

Perfluortriethylamin: ein Amin mit ungewöhnlicher Struktur und Reaktivität**

Von Markus Gaensslen, Udo Groß, Heinz Oberhammer* und Stephan Rüdiger*

Einfache Amine NX_3 mit beispielsweise $X = H, F, Cl$ und Trialkylamine NR_3 mit $R = Me$ oder Et sind pyramidal gebaut mit Tetraeder- oder kleineren Bindungswinkeln am Stickstoff. Eine starke Aufweitung der C-N-C-Bindungswinkel wurde kürzlich für Triisopropylamin beobachtet, wo die Abstoßung zwischen den sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen eine Einebnung des NC_3 -Gerüsts mit $\angle C-N-C = 119.2(3)^\circ$ erzwingt^[1]. Die Fluorierung von Trimethylamin zu $N(CF_3)_3$ bewirkt ebenfalls eine Aufweitung der pyramidalen Struktur von $\angle C-N-C = 110.9(6)$ auf $117.9(4)^\circ$ ^[2]. Dieser starke Einfluß der Fluorierung auf die C-N-C-Bindungswinkel ist insofern bemerkenswert, als C-C-C-Winkel in Alkanen durch Fluorierung kaum vergrößert werden (z.B. $\angle C-C-C = 112.0(10)^\circ$ in $CH_3CH_2CH_3$ und $\angle C-C-C = 113.9(6)^\circ$ in $CF_3CH_2CF_3$ ^[3]). Die Struktur von Perfluortriethylamin (PTEA) ist daher von besonderem Interesse, um mehr über den Einfluß der Fluorierung auf das Stickstoff-Kohlenstoff-Molekülgerüst zu erfahren.

Das Interesse an perfluorierten organischen Verbindungen, die aufgrund ihrer außerordentlichen Reaktionsträgheit für Syntheschemiker wenig reizvoll sind, wurde während des vergangenen Jahrzehnts zu einem Großteil von der medizinischen Forschung genährt. Die physiologische Inertheit dieser Verbindungen und ihr gutes Lösungsvermögen für Gase machen sie zu vielversprechenden Komponenten von Blutersatzstoffen. Die Synthese und Reindarstellung von PTEA erfolgte nach bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in Lit.^[4] beschrieben sind: Elektrochemische Fluorierung von Triethylamin in flüssigem Fluorwasserstoff, Behandlung des Rohproduktes mit starken Nucleophilen und abschließende Feindestillation. Der gaschromatographisch bestimmte PTEA-Gehalt des Reinproduktes betrug 99.2%.

Da PTEA wie viele andere perfluorierte Substanzen nicht kristallin, sondern glasartig erstarrt, sind Strukturuntersuchungen am Festkörper nicht möglich. Die Struktur wurde deshalb mit Elektronenbeugung (EB) an Gasen bestimmt^[5]. Eine große Zahl von Strukturmodellen mit unterschiedlicher Symmetrie wurde dabei getestet: 1) Alle drei Ethylgruppen sind um die N-C-Bindungen um den gleichen Torsionswinkel $\tau(N-C)$ verdreht (C_3 -Symmetrie). 2) Eine Methylgruppe steht synperiplanar ($\tau_1 = 0^\circ$) oder antiperiplanar ($\tau_1 = 180^\circ$) zum freien Elektronenpaar am Stickstoff und die beiden anderen sind um denselben Winkel in entgegengesetzter Richtung ($\tau_2 = -\tau_3$, C_s -Symmetrie) oder 3) in gleicher Richtung ($\tau_2 = \tau_3$, C_1 -Symmetrie) verdreht. Die unterschiedlichen Strukturmodelle wurden unter zwei Gesichtspunkten bewertet: Ungefähre Übereinstimmung zwischen berechneter und experimenteller Radialverteilungsfunktion (Abb. 1) und keine $F \cdots F$ -Kontakte kürzer als 220 pm (mit Ausnahme von geminalen Kontakten). Bei Annahme von sinnvollen Bindungslängen und C-C-C- sowie F-C-F-Winkeln erfüllen nur Strukturmodelle mit C_3 -Symmetrie und $\tau(N-C)$ von ca. 150° und mit nahezu ebener Konfiguration am Stickstoff diese Bedingungen. Zusätzlich muß auch eine Verdrehung der Trifluormethylgruppen um die C-C-Bindungen um $\tau(C-C)$ aus

der gestaffelten Stellung angenommen werden, um Übereinstimmung mit der experimentellen Radialverteilung zu erhalten.

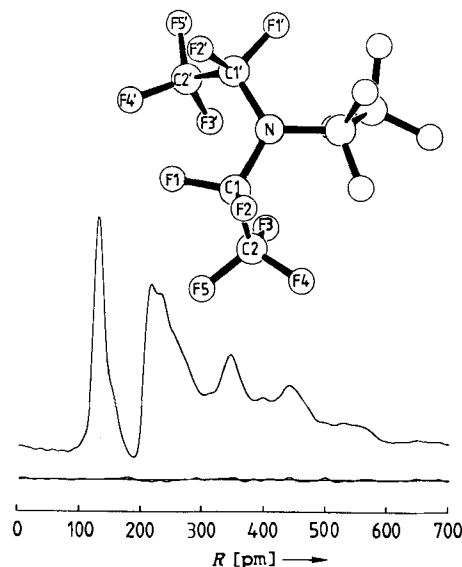


Abb. 1. Radialverteilungsfunktion für PTEA mit Differenzkurve und Molekülmodell mit Atomnummerierung.

Das vorläufige Strukturmodell wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert^[6]. Die Übereinstimmung zwischen dem endgültigen Modell und dem Experiment ist durch die Differenzkurve in Abbildung 1 angedeutet, und die optimierten Strukturparameter sind in Tabelle 1 angegeben. Das NC_3 -Gerüst ist nahezu planar ($\angle C-N-C =$

Tabelle 1. Strukturparameter von Perfluortriethylamin.

Parameter	Wert [a]	Parameter	Wert [a]
C-F	133.0(2)	N-C-C	118.2(26)
N-C	148.2(7)	F-C1-F	105.0(16)
C-C	159.2(8)	F-C2-F	108.8(5)
α [b]	4.9(25)	$\tau(N-C)$ [c]	147.0(5)
C-N-C	119.3(4)	$\tau(C-C)$ [d]	25.6(11)

[a] Abstände in pm und Winkel in $^\circ$. Fehlergrenzen sind 3σ -Werte. [b] Winkel zwischen einer N- α -C-Bindung und der Ebene durch Stickstoff senkrecht zur C_3 -Achse. [c] Torsionswinkel um N-C-Bindungen. Für $\tau(N-C) = 0$ stehen die C-C-Bindungen synperiplanar zum freien Elektronenpaar am Stickstoff. [d] Torsionswinkel um C-C-Bindungen. Für $\tau(C-C) = 0$ stehen die CF_3 -Gruppen auf Lücke zu den CF_2 -Gruppen.

$119.3(4)^\circ$. Eine geringfügige Abknickung der N-C-Bindungen aus der Ebene ($\alpha = 4.8(27)^\circ$) erfolgt in Richtung der CF_3 -Gruppen. Neben der Aufweitung der C-N-C-Winkel bewirkt die sterische Spannung auch eine Vergrößerung der N-C-C-Winkel auf $118.2(26)^\circ$ und eine starke Verlängerung der N-C- und C-C-Bindungen um etwa 5 pm. Die N-C-Bindungen werden von $142.6(6)$ in $N(CF_3)_3$ auf $148.2(7)$ pm in PTEA und die C-C-Bindungen von $154.5(8)$ in CF_3-CF_3 ^[7] auf $159.2(8)$ pm in PTEA gedehnt. Trotz dieser Verzerrungen der Molekülgeometrie treten $F \cdots F$ -Kontakte zwischen nicht-geminalen Atomen auf, die erheblich kürzer sind als der entsprechende van-der-Waals-Abstand von 270 pm: $F1 \cdots F4' = 234$, $F1 \cdots F5 = 256$, $F3 \cdots F3' = 259$ und $F2 \cdots F4 = 260$ pm.

Der herausragendste chemische Unterschied zwischen tertiären Aminen und ihren perfluorierten Analoga ist die stark

[*] Prof. Dr. H. Oberhammer, Dipl.-Chem. M. Gaensslen
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 8, W-7400 Tübingen
Dr. S. Rüdiger, Dr. U. Groß
Projektgruppe Fluorchemie
Rudower Chaussee 5, O-1199 Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

reduzierte Basizität der letzteren. Offenbar ist durch den starken Elektronenzug der perfluorierten Gruppen am Stickstoff dessen freies Elektronenpaar teilweise über die benachbarten CF_2 - oder Perfluoralkylgruppen delokalisiert. Die erhöhte Elektronendichte an den α -C-Atomen bewirkt eine gewisse Reaktivität der CF_2 -Gruppen. So ist unter energiereichen Bedingungen (z.B. Oleum, 170°C , oder SbF_5 , 100 – 170°C) ein elektrophiler Angriff an einem α -C-Atom möglich, der zu Perfluorlactamen^[8] oder Perfluorazomethinen^[9] führen kann.

Die Struktur von PTEA spiegelt unmittelbar auch das chemische Verhalten wider. Eine teilweise Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff ermöglicht den Übergang von einer pyramidalen zu einer nahezu planaren Struktur des NC_3 -Gerüsts. Die Anordnung der CF_3 -Gruppen, die sich alle auf der gleichen Seite des Moleküls befinden, zeigt, daß die am Stickstoff verbliebene Elektronendichte durchaus strukturchemisch wirksam ist. Ein Strukturmo-

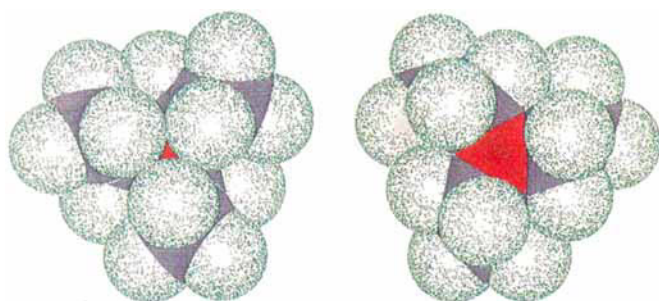


Abb. 2. Strukturmodell mit van-der-Waals-Radien. Farbcode: N = rot, C = schwarz, F = grün. Blick auf CF_3 -Gruppen (links) und Blick auf CF_2 -Gruppen (rechts).

dell von PTEA mit van-der-Waals-Radien (Abb. 2) verdeutlicht, daß das zentrale Stickstoffatom (rot) von den Fluor-Atomen der CF_3 -Gruppen fast völlig abgeschirmt wird (links) und daß in Richtung der CF_2 -Gruppen mehr Platz für das freie Elektronenpaar vorhanden ist (rechts).

Eingegangen am 11. Juni 1992 [Z 5401]

CAS-Registry-Nummer:
Perfluortriethylamin, 359-70-6.

- [1] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 187.
- [2] H. Bürger, H. Niepel, G. Pawelke, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1979**, 54, 159.
- [3] H. G. Mack, H. Oberhammer, M. Grosser, M. Dakkouri, *J. Mol. Struct.* **1992**, 268, 135.
- [4] A. Dimitrov, W. Radeck, S. Rüdiger, V. E. Platonov, *J. Fluorine Chem.* **1991**, 52, 317.
- [5] Die EB-Intensitäten wurden mit einem Gasdiffraktographen KD-G2 bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) und mit einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Temperatur der Probe betrug -28°C , die der Düse 10°C und der Druck in der Apparatur ca. 10^{-5} mbar. Für jeden Kameraabstand wurden zwei Fotoplatten (Kodak Electron Image, 13×18 cm) nach den üblichen Verfahren ausgewertet (H. Oberhammer, W. Gombler, H. Willner, *J. Mol. Struct.* **1981**, 70, 273). Die molekularen Streuintensitäten in den s -Bereichen 20 – 180 und 80 – 350 nm $^{-1}$ ($s = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$, λ = Elektronenwellenlänge, θ = Streuwinkel) wurden zur Strukturbestimmung verwendet. Die Radialverteilungsfunktion wurde durch Fourier-Transformation berechnet.
- [6] Bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Streuintensitäten mit einer diagonalen Gewichtsmatrix modifiziert und bekannte Streuamplituden und Streuphasen (J. Haase, *Z. Naturforsch. A* **1970**, 25, 936) verwendet. Für die CF_2 - und CF_3 -Gruppen wurden C_{2v} - bzw. C_{3v} -Symmetrie angenommen. Schwingungsamplituden wurden

entsprechend der Art und Länge der interatomaren Abstände in Gruppen zusammengefaßt. Zwei Korrelationen zwischen geometrischen Parametern sind größer als $|0.7|$: α/κ N-C-C = 0.97, F-C1-F/F-C2-F = 0.85. Die R -Faktoren betragen 0.086 und 0.037 für die Intensitäten des 25-cm- bzw. 50-cm-Kameraabstandes.

- [7] K. L. Gallaher, A. Yokozeki, S. H. Bauer, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 2389.
- [8] E. Hayashi, T. Abe, S. Nagase, *J. Fluorine Chem.* **1988**, 41, 213.
- [9] V. A. Petrov, G. G. Belen'kii, L. S. German, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1985**, 1934.

Lösung der Struktur eines metallsubstituierten Alumophosphatkatalysators durch Elektronenmikroskopie, Computersimulation und Pulver-Röntgenbeugungsuntersuchung**

Von Paul A. Wright, Srinivasan Natarajan, John Meurig Thomas*, Robert G. Bell, Pratibha L. Gai-Boyes, Richard H. Jones und Jiesheng Chen

Von vielen der neuen Molekularsiebe auf mikroporösen Alumophosphaten (ALPOs)^[1–3], deren Entdeckung inzwischen zehn Jahre zurückliegt, sind die Kristallstrukturen noch unbekannt, vor allem weil diese Molekularsiebe keine Kristalle bilden, deren Güte den Anforderungen der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse genügt. Besonders interessante Mitglieder der MeALPO-Familie, in der ein zweiwertiges Metall Me Al^{3+} im Gerüst ersetzt, sind MeALPO-36 (Me = Mg, Mn, Co, Ni, Zn) und MeALPO-34 (Me = Mg, Mn, Be und Co). In einigen MeALPO-Strukturen kann auch Silicium einen Teil der Phosphor- und der Aluminiumatome ersetzen. Solche Produkte werden als MeALPSOs oder Me-APSOs bezeichnet.

Die meisten MeALPOs sind aktive, uniforme heterogene Katalysatoren^[3,4] für die Konversion von Kohlenwasserstoffen und Methanol. Die aktiven Zentren (Gerüst-Sauerstoffatome nahe den zweiwertigen Metall-Ionen mit locker gebundenen und daher leicht abspaltbaren Protonen) sind gleichmäßig im Volumen des mikroporösen Festkörpers verteilt und für kleine Reaktantenmoleküle zugänglich^[5,6]. Die Gerüststruktur von MeALPO-34 ist exakt analog zu der des Zeolithminerals Chabasit $\text{Ca}_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}] \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$, die von MeALPO-36 ist dagegen bisher nicht bekannt. Im folgenden beschreiben wir, wie die dreidimensionale Struktur dieses Katalysators mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie^[7,8], der Elektronenbeugung und anderer Methoden einschließlich der Energieminimierung^[9] bestimmt wurde.

Einphasige Proben von MgALPO-36, MgALPSO-36 und ZnALPO-36 wurden nach Literaturvorschrift^[10] synthetisiert. Die Ähnlichkeit ihrer Pulverbeugungsdiagramme spricht dafür, daß sie die gleiche Gerüststruktur haben. Dünnschnitte (sowohl parallel als auch senkrecht zu den Nadelachsen) der nadelförmigen Kristalle von ZnALPO-36 (als repräsentativ angenommen) wurden unter dem Elektronenmikroskop untersucht. Die Auswertung der Beugungsdiagramme und der hochaufgelösten Bilder legten eine orthorhombische Elementarzelle von annähernd $13.1 \times 21.6 \times 5.0$ Å mit zwei eindimensionalen, weitporigen Kanälen parallel zur c -Achse und bei $0,0$ bzw. $a/2, b/2$ in der Ele-

[*] Prof. Sir J. M. Thomas, Dr. P. A. Wright, Dr. S. Natarajan, Dr. R. G. Bell, Dr. R. H. Jones, Dr. J. Chen
Davy Faraday Research Laboratory
The Royal Institution of Great Britain
21 Albemarle Street, GB-London W1X 4BS (Großbritannien)
Dr. P. L. Gai-Boyes
Central Research and Development, E. I. du Pont de Nemours (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Großbritannien) gefördert.