versionen der Computerprogramme Gaussian09 und Gaussview5 verwendet. Beide Programme bieten eine Oberfläche, auf der es möglich ist, quantenmechanische Berechnungen schnell und effizient durchzuführen. Verwendet wurde das PBE1PBE Funktional, welches in der Literatur auch als PBE0 bekannt ist. Als Basissatz wurde der Pople-Basissatz 6-31g(d) gewählt. Die Wahl des Funktionals ist vor allem darin begründet, dass dieses breite Anwendung in der Forschung findet und somit konsistente Daten erhoben werden können. Bei der Wahl des Basissatzes stand das Argument der Rechenzeit an vorderster Stelle, wobei der 6-31g(d) Basissatz kurze Rechenzeiten liefert und gleichzeitig alle Elemente deren Valenzelektronen sich im p-Orbital bzw. s-Orbital befinden hinreichend genau beschreibt.

7.1.2 Vorgehensweise

Es wurden zunächst alle notwendigen thermodynamischen Daten erhoben. Hierfür wurden alle möglicherweise ablaufenden Reaktionen notiert, die zu den Produkten und Edukten gehören. G_{298} -Werte berechnet, und mit Hilfe des Satz von Hess die Standardreaktionsenthalpie für die betrachteten Reaktionen berechnet. G_{298} sind hierbei die absoluten Werte der freien Gibbs-Energie der Teilchen. Um die Reaktionen zu charakterisieren wurde zunächst ein *potential energy surface scan* bzw. PES-Scan durchgeführt. Bei diesem Scan wurden sich zwei Atome nähern lassen, wobei für jeden betrachteten Abstand zwischen den Atomen die Energie des Systems berechnet wird. Mithilfe dessen können Aussagen darüber getroffen werden, ob eine Näherung von Teilchen zu einem Energiegewinn führt oder aber eine Barriere überwunden werden muss (z.B. aufgrund von Wasserstoffbrücken). Um die Aktivierungsenergie zu berechnen, ist es notwendig einen Übergangszustand zu finden. Ein Übergangszustand verbindet zwei Minima und ist folglich ein Maximum bzw. in der Potenzialhyperfläche ein Sattelpunkt. Charakteristisch für einen Übergangszustand ist genau eine imaginäre bzw. negative Frequenz, welche durch eine Frequenzanalyse zugänglich ist. Wird die Energie von Edukt, Produkt und Übergangszustand verglichen, so sind Daten wie Aktivierungsenergie und

freie Reaktionsenthalpie zugänglich. Da ein Übergangszustand zwei Minima verbindet, ist es notwendig für diesen Vergleich die optimierten Strukturen, und nicht jene aus dem PES-Scan, der Edukte und Produkte zu verwenden. Diese wurden in dieser Arbeit Graphisch dargestellt und als „Minimum“ bezeichnet. Um Aussagen über Reaktivität und Stabilität der auftretenden Spezies zu erhalten, wurden darüber hinaus sog. NBO's berechnet. Bei dieser Methode wird die Elektronendichte und damit verbunden die Ladung an den jeweiligen Atomen und in den Bindungen zwischen den Atomen berechnet^[7].

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Absolutwerte der freien Gibbs Energie aller betrachteten Spezies.....	4-5
Tabelle 2:	Sukzessive Substitution von TFB mit TMS-CN.....	5
Tabelle 3:	Sukzessive Substitution von TFB mit CN ⁻	5-6
Tabelle 4:	Zersetzungsreaktionen bei der Umsetzung von TFB mit TMS-CN.....	6
Tabelle 5:	Sukzessive Substitution von HFP mit TMS-CN.....	7-8
Tabelle 6:	Sukzessive Substitution von HFP mit CN ⁻	8-9
Tabelle 7:	Vergleich der vermuteten Reaktionsabfolge mit der Bruttogleichung.....	10
Tabelle 8:	Isomerisierungsreaktionen.....	10
Tabelle 9:	Mögliche Zersetzungsreaktionen bei der Umsetzung von TFB mit TMS-CN.....	11
Tabelle 10:	Mögliche Bildungsreaktionen	12
Tabelle 11:	Natural Population des B(CN) ₄ ⁻	13
Tabelle 12:	Natural Population des BF(CN) ₃ ⁻	13
Tabelle 13:	Natural Population des BF ₂ (CN) ₂ ⁻	14
Tabelle 14:	Natural Population des BF ₃ (CN) ⁻	14
Tabelle 15:	Natural Population des BF ₄ ⁻	15
Tabelle 16:	Natural Population des B(OH) ₄ ⁻	15
Tabelle 17:	Natural Population des P(CN) ₆ ⁻	17
Tabelle 18:	Natural Population des PF(CN) ₅ ⁻	17
Tabelle 19:	Natural Population des cis-PF ₂ (CN) ₄ ⁻	18
Tabelle 20:	Natural Population des trans-PF ₂ (CN) ₄ ⁻	18
Tabelle 21:	Natural Population des mer-PF ₃ (CN) ₃ ⁻	19
Tabelle 22:	Natural Population des fac-PF ₃ (CN) ₃	19
Tabelle 23:	Natural Population des cis-PF ₂ (CN) ₄ ⁻	20

Tabelle 24:	Natural Population des trans-PF ₃ (CN) ₃ ⁻	20
Tabelle 25:	Natural Population des PF ₅ (CN) ⁻	21
Tabelle 26:	Natural Population des PF ₆ ⁻	21
Tabelle 27:	Natural Population des H ₂ PO ₄ ⁻	21
Tabelle 28:	Vergleich der Kovalenzradien	29
Tabelle 29:	Vergleich der Reaktionsenergien	33
Tabelle 30:	Übersicht der GaCl ₃ Katalyse	36
Tabelle 31:	Vergleich der Aktivierungsbarrieren.....	39
Tabelle 32:	Ergebnis der Isomerisierung am Gallium	40

7.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Berechnete Struktur des B(CN) ₄ ⁻	13
Abbildung 2:	Berechnete Struktur des BF(CN) ₃ ⁻	13
Abbildung 3:	Berechnete Struktur des BF ₂ (CN) ₂ ⁻	14
Abbildung 4:	Berechnete Struktur des BF ₃ (CN) ⁻	14
Abbildung 5:	Berechnete Struktur des BF ₄ ⁻	15
Abbildung 6:	Berechnete Struktur des B(OH) ₄ ⁻	15
Abbildung 7:	Berechnete Struktur des P(CN) ₆ ⁻	17
Abbildung 8:	Berechnete Struktur des PF(CN) ₅ ⁻	17
Abbildung 9:	Berechnete Struktur des cis-PF ₂ (CN) ₄ ⁻	18
Abbildung 10:	Berechnete Struktur des trans-PF ₂ (CN) ₄ ⁻	18
Abbildung 11:	Berechnete Struktur des mer-PF ₃ (CN) ₃ ⁻	19
Abbildung 12:	Berechnete Struktur des facPF ₃ (CN) ₃ ⁻	19
Abbildung 13:	Berechnete Struktur des cis-PF ₂ (CN) ₄ ⁻	20
Abbildung 14:	Berechnete Struktur des trans-PF ₃ (CN) ₃	20
Abbildung 15:	Berechnete Struktur des PF ₅ (CN) ⁻	21
Abbildung 16:	Berechnete Struktur des PF ₆ ⁻	21
Abbildung 17:	Berechnete Struktur des H ₂ PO ₄ ⁻	22
Abbildung 18:	PES-Scan, TMS-CN + BF ₃	24
Abbildung 19:	Struktur der Edukte, TMS-CN + BF ₃	24
Abbildung 20:	Struktur des Minimums, TMS-CN · BF ₃	24
Abbildung 21:	PES-Scan, TMS-CN + PF ₅	26
Abbildung 22:	Struktur der Edukte, TMS-CN + PF ₅	26

Abbildung 23:	Struktur des Minimums, TMS-CN · PF ₅	27
Abbildung 24:	PES-Scan, TMS-CN + GaCl ₃	28
Abbildung 25:	Struktur der Edukte, TMS-CN + GaCl ₃	28
Abbildung 26:	Struktur des Minimums, TMS-CN · GaCl ₃	29
Abbildung 27:	PES-Scan, TMS-CN · BF ₃ + BF ₄ ⁻	30
Abbildung 28:	Struktur der Edukte, TMS-CN · BF ₃ + BF ₄ ⁻	31
Abbildung 29:	Struktur des Minimums, TMS-CN · BF ₃ + BF ₄	31
Abbildung 30:	Struktur des Übergangszustandes, TMS-CN · BF ₃ + BF ₄	32
Abbildung 31:	Reaktionskoordinate, BF ₄ ⁻ + TMS-CN · BF ₃	33
Abbildung 32:	PES-Scan, GaCl ₃ + BF ₄ ⁻	34
Abbildung 33:	Struktur der Edukte, GaCl ₃ + BF ₄ ⁻	34
Abbildung 34:	Struktur des Minimums, GaCl ₃ · BF ₃ ⁻	35
Abbildung 35:	PES Scan, TMS-CN · BF ₃ + GaCl ₃ F ⁻	36
Abbildung 36:	Struktur der Edukte, TMS-CN · BF ₃ + GaCl ₃ F ⁻	37
Abbildung 37:	Struktur des Minimums, TMS-CN · BF ₃ + GaCl ₃ F ⁻	37
Abbildung 38:	Struktur des Übergangszustandes , TMS-CN · BF ₃ + GaCl ₃ F ⁻	38
Abbildung 39:	Reaktionskoordinate, TMS-CN + BF ₃ + GaCl ₃ F ⁻	39
Abbildung 40:	Struktur des BF ₃ (NC) ⁻	40
Abbildung 41:	Struktur des Übergangszustandes, BF ₃ (CN) ⁻ , BF ₃ (NC) ⁻	41
Abbildung 42:	Struktur des BF ₃ (CN) ⁻	41
Abbildung 43:	Mögliches Edukt der Stoßisomerisierung	43
Abbildung 44:	PES Scan TMS-F · BF ₃ + TMS-CN	44
Abbildung 45:	Edukt, TMS-F · BF ₃ + TMS-CN.....	44
Abbildung 46:	Minimum, TMS-CN · BF ₃ + TMS-F	45
Abbildung 47:	Übergangszustand der Addukregenerierung.....	45

7.4 Literaturverzeichnis

- [1] L. Green, I. Hemeon, R. D. Singer, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 1343.
- [2] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560.
- [3] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229 .
- [4] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677.
- [5] http://www.uniterra.de/rutherford/tab_kor.htm. Abgerufen 9.7.2015
- [6] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [7] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
-