

## Die Kristallstruktur von Difluoramin\*\*

Martin Frank Klapdor, Helge Willner\*, Wolfgang Poll und Dietrich Mootz\*

Professor Hans Joachim Seifert zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Struktur von Difluoramin,  $\text{HNF}_2$ , ist durch Schwingungs- und Mikrowellenspektroskopie sowie ab-initio-Berechnung gut untersucht. Die Ergebnisse zur Geometrie und Selbstassoziation dieses kleinen und prominenten Moleküls der anorganischen Fluorchemie werden nun durch eine Kristallstrukturbestimmung bei tiefer Temperatur unabhängig bestätigt und signifikant ergänzt.

**Achtung!** Difluoramin (Schmp.  $-117^\circ\text{C}$ , Sdp.  $-23^\circ\text{C}$ ) ist potentiell explosiv (besonders im festen Zustand) und sollte nur im mmol-Maßstab und unter geeigneten Schutzmaßnahmen gehandhabt werden<sup>[1]</sup>. Nach unseren Erfahrungen erfolgt bei der Handhabung von Sub-mmol-Mengen keine Explosion. Zur Synthese von  $\text{HNF}_2$  wurde  $\text{N}_2\text{F}_4$  mit einem Überschuß an Thiofenol umgesetzt<sup>[2]</sup>.  $\text{DNF}_2$  entstand durch Behandlung von  $0.5\text{ mmol HNF}_2$  mit  $\text{D}_2\text{O}$  im Überschuß (ca.  $50\text{ mmol } 99.9\text{proz. MSD}$ ) bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wurde nach einem Tag durch „Trap-to-trap“-Kondensation in einer Serie von Kühlfallen bei  $-80$ ,  $-120$ ,  $-196^\circ\text{C}$  fraktioniert. Die Kühlfälle bei  $-120^\circ\text{C}$  enthielt reines  $\text{DNF}_2$ . In abgeschmolzenen Glasampullen ließ sich gasförmiges  $\text{HNF}_2/\text{DNF}_2$  bei  $-20^\circ\text{C}$  über Jahre unzersetzt lagern.

Kleine Substanzmengen wurden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff in dünnwandige Quarzglas kapillaren einkondensiert und abgeschmolzen. Die Zucht eines Einkristalls gelang durch Miniatur-Zonenschmelzen mit fokussierter Wärmestrahlung<sup>[3]</sup> direkt auf dem Diffraktometer. Die Strukturbestimmung wurde bei  $-150^\circ\text{C}$  nach gängigen Methoden durchgeführt<sup>[4]</sup>.

Die erhaltenen Werte für die N-F-Bindungslängen und den F-N-F-Bindungswinkel von  $139.6(2)$  und  $139.2(2)^\circ$  bzw.  $102.4(1)^\circ$  sind den Parametern aus dem Mikrowellenspektrum<sup>[5]</sup> (N-F:  $140.0\text{ pm}$ , F-N-F:  $102.9^\circ$ , N-H:  $102.6\text{ pm}$ , F-N-H:  $99.8^\circ$ ) und ab-initio-Berechnungen<sup>[6]</sup> für das freie Molekül recht ähnlich. Das H-Atom ist durch die Röntgenstrukturanalyse naturgemäß weniger genau lokalisiert [N-H:  $86(3)\text{ pm}$ , F-N-H:  $99(2)$  und  $106(2)^\circ$ ], resultiert aber eindeutig als geordnet (Abb. 1).

Die Moleküle sind im Kristall über schwache Wasserstoffbrücken vom Typ  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  ( $\text{N}\cdots\text{N}$ :  $314.9(2)\text{ pm}$ ,  $\text{H}\cdots\text{N}$ :  $230(3)\text{ pm}$ ,  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ :  $171(2)^\circ$ ) zu in ihrer Polarität gleichgerichteten (parallelen) Zickzack-Ketten entlang der kristallographischen  $c$ -Achse verknüpft (Abb. 1). Auf das Vorliegen von Wasserstoffbrücken  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$  (im Unterschied zu  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ ) im festen wie im flüssigen Zustand wurde bereits aus IR- und Ramanspektren geschlossen<sup>[1]</sup>. Die Kristallstruktur von  $\text{HNF}_2$  ähnelt somit der früher bestimmten<sup>[8]</sup> von HOF (unterfluorige Säure), die Ketten (hier antiparallel) aus Wasserstoffbrücken vom Typ  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ , also ebenfalls ohne Beteiligung des besonders elektronegativen F-Atoms, aufweist.

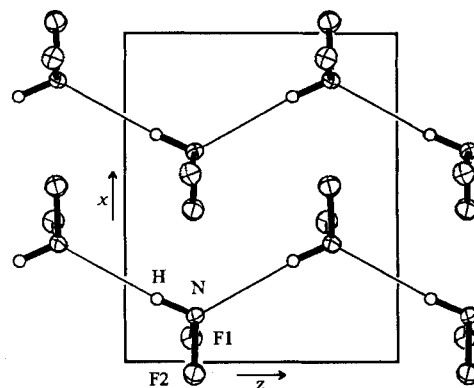


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Difluoramin. Projektion von zwei in verschiedenen Höhen liegenden Ketten (siehe Text) auf die  $a,c$ -Ebene der Elementarzelle, mit Wasserstoffbrücken als dünnen Linien und Ellipsoiden für 25% Wahrscheinlichkeit [7].

Eingegangen am 11. September 1995 [Z 8389]

**Stichworte:** Fluorverbindungen · Difluoramin · Röntgenstrukturanalyse · Wasserstoffbrücken

- [1] K. O. Christe, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 920, zit. Lit.
- [2] J. P. Freeman, A. Kennedy, C. B. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5304.
- [3] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 316.
- [4] Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe  $Pca2_1$ ,  $Z = 4$ ;  $a = 671.9(4)$ ,  $b = 487.1(3)$ ,  $c = 557.8(4)\text{ pm}$ ,  $V = 182.6(2) \times 10^6\text{ pm}^3$  bei  $-150^\circ\text{C}$ . Diffraktometer: Siemens/Stoe AED2,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator.  $2\theta(\text{max.}) = 70^\circ$ ,  $\omega/\theta$ -Scan, 433 unabhängige Reflexe mit  $F_o^2 > -3\sigma_{F_o}$ , davon 413 mit  $F_o > 4\sigma_F$  beobachtet. Direkte Methoden mit SHELXS-86 [9], Verfeinerung gegen  $F^2$  mit SHELXL-93 [10], 32 variierte Parameter,  $R(F)$  (beob.) = 0.038,  $R(F)$  (alle) = 0.041,  $wR(F^2) = 0.136$ , Restelektronendichte  $-0.33 - 0.31 \times 10^{-6}\text{ epm}^{-3}$ . Die Strukturbestimmung an einem Einkristall von deuteriertem Material,  $\text{DNF}_2$ , zeigte keine signifikanten Unterschiede. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-404200 ( $\text{HNF}_2$ ) und CSD-404201 ( $\text{DNF}_2$ ) angefordert werden.
- [5] D. R. Lide, Jr., *J. Chem. Phys.* **1963**, 38, 456.
- [6] H. G. Mack, D. Christen, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1988**, 190, 215, zit. Lit.
- [7] SHELXTL PLUS, Structure Determination System – Revision 4.21/V, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, USA, **1990**.
- [8] W. Poll, G. Pawelke, D. Mootz, E. H. Appelman, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 392.
- [9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [10] G. M. Sheldrick, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1993**.

[\*] Prof. Dr. H. Willner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Callinstraße 9, D-30167 Hannover  
Telefax: Int. + 511/762-3006

Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. M. F. Klapdor, Dr. W. Poll  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf  
Telefax: Int. + 211/811-3085

[\*\*] Zum Teil aus der geplanten Dissertation von M. F. Klapdor. Diese Arbeit wurde unterstützt durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Dr.-Jost-Henkel-Stiftung.