

Kristallstrukturen von Chlordifluor- und Dichlorfluoressigsäure. Assoziation zu einem cyclischen Dimeren und einer stark gefalteten Kette ☆

Michaela Schilling, Dietrich Mootz *

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

Eingegangen den 19 Januar 1995; akzeptiert den 17 Februar 1995

Abstract

The crystal structures of CClF_2COOH (monoclinic, space group $P2_1/c$, $Z=4$ molecules per unit cell; lattice parameters $a=8.242$, $b=5.658$, $c=9.435$ Å and $\beta=102.58^\circ$) and CCl_2FCOOH (orthorhombic, $Pbcn$, $Z=16$; $a=16.158$, $b=5.976$ and $c=20.93$ Å) have been determined at -150°C . The molecules form hydrogen-bonded cyclic dimers in CClF_2COOH (just as in solid CF_3COOH and CCl_3COOH), but strongly folded chains of a new type in CCl_2FCOOH .

Zusammenfassung

Die Kristallstrukturen von CClF_2COOH (monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$ Moleküle pro Elementarzelle; Gitterkonstanten $a=8,242$, $b=5,658$, $c=9,435$ Å und $\beta=102,58^\circ$) und CCl_2FCOOH (orthorhombisch, $Pbcn$, $Z=16$; $a=16,158$, $b=5,976$ und $c=20,93$ Å) wurden bei -150°C bestimmt. Die Moleküle bilden über Wasserstoffbrücken cyclische Dimere in CClF_2COOH (ganz wie in Kristallen von CF_3COOH und CCl_3COOH), aber stark gefaltete Ketten eines neuen Typs in CCl_2FCOOH .

Keywords: Crystal structures; Chlorodifluoroacetic acid; Dichlorodifluoroacetic acid; Cyclic dimers; Chain structure

1. Einleitung

Monocarbonsäuren im Festzustand sind durch Wasserstoffbrücken meistens zu cyclischen Dimeren assoziiert, seltener zu unendlichen Ketten [2]. Ketten treten z.B. bei der unsubstituierten Essigsäure auf [3], Dimere dagegen bei der Trifluor- und der Trichloressigsäure [4]. Im Rahmen schon publizierter [1,5] und noch laufender eigener Arbeiten zur Kristallchemie perhalogener Essigsäuren interessierten nun Strukturbestimmungen an der Chlordifluor- und Dichlorfluoressigsäure. Über Durchführung und Ergebnisse dieser Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

2. Experimentelles und Berechnungen

Einkristalle der beiden Säuren wurden in dünnwandigen Glaskapillaren in situ auf einem mit einer Tieftemperatur-

anlage ausgestatteten Diffraktometer AED2 (Siemens) nach einem Miniatur-Zonenschmelzverfahren mit fokussierter Wärmestrahlung [6] gezüchtet. Die erhaltenen Kristalle wurden auf -150°C abgekühlt, die kristallographischen Daten in der üblichen Weise bestimmt und die Reflexintensitäten mit graphitmonochromatisierter $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda=0,71073$ Å) und variabler Ω/Θ -Abtastung gemessen.

Die Strukturen wurden mit Direktmethoden gelöst und durch Minimieren der Funktion $M = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ nur mit den signifikant beobachteten Reflexen verfeinert. Auch alle H-Atome konnten voraussetzungsfrei lokalisiert und frei verfeinert werden. Im Fall der Säure CCl_2FCOOH wurden sechs Reflexe mit offensichtlich größeren Meßfehlern von der letzten Verfeinerung ausgeschlossen. Die Gewichtung war hier für alle Reflexe dieselbe (Einheitsgewichte), während für CClF_2COOH die Funktion $w = 1/(\sigma_F^2 + g \cdot |F_o|^2)$ mit einem angepaßten Wert für den Koeffizienten g von 0,0005 benutzt wurde.

Einige numerische Angaben zu den Untersuchungen stehen in Tabelle 1. Benutzt wurde das Programmsystem SHELXTL PLUS [7] auf einer VAX-Station 3200 (Digital).

☆ Herrn Professor Dr. G. Wulff zum 60. Geburtstag gewidmet. Teil 35 der Serie Fluoride und Fluorosäuren. Zu Teil 34, siehe Lit. [1].

* Autor für Korrespondenz.

Tabelle 1

Kristallographische Daten, Angaben zu den Intensitätsmessungen und Strukturverfeinerungen

	CClF ₂ COOH	CCl ₂ FCOOH
Schmelzpunkt (°C)	+23	–10
Meßtemperatur (°C)	–150	–150
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> ; 4	<i>Pbcn</i> ; 16
Gitterkonstanten:		
<i>a</i> (Å)	8,242(4)	16,158(8)
<i>b</i> (Å)	5,658(2)	5,976(3)
<i>c</i> (Å)	9,435(4)	20,93(1)
β (°)	102,58(2)	
<i>V</i> (Å ³)	429,4(3)	2020,7(5)
ber. Dichte (g cm ⁻³)	2,02	1,93
μ (MoK α) (cm ⁻¹)	8,1	11,8
2 θ -Bereich (°)	3–70	3–60
unabh. Reflexe; beob. ^a ; alle	1585; 1890	2194; 2948
variierte Parameter	68	135
<i>R</i> ^b ; <i>R</i> _w ^b	0,037; 0,052	0,048; 0,051
$\Delta\rho$ (e Å ⁻³): min.; max.	–0,44; +0,69	–0,58; +0,73

^a |*F*_o| ≥ 4 σ _F.^b Nur mit den beobachteten Reflexen.

Tabelle 2

Atomkoordinaten und thermische Parameter

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	100 <i>U</i> _{eq(H)} ^a
<i>CClF₂COOH</i>				
Cl	0,62572(4)	0,18183(6)	0,67389(4)	2,94(1)
F1	0,8490(1)	0,3719(1)	0,56378(8)	2,35(2)
F2	0,6650(1)	0,6119(1)	0,61310(8)	2,42(2)
O1	1,0037(1)	0,3645(2)	0,84408(9)	1,78(2)
O2	0,8012(1)	0,6041(2)	0,89012(9)	2,04(2)
C1	0,7565(1)	0,4217(2)	0,6607(1)	1,67(3)
C2	0,8703(1)	0,4644(2)	0,8107(1)	1,51(2)
H	0,871(3)	0,632(4)	0,978(3)	5,0(7)
<i>CCl₂FCOOH</i>				
Cl1	0,91926(8)	0,1827(2)	0,68579(5)	4,43(4)
Cl2	0,81732(7)	0,4973(2)	0,61636(4)	3,67(3)
Cl3	0,61030(5)	0,4887(2)	1,02161(4)	2,43(2)
Cl4	0,58006(6)	0,8877(2)	0,94608(4)	2,84(3)
F1	0,9562(2)	0,5895(6)	0,6639(1)	5,6(1)
F2	0,7215(1)	0,7508(4)	0,9817(1)	2,45(6)
O1	0,8833(2)	0,7051(5)	0,7691(1)	2,93(8)
O2	0,7889(2)	0,4306(5)	0,7588(1)	3,38(9)
O3	0,7257(2)	0,5845(4)	0,8670(1)	2,54(7)
O4	0,6038(2)	0,4078(5)	0,8826(1)	2,70(8)
C1	0,8885(2)	0,4658(7)	0,6779(2)	2,8(1)
C2	0,8527(2)	0,5476(6)	0,7419(2)	2,18(9)
C3	0,6488(2)	0,6642(6)	0,9615(2)	1,72(8)
C4	0,6637(2)	0,5418(5)	0,8975(2)	1,80(8)
H2	0,767(4)	0,47(1)	0,793(3)	6(2)
H4	0,613(3)	0,343(9)	0,847(2)	5(1)

^a *U*_{eq} (Å²) = (1/3) · (U₁₁*a*² + U₂₂*b*² + U₃₃*c*² + 2U₁₂*bc* · cos α).

Weitere Details können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 491552 und

Tabelle 3

CClF₂COOH: Interatomare Abstände und Winkel mit Standardabweichungen in Klammern

Molekülgeometrie			
C1–C1	1,754(1) Å	C2–O1	1,215(1) Å
C1–F1	1,342(2)	C2–O2	1,302(2)
C1–F2	1,335(1)	O2–H	0,92(3)
C1–C2	1,538(2)		
Cl–C1–F1	109,6(1)°	C1–C2–O1	120,1(1)°
Cl–C1–F2	109,7(1)	C1–C2–O2	111,7(1)
F1–C1–F2	107,6(1)	O1–C2–O2	128,2(1)
C2–C1–C1	108,5(1)	C2–O2–H	111(2)
C2–C1–F1	109,7(1)	Cl–C1–C2–O1	89,8(1)
C2–C1–F2	111,7(1)	O1–C2–O2–H	5(2)
Wasserstoffbrücke			
	O···O (Å)	H···O (Å)	O–H···O (°)
O2–H···O1 ^a	2,674(2)	1,77(3)	170(2)
Weitere Winkel			
C2–O1···O2 ^a	122,5(1)°	C2–O1···O2 ^a –C2 ^a	–1,9(2)°
C2–O2···O1 ^a	109,3(1)		

^a 2–*x*, 1–*y*, 2–*z*.

Tabelle 4

CCl₂FCOOH: Interatomare Abstände und Winkel mit Standardabweichungen in Klammern

Molekül 1		Molekül 2	
C1–C11	1,771(4) Å	C3–C13	1,751(3) Å
C1–C12	1,737(4)	C3–C14	1,767(4)
C1–F1	1,353(5)	C3–F2	1,351(4)
C1–C2	1,537(5)	C3–C4	1,547(5)
C2–O1	1,207(5)	C4–O3	1,214(4)
C2–O2	1,295(5)	C4–O4	1,294(4)
O2–H2	0,82(6)	O4–H4	0,85(5)
Cl1–C1–Cl2	111,0(2)°	Cl3–C3–Cl4	111,2(2)°
Cl1–C1–F1	108,4(3)	Cl3–C3–F2	108,3(2)
Cl2–C1–F1	108,4(3)	Cl4–C3–F2	108,3(2)
C2–C1–Cl1	109,2(3)	C4–C3–Cl3	113,2(2)
C2–C1–Cl2	111,2(3)	C4–C3–Cl4	107,3(2)
C2–C1–F1	108,6(3)	C4–C3–F2	108,4(3)
C1–C2–O1	120,4(3)	C3–C4–O3	119,0(3)
C1–C2–O2	111,5(3)	C3–C4–O4	112,6(3)
O1–C2–O2	128,1(3)	O3–C4–O4	128,4(3)
C2–O2–H2	116(4)	C4–O4–H4	111(4)
F1–C1–C2–O1	3,1(5)	F2–C3–C4–O3	–18,5(4)
O1–C2–O2–H2	–2(5)	O3–C4–O4–H4	2(4)
Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Molekülen			
	O···O (Å)	H···O (Å)	O–H···O (°)
O2–H2···O3	2,649(4)	1,83(6)	171(7)
O4–H4···O1 ^b	2,675(4)	1,83(5)	172(5)
Weitere Winkel			
C2–O1···O4 ^a	143,6(2)°	C4–O3···O2	134,0(2)°
C2–O2···O3	110,7(2)	C4–O4···O1 ^b	115,8(2)
C1–C2–O1···O4 ^a	–160,0(3)	C3–C4–O3···O2	177,8(2)
C1–C2–O2···O3	–178,0(2)	C3–C4–O4···O1 ^b	176,1(2)
C2–O1···O4 ^a –C4 ^a	–83,5(3)	C4–O3···O2–C2	172,9(4)

^a 1,5–*x*, 0,5+*y*, *z*.^b 1,5–*x*, –0,5+*y*, *z*.

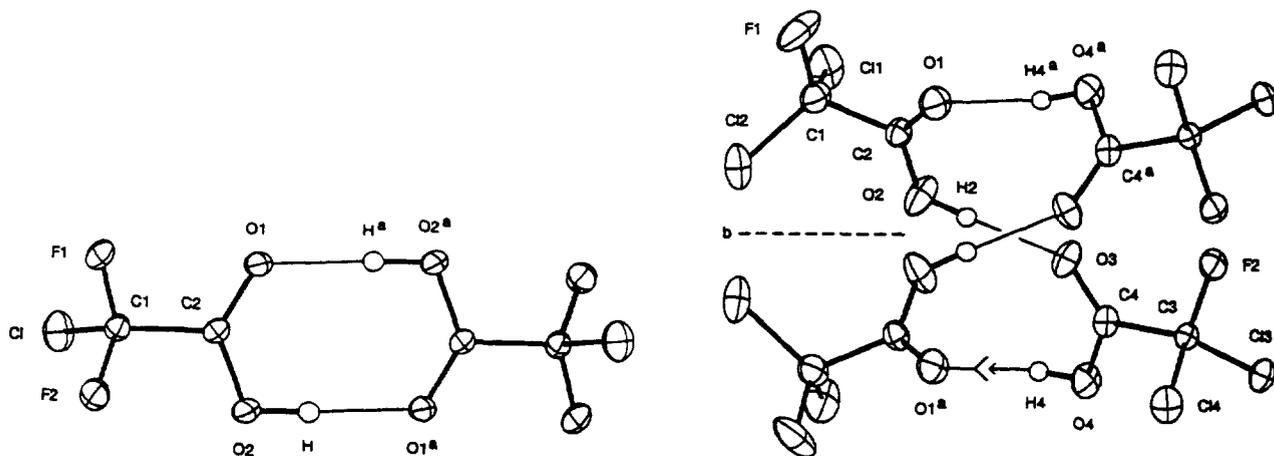


Abb. 1. Darstellung der Moleküle und ihrer Verknüpfung durch Wasserstoffbrücken. Oben das zentrosymmetrische cyclische Dimere in CCIF_2COOH (50%-Ellipsoide), unten die durch die Gleitspiegelebene b der Raumgruppe erzeugte stark gefaltete Kette aus abwechselnd zwei unabhängigen Molekülen in CCl_2FCOOH (Parallelprojektion in Kettenrichtung gegen die b -Achse, 40%-Ellipsoide).

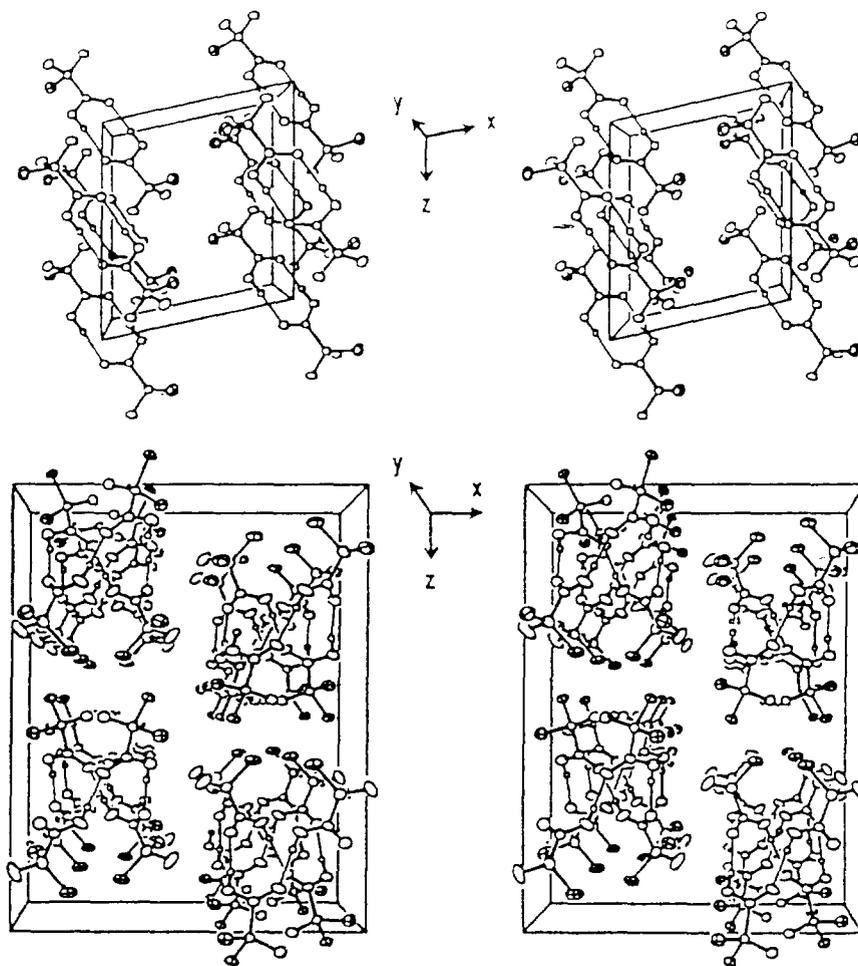


Abb. 2. Größere Ausschnitte aus den Kristallstrukturen in stereoskopischer Darstellung. Ellipsoide mit Äquatoren nur für die Cl-Atome. Oben CCIF_2COOH , unten CCl_2FCOOH (Blick hier wieder in Richtung der Ketten, diese erscheinen gegenüber der Projektion in Abb. 1 aber um 90° verdreht).

CSD 491551, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die grundlegenden kristallographischen Daten der beiden homologen Säuren stehen in Tabelle 1, die Atomparameter in Tabelle 2 sowie interatomare Abstände und Winkel in den Tabellen 3 und 4. Die Strukturen sind einschließlich der H-Atome vollständig geordnet. Die Assoziation der Moleküle durch Wasserstoffbrücken ist in Abb. 1 dargestellt.

Die asymmetrische Einheit der Säure CCl_2FCOOH besteht aus einem einzelnen Molekül in allgemeiner Lage. Je zwei benachbarte Moleküle bilden um ein Inversionszentrum der Raumgruppe herum ein cyclisches Dimeres, also ganz wie bei den weiteren homologen Säuren CF_3COOH und CCl_3COOH (siehe Einleitung). Lediglich die Packung der Dimeren zum Kristall ist jeweils verschieden. Für CCl_2FCOOH ist sie in Abb. 2 gezeigt.

In der Kristallstruktur von CCl_2FCOOH tritt dagegen überraschenderweise ein unendliches Kettenassoziat auf. Es wird durch eine Gleitspiegelebene der Raumgruppe aus zwei unabhängigen Molekülen (wieder in allgemeiner Lage) erzeugt und stellt einen neuen Typ dar, indem es anders als die bekannte mehr oder weniger planare Kette z.B. in der festen unsubstituierten Essigsäure (siehe Einleitung) stark gefaltet ist. So kommen auf eine ganze Translationsperiode in Kettenrichtung von ca. 6 Å (*b*-Achse) bereits vier Moleküle, dagegen in CH_3COOH auf ca. 7 Å erst zwei. Eine

stereoskopische Darstellung der Faltung und der Packung der Ketten findet sich in Abb. 2.

Es fällt auf, daß die (berechnete) Festkörperdichte von CCl_2FCOOH mit dem neuen Kettenassoziat kleiner ist als die von CCl_2FCOOH (Tabelle 1). Das wirft die Frage auf, ob die Strukturbestimmung von CCl_2FCOOH an einer metastabilen Phase erfolgt ist. Versuche zur Klärung dieser Frage können zur Zeit nicht durchgeführt werden.

Danksagung

Dank für Förderung dieser Arbeit gilt dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Jost Henkel-Stiftung.

Literatur

- [1] M. Schilling, K. Bartmann und D. Mootz, *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- [2] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr.*, B32 (1976) 775.
- [3] I. Nahringsbauer, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 453; P.-G. Jönsson, *Acta Crystallogr.*, B27 (1971) 893.
- [4] I. Nahringsbauer, J.-O. Lundgren und E.K. Andersen, *Acta Crystallogr.*, B35 (1979) 508; P.-G. Jönsson und W.C. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 4433.
- [5] D. Mootz und M. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 7435.
- [6] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.*, 18 (1985) 316.
- [7] SHELXTL PLUS, *Structure Determination System*, Revision 4.21/V, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1990.