

Die Kristall- und Molekülstruktur von 2-Amino-2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triazatriphosphorin

Siegfried Pohl und Bernt Krebs*

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld,
D-4800 Bielefeld, Universitätsstraße

Eingegangen am 27. Februar 1975

Die Struktur der Titelverbindung **1** wurde aus Diffraktometer-Einkristalldaten nach direkten Methoden bestimmt und für 1465 Reflexe zu einem *R*-Wert von 3.8% verfeinert. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*c* mit den Gitterkonstanten *a* = 7.958 Å, *b* = 5.222 Å, *c* = 19.297 Å, β = 101.24° und *Z* = 4. Der P–N-Sechsring ist schwach gewellt. Die endocyclischen P–N-Abstände weisen signifikante Unterschiede auf (Einzelwerte: 1.551 ··· 1.586 Å, Mittelwert: 1.565 Å). Der Mittelwert der P–F-Bindungslängen beträgt 1.521 Å, die Länge der P–N_{amine}-Bindung ist 1.601 Å. Die Moleküle sind schichtartig über N–H ··· N-Wasserstoffbrücken verknüpft.

The Crystal and Molecular Structure of 2-Amino-2,4,4,6,6-pentafluoro-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triazatriphosphorine

The crystal structure of the title compound **1** has been determined by direct methods from single crystal X-ray data and has been refined to *R* = 0.038 for 1465 reflections. The compound crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c*. The molecule forms a slightly puckered six-membered (P–N)₃ ring. The endocyclic P–N bond lengths are significantly different (mean: 1.565 Å). The mean P–F bond length is 1.521 Å, the P–N_{amine} bond length is 1.601 Å. The molecules are connected as layers through N–H ··· N hydrogen bonds.

In der Reihe der Cyclotri(phosphazene) sind bereits zahlreiche Untersuchungen über den Einfluß von Substituenten auf Bindungsverhältnisse und Struktur des (PN)₃-Gerüsts durchgeführt worden (siehe z. B. l. c.¹⁾ und dort zitierte Literatur). Ausmaß und Verteilung der π-Bindungen des P–N-Ringes werden besonders durch verschiedenartige Substituenten im Molekül verändert. Mehrere Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung N₃P₃R'₂R''_{6–x} mit R' = F, Cl und R'' = Cl, Br, N(CH₃)₂, C₆H₅ wurden durch vollständige Röntgenstrukturanalysen charakterisiert (z. B. 2^{–7}). Dabei zeigte sich, daß die unterschiedliche Elektronegativität dieser Substituenten den Phosphor-Stickstoff-Ring besonders stark beeinflußt. Erhebliche Abweichungen von dieser Tendenz (z. B. 2³) haben

¹⁾ H. R. Allcock, Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York, London 1972.

²⁾ F. R. Ahmed und D. R. Pollard, Acta Crystallogr. **B28**, 513 (1972).

³⁾ F. R. Ahmed und D. R. Pollard, Acta Crystallogr. **B28**, 3530 (1972).

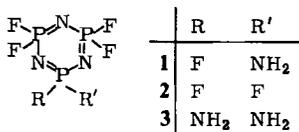
⁴⁾ N. V. Mani, F. R. Ahmed und W. H. Barnes, Acta Crystallogr. **19**, 693 (1965).

⁵⁾ N. V. Mani, F. R. Ahmed und W. H. Barnes, Acta Crystallogr. **21**, 375 (1966).

⁶⁾ C. W. Allen, J. B. Faught, T. Moeller und I. C. Paul, Inorg. Chem. **8**, 1719 (1969).

⁷⁾ P. Clare, T. J. King und D. B. Sowerby, J. C. S. Dalton **1974**, 2071.

ihre Ursache möglicherweise in semicyclischen π -Bindungsanteilen. Mit der Strukturbestimmung von **1** werden die Untersuchungen an Cyclotri(phosphazenen) mit verschiedenen Ligandenarten fortgesetzt.



Experimentelles

Nach Roesky und Niecke⁸⁾ liefert die Ammonolyse von trimerem Difluorosphazenen (NPF₂)₃ (**2**) in einem inerten Lösungsmittel in guter Ausbeute 2-Amino-2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triazatriphosphorin = 2-Amino-2,4,4,6,6-pentafluor-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotri(phosphazenen) (**1**). Durch mehrtägige Sublimation wurden gut ausgebildete Kristalle gezüchtet. Für die Strukturuntersuchungen wurde ein Einkristall mit den Dimensionen 0.30 × 0.20 × 0.12 mm in ein Markröhrchen eingeschlossen.

1 kristallisiert monoklin mit den durch Diffraktometermessungen verfeinerten Gitterkonstanten (bei 20 ± 2°C) $a = 7.958(4)$ Å, $b = 5.222(3)$ Å, $c = 19.297(8)$ Å, $\beta = 101.24(3)^\circ$, $V = 786.5$ Å³ und $Z = 4$ Moleküle/Zelle. Aus den systematischen Auslöschungen ($h0l$: $l = 2n + 1$ und $0k0$: $k = 2n + 1$) ergab sich die Raumgruppe $P2_1/c$. Die experimentelle Dichte wurde zu 2.06 ± 0.02 g/cm³ bestimmt, die röntgenographische Dichte zu 2.077 g/cm³ berechnet.

Zur Ermittlung der Intensitäten wurden auf einem computergesteuerten Philips-PW 1100-Vierkreisdiffraktometer 1465 Reflexe im Bereich $\sin \Theta/\lambda \leq 0.64$ Å⁻¹ mit MoK α -Strahlung gemessen ($\lambda = 0.7107$ Å, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, ω -2 Θ -Messung) und anschließend durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen und eine Wilson-Statistik zu relativen F -Werten reduziert. Bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von 8.1 cm⁻¹ und einem maximalen μR -Wert von 0.12 für den verwendeten Einkristall konnte auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden.

Strukturbestimmung

Die Struktur wurde nach direkten Methoden durch Anwendung der Σ_2 -Beziehung gelöst⁹⁾. Dabei wurden die 1465 Strukturfaktoren zu normalisierten Strukturfaktoren reduziert, von denen 182 mit Werten über 1.5 als Eingabe zur Bestimmung der Vorzeichen dienten. Die Lösung mit der höchsten Wahrscheinlichkeit ergab Phasen für alle 182 E -Werte. Es zeigte sich später, daß alle Vorzeichen richtig bestimmt worden waren. In einer mit diesen Daten berechneten Fourier-Synthese („ E -Map“) konnten die Positionen der P-, N- und F-Atome festgelegt werden. Die Verfeinerung wurde nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form $\exp[-\frac{1}{2}(B_{11}a^{*2}h^2 + B_{22}b^{*2}k^2 + B_{33}c^{*2}l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$ durchgeführt. Die aus einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese lokalisierten Koordinaten der H-Atome wurden in mehreren Zyklen mit konstanten B -Werten (4.0 Å²) mitverfeinert. Die R -Werte konvergierten zu

$$R_1 = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|} = 0.043$$

$$\text{und } R_2 = \frac{[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]}{\sum w F_o^2}^{1/2} = 0.038$$

⁸⁾ H. W. Roesky und E. Niecke, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 463 (1968).

⁹⁾ Alle Rechnungen wurden auf der PDP 10-Anlage der Universität Kiel durchgeführt. Neben eigenen Programmen wurden Brookhaven National Laboratory-Versionen der Busing-Martin-Levy-Programme ORFLS und ORFFE, das Programm FORDAP von A. Zalkin sowie Teile des Programmsystems LSAM zur direkten Phasenbestimmung von Gabriel, Germain, Main und Woolfson (Version Juni 1969) verwendet.

Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte mit einem zusätzlichen, der Nettozählrate I proportionalen Glied: $w = 4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$, wobei $\sigma(F_o^2) = [A(t_A + 2t_B)^2 (B_1 + B_2) + (0.03 I)^2]^{1/2} \cdot L_p^{-1}$ (A = Bruttozählrate, gemessen in der Zeit t_A ; B_1, B_2 = Untergrundzählraten, gemessen jeweils in der Zeit t_B ; L_p = Lorentz- und Polarisationsfaktor). Bei Reflexen mit $I < 2\sigma(I)$ wurde $w = 0$ gesetzt.

Die Atomformfaktoren für P, N und F wurden den International Tables¹⁰⁾, die Streukurve für H der Arbeit von Stewart, Davidson und Simpson¹¹⁾ entnommen.

Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte Restelektronendichten von maximal $0.28 e^-/\text{Å}^3$.

Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren kann bei den Autoren angefordert werden.

Beschreibung der Struktur und Diskussion der Ergebnisse

In Tab. 1 sind die endgültigen Atomkoordinaten und Temperaturparameter mit Standardabweichungen und in Tab. 2 die Bindungswinkel zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt ein Molekül von 1 mit Bindungslängen und -winkeln, Abb. 2 eine Projektion der Elementarzelle. 1 bildet einen sehr schwach verzerrten P–N-Sechsring mit wannenförmiger Konformation. Die Entfernungen der Ring-Atome zu der mittleren Ebene betragen für P1, P2, P3: $-0.038, -0.0013, 0.0037 \text{ Å}$, für N1, N2, N3: $0.028, -0.015, 0.023 \text{ Å}$; die Abweichungen von der Planarität sind als signifikant anzusehen. Der Winkel zwischen den Normalen auf der NNN- und PPP-Ebene beträgt 2.2° . Der Mittelwert der cyclischen P–N-Bindungslängen beträgt 1.565 Å und liegt damit geringfügig über dem Wert im $N_3P_3F_6$ (2) (1.560 Å)¹²⁾. Die einzelnen P–N-Abstände weisen signifikante Unterschiede auf (siehe Abb. 1). Die längsten Bindungen (1.586 und 1.582 Å) gehen vom Phosphoratom P1 aus, bei dem durch semicyclische π -Bindungsanteile zum Amin-Stickstoff (s. u.) die P1–N-Bindungen im Ring geschwächt werden. In den Cyclotri- und -tetra(phosphazenen) ist der Mittelwert der beiden P–N-Bindungslängen innerhalb eines P–N–P-Segmentes in der Regel nahezu gleich dem Mittelwert über alle cyclischen P–N-Abstände^{2–6, 13–15)}. Die Verlängerung eines P–N-Abstandes bedingt damit im gleichen Segment die Verkürzung des zweiten. In 1 wird ein geringfügig aber signifikant abweichendes Verhalten beobachtet, da in den beiden P–N–P-Segmenten mit unterschiedlichen Bindungslängen die entsprechende Verkürzung der jeweils zweiten P–N-Bindung nicht eintritt. Ein Einfluß der Wasserstoffbrücken (Diskussion s. u.), an denen gerade die beiden N-Atome in den oben erwähnten P–N–P-Segmenten beteiligt sind, ist hier nicht auszuschließen. Der registrierte Effekt ist jedoch zu gering, um weitergehende Schlüsse zu ziehen.

Die P–N_{Amin}-Bindung besitzt bei einer Länge von $1.601(3) \text{ Å}$ erhebliche Doppelbindungsanteile, die durch Beteiligung des freien Elektronenpaares am Stickstoff ermöglicht werden (angenommene P–N-, „Einfach“-bindungs-länge: 1.77 Å ^{16, 17)}). Als Folge der

¹⁰⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham 1962.

¹¹⁾ R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).

¹²⁾ M. W. Dougill, J. Chem. Soc. **1963**, 3211.

¹³⁾ D. Millington, T. J. King und D. B. Sowerby, J. C. S. Dalton **1973**, 396.

¹⁴⁾ G. J. Bullen und P. E. Dann, J. C. S. Dalton **1974**, 705.

¹⁵⁾ M. J. Begley, D. Millington, T. J. King und D. B. Sowerby, J. C. S. Dalton **1974**, 1162.

¹⁶⁾ E. Hobbs, D. E. C. Corbridge und B. Raistrick, Acta Crystallogr. **6**, 621 (1953).

¹⁷⁾ D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. **17**, 671 (1964).

Tab. 1. Atomparameter mit Standardabweichungen^{*)}

Lageparameter

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
P1	0,26407(9)	0,86448(14)	0,28396(4)	F1	0,22502(26)	0,70992(37)	0,21425(10)
P2	0,15695(11)	0,67908(20)	0,40055(5)	F2	0,04993(31)	0,43946(54)	0,40287(14)
P3	0,49508(11)	0,67567(18)	0,39663(5)	F3	0,07734(32)	0,84387(63)	0,44993(13)
N1	0,11646(30)	0,79107(54)	0,32468(14)	F4	0,60000(30)	0,43412(49)	0,39547(12)
N2	0,34613(37)	0,62216(66)	0,43626(15)	F5	0,62936(28)	0,83697(57)	0,44320(13)
N3	0,45371(30)	0,79001(53)	0,32068(14)	H1	0,3239(39)	0,1968(63)	0,2441(17)
N4	0,25293(34)	0,16126(52)	0,26271(17)	H2	0,1526(39)	0,2115(59)	0,2415(15)

Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	2,75(3)	2,63(3)	3,54(3)	0,07(2)	0,59(2)	0,31(2)
P2	3,77(4)	5,02(5)	4,07(6)	-0,25(3)	1,33(3)	0,54(4)
P3	3,36(4)	4,42(4)	3,81(4)	0,70(3)	0,31(3)	0,41(3)
N1	2,87(10)	4,35(13)	4,27(14)	-0,35(9)	0,70(9)	0,66(11)
N2	4,77(13)	6,14(17)	3,42(14)	0,46(12)	0,81(11)	0,87(12)
N3	2,99(10)	4,30(13)	4,17(14)	0,61(9)	1,01(9)	0,83(10)
N4	2,90(11)	3,10(11)	5,40(17)	0,18(9)	1,10(10)	0,71(12)
F1	6,28(11)	3,65(8)	3,70(10)	-0,05(8)	0,54(8)	-0,12(7)
F2	6,63(13)	7,68(15)	8,04(16)	-2,60(12)	1,37(11)	3,16(13)
F3	6,89(13)	10,82(20)	6,16(14)	1,99(14)	3,49(11)	-0,57(13)
F4	7,02(13)	6,67(13)	6,20(13)	-3,80(11)	1,72(10)	-2,02(11)
F5	5,01(11)	8,70(16)	6,41(13)	1,35(11)	-1,37(9)	-0,06(12)

C 78/75 Tab. 1

^{*)} Die Ziffern in Klammern bezeichnen hier und in den folgenden Tabellen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Tab. 2. Bindungswinkel

N1—P1—N3	116.9(2)°	F2—P2—F3	98.3(2)°	F4—P3—N2	109.4(2)°
F1—P1—N4	106.9(2)°	F2—P2—N1	108.9(2)°	F4—P3—N3	108.7(2)°
F1—P1—N1	105.2(2)°	F2—P2—N2	109.2(2)°	F5—P3—N2	109.0(2)°
F1—P1—N3	105.8(2)°	F3—P2—N1	110.2(2)°	F5—P3—N3	110.0(2)°
N1—P1—N4	110.6(2)°	F3—P2—N2	108.5(2)°	P1—N1—P2	121.5(2)°
N3—P1—N4	110.6(2)°	N2—P3—N3	119.3(2)°	P2—N2—P3	120.8(2)°
N1—P2—N2	119.7(2)°	F4—P3—F5	98.3(2)°	P1—N3—P3	121.5(2)°

größeren Elektronendichte am Phosphor ist der P—F-Abstand in der FPNH₂-Gruppe (1,547 Å) gegenüber denen in den FPF-Gruppierungen vergrößert. Der Mittelwert über alle P—F-Bindungen beträgt wie in 2 1,521 Å. Die P—N—P-Winkel des Sechsrings weisen bei nur geringen Unterschieden einen Mittelwert von 121,3° auf. Dagegen ist der cyclische N—P—N-Winkel am aminosubstituierten Phosphor mit 116,9° gegenüber den beiden restlichen (119,3° bzw. 119,7°) signifikant kleiner. Diese Tendenz wurde auch bei anderen Cyclo(tri)phosphazenen mit Elektronendonatoren am Phosphor beobachtet^{2-6, 18)}.

¹⁸⁾ S. Pohl und B. Krebs, in Vorbereitung.

Extremwerte wurden beim geminalen $N_3P_3F_4(NH_2)_2$ (3) ermittelt¹⁸⁾. Der entsprechende Winkel beträgt hier 110.4° . Ein Phosphoratom ist in dieser Verbindung bei etwa gleicher Länge der vier P–N-Bindungen damit nahezu tetraedrisch von Stickstoffatomen umgeben.

Für die F–P–F-Winkel wurden in den bisher untersuchten fluorsubstituierten trimeren Cyclophosphazenen sehr konstante Werte gefunden^{6,12,18)}; sie liegen zwischen 96 und 99° . In 1 betragen beide Winkel 98.3° .

Der F–P–N_{Amin}-Winkel steht mit 106.9° ebenfalls im Einklang mit Werten anderer Verbindungen, die verschiedene Substituenten am Phosphor tragen^{2–6,17)}. Die Variationsbreite dieser Winkel beträgt bei den untersuchten Strukturen etwa 7° . Eine Abhängigkeit von der Art des Substituenten läßt sich nicht eindeutig erkennen.

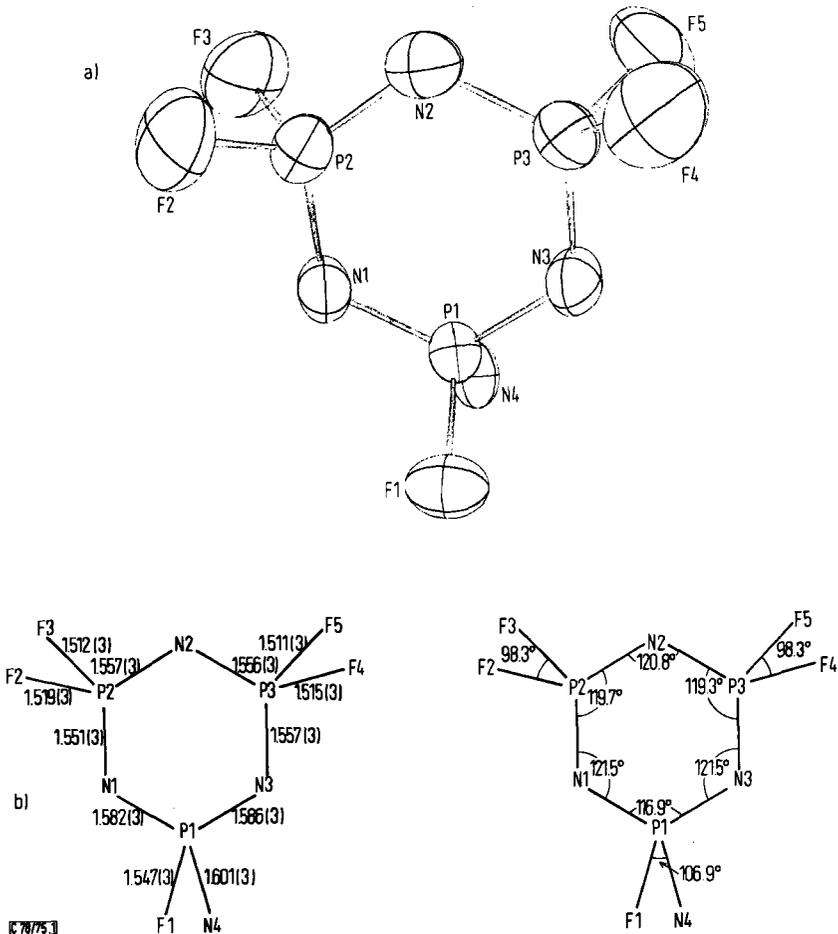


Abb. 1. Molekül von 1 im Kristall.

a) Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit); b) Bindungsabstände (Å) und -winkel

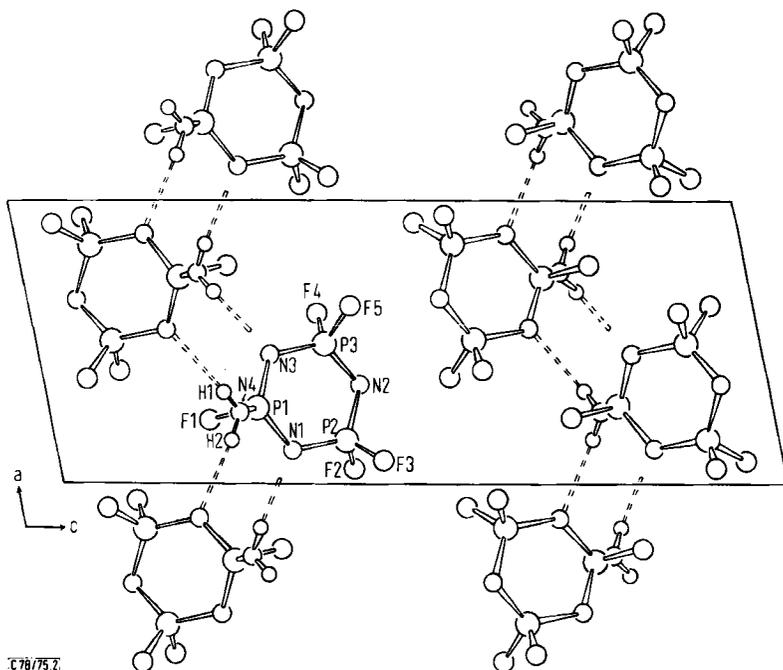


Abb. 2: 1: Projektion der Elementarzelle parallel zur *b*-Achse (gestrichelte Linien: Wasserstoffbrückensystem)

Mit der Lokalisierung der H-Atome konnte in **1** ein Wasserstoffbrückensystem festgestellt werden, das die Moleküle schichtartig miteinander verbindet (siehe Abb. 2). Die ausschließliche Bildung von H-Brücken zum cyclischen Stickstoff bestätigt theoretische Untersuchungen, die für diese Atome die größte Nettoelektronendichte berechnet haben¹⁹⁾.

Die in der Röntgenstrukturanalyse ermittelten N–H-Abstände sind erwartungsgemäß erheblich kürzer (Mittelwert 0,81 Å) als die theoretische Bindungslänge (1,01 Å). Bei Annahme dieses theoretischen Wertes, jedoch unter Beibehaltung der experimentell ermittelten Bindungswinkel am Amino-Stickstoff, ergeben sich in den linearen N–H...N-Brücken (N–H...N-Winkel 177 und 172°) H...N-Wasserstoffbrückenabstände von 2,15 Å. Gegenüber der Summe der van der Waals-Radien für H und N von 2,7 Å²⁰⁾ beträgt die Verkürzung etwa 0,55 Å.

Die entsprechenden N...N-Abstände (3,16, 3,17 Å) liegen im Bereich der für N–H...N-Brücken akzeptierten Werte. **1** verfügt damit über ein in dieser Stärke und Ausdehnung bei Cyclophosphazenen bisher nicht beobachtetes Wasserstoffbrückensystem. Die Röntgenstrukturanalyse an **3**¹⁸⁾ zeigt jedoch, daß sich aus der Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken kein strukturbestimmender Einfluß ergeben muß. Es konnten bei dieser Verbindung lediglich H...X-Kontakte (X = N, F) beobachtet werden,

¹⁹⁾ J. P. Faucher, J. Devanneaux, C. Leibovici und J. F. Labarre, *J. Mol. Struct.* **10**, 439 (1971).

²⁰⁾ L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

deren interatomare Abstände nur geringfügig unter der Summe der van der Waals-Radien liegen. Außerhalb des diskutierten H-Brückensystems betragen die kürzesten intermolekularen Abstände für N...N: 3.366 Å, N...F: 3.009 Å, N...H: 2.68 Å, F...H: 2.74 Å.

Herrn Dr. E. Niecke (Göttingen) danken wir sehr für die Bereitstellung der untersuchten Substanz und für zahlreiche Diskussionen. Herrn Prof. H. K. Müller-Buschbaum und Herrn Prof. W. Preetz (Kiel) gilt unser Dank für die Gewährung von Meßzeit am Diffraktometer in Kiel. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeit.

[78/75]