

# Zum System Essigsäure–Trifluoressigsäure: Bildung und Kristallstruktur eines über zwei sehr ungleiche Wasserstoffbrücken cyclisch-heterodimeren 1:1-Addukts <sup>☆</sup>

Michaela Schilling <sup>1</sup>, Klemens Bartmann, Dietrich Mootz <sup>\*</sup>

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, 40225 Düsseldorf, Germany*

Eingegangen am 24 August 1994; akzeptiert am 22 November 1994

## Abstract

Acetic acid forms an equimolar adduct with trifluoroacetic acid which melts congruently at  $-38^{\circ}\text{C}$ . Its crystal structure is monoclinic with the space group  $P2_1/n$  and  $Z=4$  formula units  $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{CF}_3\text{COOH}$  per unit cell. The lattice parameters are  $a=5.241(4)$ ,  $b=6.684(4)$  and  $c=19.45(2)$  Å, and  $\beta=93.33(6)^{\circ}$  at  $-150^{\circ}\text{C}$ . The adduct is molecular with the acid molecules being linked by two hydrogen bonds with very unequal  $\text{O}\cdots\text{O}$  distances of  $2.761(5)$  and  $2.571(4)$  Å to form cyclic heterodimers.

## Zusammenfassung

Essigsäure bildet mit Trifluoressigsäure ein äquimolares Addukt, das bei  $-38^{\circ}\text{C}$  kongruent schmilzt. Seine Kristallstruktur ist monoklin mit der Raumgruppe  $P2_1/n$  und  $Z=4$  Formeleinheiten  $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{CF}_3\text{COOH}$  pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen  $a=5,241(4)$ ,  $b=6,684(4)$ ,  $c=19,45(2)$  Å und  $\beta=93,33(6)^{\circ}$  bei  $-150^{\circ}\text{C}$ . Das Addukt ist molekular, und die Säuremoleküle sind über zwei Wasserstoffbrücken mit sehr ungleichen  $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abständen von  $2,761(5)$  und  $2,571(4)$  Å zu cyclischen Heterodimeren verknüpft.

*Keywords:* Acetic acid; Trifluoroacetic acid; Adduct formation; Crystal structure determination; Hydrogen bonding

## 1. Einleitung

Das System Essigsäure–Trifluoressigsäure ist schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Aus Messungen der Molvolumina, Viskositäten und Leitfähigkeiten flüssiger Lösungen wurde auf eine Tendenz zur Bildung von Addukten der Zusammensetzung 1:1 und 1:2 geschlossen [2]. Ein über Wasserstoffbrücken cyclisches Heterodimeres wurde durch Mikrowellen- [3] und IR-Spektroskopie [4] in der Gasphase nachgewiesen sowie CNDO/2-Berechnungen unterzogen [5]. Heterodimerisation wurde auch durch Dampfdichtemessungen untersucht [6]. Ein tiefschmelzendes festes 1:1-Addukt ergab sich aus partiell vermessenen Liquiduslinien des Systems [7].

Das Schmelzdiagramm sollte nun überprüft und vervollständigt und das feste Addukt auch durch seine Kristallstruktur

charakterisiert werden. Diese interessierte vor dem Hintergrund der bekannten unterschiedlichen Assoziation der Moleküle über Wasserstoffbrücken in den kristallinen Komponenten, nämlich zu unendlichen Ketten im Fall der Essigsäure [8,9] und zu cyclischen Dimeren im Fall der Trifluoressigsäure [10]. Es stellte sich auch die Frage, ob das Addukt überhaupt molekular sein würde, wie die 1:1-Addukte der Essigsäure mit Orthophosphorsäure [11] und mit Fluorwasserstoff [12], oder aber ionisch, also einem Acetacidiumsalz entsprechend, wie die weiteren 1:1-Addukte mit Schwefelsäure [13], Fluorsulfonsäure [14] und Trifluormethylsulfonsäure [12]. Über die Untersuchungen und deren Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

## 2. Experimentelles und Berechnungen

Das Schmelzdiagramm des Systems  $\text{CH}_3\text{COOH}\cdot\text{CF}_3\text{COOH}$  wurde mit DTA bestimmt und mit temperaturabhängiger Röntgenpulverbeugung kontrolliert. Für die DTA

<sup>☆</sup> Teil 34 der Serie Fluoride und Fluorosäuren. Zu 31 bis 33, siehe [1]. Herrn Professor Dr U. Engelhardt zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> Zu einem Teil aus der geplanten Dissertation der Autorin.

\* Autor für Korrespondenz.

Tabelle 1

Das Addukt  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ : Kristallographische Daten sowie Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen

Schmelzpunkt	– 38 °C
Meßtemperatur	– 150 °C
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe; Z	$P2_1/n$ ; 4
Gitterkonstanten	$a = 5,241(4) \text{ \AA}$ $b = 6,684(4) \text{ \AA}$ $c = 19,45(2) \text{ \AA}$ $\beta = 93,33(6)^\circ$
Volumen	$680,2(10) \text{ \AA}^3$
ber. Dichte	$1,70 \text{ g cm}^{-3}$
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$	$2,0 \text{ cm}^{-1}$
2 $\theta$ -Bereich	3–60°
unabh. Reflexe: beob. <sup>a</sup> ; alle	1189; 1975
variierte Parameter	120
Gewichtung <sup>b</sup>	$g = 0,00036$
$R^c$ ; $R_w^c$	0,077; 0,089
$\Delta\rho$ ; min.; max.	– 0,46; + 0,56 e $\text{\AA}^{-3}$

<sup>a</sup>  $|F_o| \geq 4\sigma_F$ .

<sup>b</sup>  $g$  in  $w = 1/(\sigma_F^2 + g|F_o|^2)$ .

<sup>c</sup> Nur mit den beobachteten Reflexen.

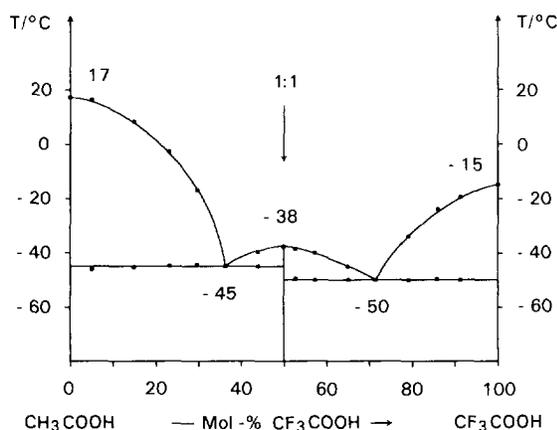


Abb. 1. Das Schmelzdiagramm des Systems  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$  mit eingezeichneten DTA-Messpunkten.

wurden Mischungen der Komponenten ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ : Roth, Rotipuran p.a., 99,5%–100%;  $\text{CF}_3\text{COOH}$ : Riedel-de Haën, 99%) mit abgestufter Zusammensetzung in zuschraubbare Ampullen aus PTFE mit einer Thermoelement ( $\text{Fe}/\text{CuNi}$ )-Innenführung abgefüllt und in einer im Arbeitskreis entwickelten Apparatur nach Abschrecken auf  $-196 \text{ °C}$  mit  $1 \text{ °C min}^{-1}$  als Aufheizrate vermessen. Mit Röntgenpulverbeugung wurden kleinere Probemengen in dünnwandigen Glaskapillaren auf einer Guinier/Simon-Kamera untersucht.

Ein für die Strukturbestimmung des Addukts  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$  geeigneter Einkristall wurde erst nach zahlreichen Versuchen in einer sehr dünnen Kapillare (Durchmesser 0,1 mm) und bei sehr geringer Ziehgeschwindigkeit erhalten. Zum Einsatz kam ein Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussierter Wärmestrahlung [15] in situ auf einem auch für die angeschlossenen Röntgenbeugungsmessungen bei  $-150 \text{ °C}$  verwendeten Vierkreis-Diffraktometer AED 2 (Siemens). Die kristallographischen

Daten wurden nach gängigen Methoden bestimmt und die Reflexintensitäten mit graphitmonochromatisierter Mo  $\text{K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) und variabler  $\Omega/\theta$ -Abtastung gemessen. Die Struktur wurde mit Direktmethoden gelöst und durch Minimieren der Funktion  $M = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  nur mit den signifikant beobachteten Reflexen verfeinert. Die H-Atome wurden direkt lokalisiert und ebenfalls frei verfeinert. Sieben wahrscheinlich durch Umwegenregung stärker verfälschte Reflexe wurden von den abschließenden Berechnungen ausgeschlossen.

Einige numerische Angaben zur Intensitätsmessung und Strukturverfeinerung stehen in Tabelle 1. Die Berechnungen wurden auf einem Rechner VAX-Station 3200 (Digital) mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS [16] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401299, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Das mit Liquidus- und Soliduslinien erhaltene Schmelzdiagramm des Systems  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$  ist in Abb. 1

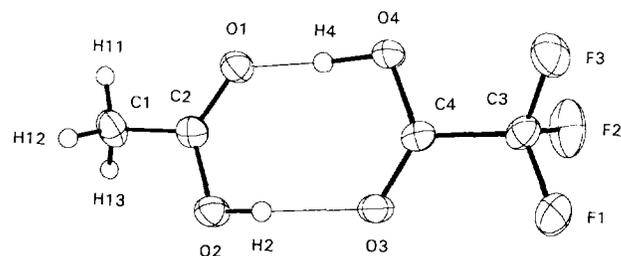


Abb. 2. Das Addukt  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ : Ein cyclisches Heterodimeres als asymmetrische Einheit der Kristallstruktur mit 50%-Ellipsoiden für die Nichtwasserstoffatome.

Tabelle 2

Das Addukt  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ : Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	x	y	z	$100U_{\text{eq}/\text{H}^a}$
F1	– 0,2041(5)	0,1368(4)	0,0507(1)	4,51(9)
F2	– 0,2277(6)	– 0,1814(4)	0,0674(1)	4,72(9)
F3	– 0,5409(4)	0,0090(4)	0,0900(1)	3,49(7)
O1	– 0,0549(5)	– 0,0829(4)	0,3296(1)	2,93(8)
O2	0,2785(5)	0,1113(4)	0,3054(1)	3,02(9)
O3	0,0254(5)	0,1178(4)	0,1769(1)	2,57(8)
O4	– 0,2945(5)	– 0,0800(4)	0,2105(1)	2,73(8)
C1	0,2653(9)	– 0,0050(7)	0,4191(2)	3,24(12)
C2	0,1474(7)	0,0021(5)	0,3474(2)	2,43(10)
C3	– 0,2886(7)	– 0,0030(6)	0,0928(2)	2,46(10)
C4	– 0,1680(7)	0,0212(5)	0,1658(2)	2,04(9)
H11	0,167(10)	– 0,082(8)	0,444(3)	5(2)
H12	0,253(9)	0,113(8)	0,438(2)	4(1)
H13	0,448(122)	– 0,039(10)	0,423(3)	8(2)
H2	0,199(6)	0,115(5)	0,265(2)	0,4(8)
H4	– 0,185(8)	– 0,083(7)	0,260(2)	3(1)

<sup>a</sup>  $U_{\text{eq}}[\text{\AA}^2] = (1/3) \cdot (U_{11}a^*a^2 + \dots + U_{23}b^*c^*bc \cdot \cos \alpha)$ .

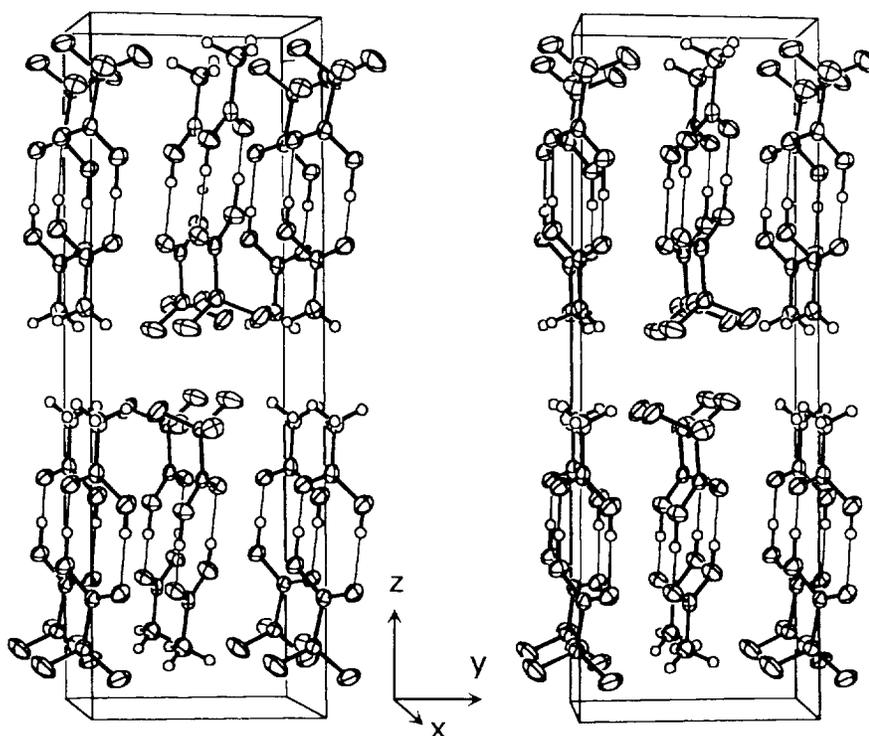


Abb. 3. Das Addukt  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ : Ein größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur in stereoskopischer Darstellung.

dargestellt. Mit ihm wird die frühere Angabe [7] zur Existenz eines festen 1:1-Addukts bestätigt. Der kongruente Schmelzpunkt wurde zu  $-38^\circ\text{C}$  bestimmt.

Die grundlegenden kristallographischen Daten des Addukts stehen in Tabelle 1, die Atomparameter in Tabelle 2. Die Kristallstruktur ist einschließlich der H-Atome vollständig geordnet. Eine Formeleinheit  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$  in allgemeiner Lage bildet die asymmetrische Einheit. Diese ist in Abb. 2 dargestellt. Wie zu erkennen, ist das Addukt auch im festen Zustand cyclisch-heterodimer aufgebaut. Tabelle 3 enthält interatomare Abstände und Winkel.

Die beiden Wasserstoffbrücken des Dimers sind innerhalb der einfachen Standardabweichungen linear. Die vom  $\text{CF}_3\text{COOH}$ -Molekül (stärkere Säure) donierte und vom  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Molekül (stärkere Base) akzeptierte Brücke hat einen viel kürzeren  $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstand als die andere mit Vertausch dieser Funktionen. Daß für solche Abstände *beide* Funktionen maßgeblich sind, also die Acidität des Donators *und* die Basizität des Akzeptors der Wasserstoffbrücke, zeigt schon der Vergleich mit den Kristallstrukturen der beiden Säuren einzeln. Die analogen Abstände sind dort (bei jeweils  $-190^\circ\text{C}$ ) mit  $2,625(4)$  Å für  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [8] und  $2,648(3)$  Å für  $\text{CF}_3\text{COOH}$  [10] einander recht ähnlich und innerhalb des Bereichs der hier für das Addukt beobachteten.

Ein größerer Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abb. 3 dargestellt. Die Heterodimeren liegen mit den Längsachsen annähernd senkrecht zur *b*-Achse und mit den Zentren dicht bei  $0,0,1/4$  und den äquivalenten Positionen. Damit kann ihre Packung bei nur minimaler Erniedrigung der Symmetrie und Änderung von Atomlagen aus einer solchen mit derselben Raumgruppe, aber halbiertes *c*-Achse, von zentrosymme-

Tabelle 3

Das Addukt  $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ : Interatomare Abstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) mit Standardabweichungen in Klammern

Essigsäuremolekül		Trifluoressigsäuremolekül	
C1–H11	0,89(5)	C3–F1	1,334(5)
C1–H12	0,88(5)	C3–F2	1,336(5)
C1–H13	0,99(7)	C3–F3	1,323(4)
C1–C2	1,494(6)	C3–C4	1,530(5)
C2–O1	1,234(5)	C4–O3	1,211(4)
C2–O2	1,318(5)	C4–O4	1,310(5)
O2–H2	0,87(3)	O4–H4	1,09(4)
H11–C1–H12	104(5)	F1–C3–F2	107,7(3)
H11–C1–H13	115(5)	F1–C3–F3	107,5(3)
H12–C1–H13	106(5)	F2–C3–F3	107,4(3)
C2–C1–H11	108(3)	C4–C3–F1	111,2(3)
C2–C1–H12	109(3)	C4–C3–F2	110,0(3)
C2–C1–H13	115(4)	C4–C3–F3	112,9(3)
C1–C2–O1	123,3(4)	C3–C4–O3	121,2(3)
C1–C2–O2	113,2(3)	C3–C4–O4	111,3(3)
O1–C2–O2	123,5(3)	O3–C4–O4	127,5(3)
C2–O2–H2	110(2)	C4–O4–H4	109(2)
Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Molekülen			
	$\text{O} \cdots \text{O}$	$\text{H} \cdots \text{O}$	$\text{O} \cdots \text{O}$
	(Å)	(Å)	( $^\circ$ )
O2–H2 $\cdots$ O3	2,761(5)	1,89(3)	179(3)
O4–H4 $\cdots$ O1	2,571(4)	1,48(4)	176(4)

trischen *Homodimeren* hergeleitet werden. Eine Kristallstruktur genau dieses Typs für eine substituierte Essigsäure scheint aber noch nicht gefunden zu sein.

#### Danksagung

Dank für Förderung dieser Arbeit gilt dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-West-

falen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Jost Henkel-Stiftung.

## Literatur

- [1] D. Stäben und D. Mootz, *Z. Naturforsch.*, **48b** (1993) 1057; H.G. Ang, M.F. Klapdor, W.L. Kwik, Y.W. Lee, H.-G. Mack, D. Mootz, W. Poll und H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 6929; O. Dunkelberg, A. Haas, M.F. Klapdor, D. Mootz und W. Poll, *Chem. Ber.*, **127** (1994) 1871.
- [2] Yu. Ya. Fialkov und V.S. Zhikharev, *J. Gen. Chem. USSR*, **33** (1963) 3402.
- [3] C.C. Costain und G.P. Srivastava, *Bull. Nat. Inst. Sci. India*, **30** (1965) 84; C.C. Costain und G.P. Srivastava, *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 1620; H.O. Gautam, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **8** (1970) 713.
- [4] D. Clague und A. Novak, *J. Mol. Struct.*, **5** (1970) 149.
- [5] B.M. Rode, A. Engelbrecht und W. Jakubetz, *Chem. Phys. Lett.*, **18** (1973) 285.
- [6] S.D. Christian, H.E. Affsprung und C. Ling, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2378.
- [7] F. Kohler, G.H. Findenegg und M. Bobik, *J. Phys. Chem.*, **78** (1974) 1709.
- [8] I. Nahrungbauer, *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 453.
- [9] P.-G. Jönsson, *Acta Crystallogr.*, **B27** (1971) 893.
- [10] I. Nahrungbauer, J.-O. Lundgren und E.K. Andersen, *Acta Crystallogr.*, **B35** (1979) 508.
- [11] P.-G. Jönsson, *Acta Chem. Scand.*, **26** (1972) 1599.
- [12] K. Bartmann und D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **601** (1991) 31.
- [13] P.-G. Jönsson und I. Olovsson, *Acta Crystallogr.*, **B24** (1968) 559.
- [14] A. Kvik, P.-G. Jönsson und I. Olovsson, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2775.
- [15] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.*, **18** (1985) 316.
- [16] SHELXTL PLUS, *Structure Determination System*, Revision 4.21/V, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1990.