

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, 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°C , Sdp. -23°C) ist potentiell explosiv (besonders im festen Zustand) und sollte nur im mmol-Maßstab und unter geeigneten Schutzmaßnahmen gehandhabt werden^[1]. Nach unseren Erfahrungen erfolgt bei der Handhabung von Sub-mmol-Mengen keine Explosion. Zur Synthese von HNF_2 wurde N_2F_4 mit einem Überschuss an Thiophenol umgesetzt^[2]. DNF_2 entstand durch Behandlung von 0.5 mmol HNF_2 mit D_2O im Überschuss (ca. 50 mmol 99.9proz. MSD) bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wurde nach einem Tag durch „Trap-to-trap“-Kondensation in einer Serie von Kühlfallen bei -80°C , -120°C , -196°C fraktioniert. Die Kühlzelle bei -120°C enthielt reines DNF_2 . In abgeschmolzenen Glasampullen ließ sich gasförmiges $\text{HNF}_2/\text{DNF}_2$ bei -20°C über Jahre unzersetzt lagern.

Kleine Substanzmengen wurden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff in dünnwandige Quarzglaskapillaren einkondensiert und abgeschmolzen. Die Zucht eines Einkristalls gelang durch Miniatur-Zonenschmelzen mit fokussierter Wärmestrahlung^[3] direkt auf dem Diffraktometer. Die Strukturbestimmung wurde bei -150°C nach gängigen Methoden durchgeführt^[4].

Die erhaltenen Werte für die N-F-Bindungslängen und den F-N-F-Bindungswinkel von $139.6(2)$ und $139.2(2)$ pm bzw. $102.4(1)^\circ$ sind den Parametern aus dem Mikrowellenspektrum^[5] (N-F: 140.0 pm, F-N-F: 102.9° , N-H: 102.6 pm, F-N-H: 99.8°) und ab-initio-Berechnungen^[6] für das freie Molekül recht ähnlich. Das H-Atom ist durch die Röntgenstrukturanalyse naturgemäß weniger genau lokalisiert [N-H: 86(3) 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 N—H \cdots N (N \cdots N: 314.9(2) pm, H \cdots N: 230(3) pm, N—H \cdots N: $171(2)^\circ$) zu in ihrer Polarität gleichgerichteten (parallelen) Zackenketten entlang der kristallographischen c-Achse verknüpft (Abb. 1). Auf das Vorliegen von Wasserstoffbrücken N—H \cdots N (im Unterschied zu N—H \cdots F) im festen wie im flüssigen Zustand wurde bereits aus IR- und Ramanspektren geschlossen^[1]. Die Kristallstruktur von HNF_2 ähnelt somit der früher bestimmten^[8] von HOF (unterfluorige Säure), die Ketten (hier antiparallel) aus Wasserstoffbrücken vom Typ O—H \cdots O, also ebenfalls ohne Beteiligung des besonders elektronegativen F-Atoms, aufweist.

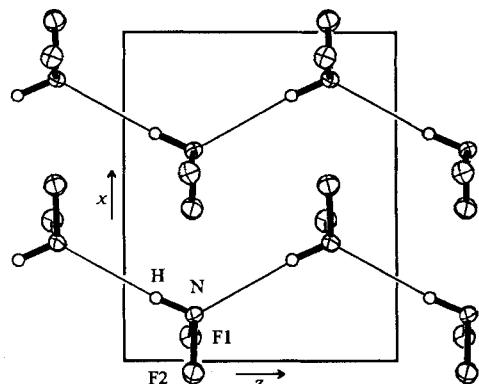


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Difluoramin. Projektion von zwei in verschiedenen Höhen liegenden Ketten (siehe Text) auf die a,c-Ebene der Elementarzelle, mit Wasserstoffbrücken als dünne Linien und Ellipsoiden für 25% Wahrscheinlichkeit [7].

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 $Pca2_1$, $Z = 4$; $a = 671.9(4)$, $b = 487.1(3)$, $c = 557.8(4)$ pm, $V = 182.6(2) \times 10^6$ pm 3 bei -150°C . Diffraktometer: Siemens/Stoe AED2, Mo K_α -Strahlung, Graphitmonochromator. $2\theta(\text{max.}) = 70^\circ$, $\omega/2\theta$ -Scan, 433 unabhängige Reflexe mit $F_o^2 > -3\sigma_{F_o}$, davon 413 mit $F_o > 4\sigma_{F_o}$ 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 $-0.33 - 0.31 \times 10^{-6}$ epm $^{-3}$. Die Strukturbestimmung an einem Einkristall von deuteriertem Material, DNF_2 , zeigte keine signifikanten Unterschiede. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-404200 (HNF_2) und CSD-404201 (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.