

Die Kristallstruktur des N,N -Dijodformamids $HCONJ_2$

Von

H. Pritzkow

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg,
Bundesrepublik Deutschland

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. März 1974)

The Crystal Structure of N,N -Diiodoformamide $HCONI_2$

The crystal structure of N,N -Diiodoformamide, $HCONI_2$, has been determined from three-dimensional diffractometer data and refined to a conventional R -value of 4.1%. The crystals are orthorhombic, space group $Pn\ 2_1a$, $Z = 4$, with the unit cell parameters $a = 10.758$, $b = 7.075$, $c = 6.671$ Å. The molecules are connected by intermolecular I—O-bonds forming chains along the a -axis. Between the chains exist weaker I—O-contacts which link the chains to form layers perpendicular to the b -axis.

Einleitung

Im Stickstofftrijodid, NJ_3 , das nur als Addukt isoliert worden ist, werden die NJ_3 -Moleküle durch intermolekulare N—J-Bindungen zu polymeren Einheiten verknüpft¹. Ersetzt man ein Jodatom in NJ_3 durch eine Alkyl- oder Acylgruppe, so gelangt man zu N,N -Dijodalkylaminen bzw. N,N -Dijodcarbonsäureamiden. Diese Verbindungen lassen sich adduktfrei isolieren, sind aber wahrscheinlich, wie NJ_3 , polymer gebaut. Die Dijodalkylamine $R-NJ_2$, die nur schlecht kristallisiert dargestellt werden können, dürften in ihrem Aufbau dem NJ_3 sehr ähnlich sein. Die erstmals von *Gottardi*² dargestellten Dijodamide $R-CO-NJ_2$ unterscheiden sich vom NJ_3 durch die Hybridisierung am Stickstoff (nahezu sp^2) und das Auftreten eines weiteren Donors, des Sauerstoffatoms, im Molekül. Die Auswirkungen auf die Struktur wurden mit einer Röntgenstrukturanalyse untersucht. Das N,N -Dijodformamid $HCONJ_2$ wurde dafür gewählt, da es verhältnismäßig stabil ist und auch umkristallisiert werden kann. Außerdem fällt hier der sterische Einfluß der Alkylgruppe weg.

Experimenteller Teil

Die Substanz wurde freundlicherweise von Herrn Dr. *Gottardi* zur Verfügung gestellt, der sie nach der von ihm beschriebenen Methode dargestellt hatte². N,N-Dijodformamid bildet lange, nadelförmige Kristalle, die sehr weich sind und die man nicht schneiden kann, ohne daß sie dabei in einzelne Fasern aufspalten. Die Verbindung zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur.

Die Zellparameter wurden aus Präzessionsaufnahmen bestimmt und mit den eindeutig indizierbaren Linien einer Guinieraufnahme (CuK α_1 -Strahlung, Silicium als Eichsubstanz) nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. N,N-Dijodformamid kristallisiert rhombisch mit den Zellparametern $a = 10,758$ (3) Å, $b = 7,075$ (2) Å, $c = 6,671$ (2) Å, $V = 508$ Å³. Die experimentell bestimmte Dichte beträgt $\rho_{\text{exp}} = 3,74$ g cm⁻³. Für vier Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt sich rechnerisch $\rho_{\text{calc}} = 3,88$ g cm⁻³. Auf Grund der beobachteten Auslöschungen ($0kl$ für $k + l = 2n + 1$ und $hk0$ für $h = 2n + 1$) kommen die Raumgruppen Pnma (Nr. 62) und Pn 2₁a (Nr. 33)³ in Frage. Die Intensitätsmessungen wurden an einem Zweikreis-Diffraktometer (Fa. Stoe) mit MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Der verwendete Kristall hatte die Abmessungen $0,6 \times 0,03 \times 0,03$ mm und die a -Achse fiel mit der Rotationsachse zusammen. Die Reflexe der Schichten ($0kl$) bis (15 kl) wurden im Bereich bis zu $2\theta = 65^\circ$ ($\sin \theta/\lambda = 0,76$ Å⁻¹) vermessen. Von den 873 gemessenen Reflexen wurden 79 als nicht beobachtet eingestuft, da ihre Intensität I kleiner als der Fehler σ_I war (σ_I ist der Fehler der Intensität und ergibt sich aus der Gesamtzählrate Z und einem Zusatzglied (3% der Intensität) $\sigma_I = [Z + (0,03 \cdot I)^2]^{1/2}$). Nach jeder Schicht wurden einige Reflexe erneut vermessen. Es zeigte sich, daß die Intensitäten dieser Reflexe im Verlauf der gesamten Messung um etwa 15% abgenommen hatten. Auf Grund dieser Abnahme wurde jeweils ein Skalierungsfaktor für die Reflexe einer Schicht berechnet. Eine LP- und Absorptionskorrektur ($\mu = 125$ cm⁻¹) der Intensitäten wurde vorgenommen.

Strukturbestimmung

Die Struktur konnte mit Hilfe von Patterson- und Differenzfouriersynthesen gelöst werden. Danach sollen alle Atome auf oder in der Nähe einer Ebene senkrecht zur y -Achse liegen. In der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnma müssen alle Atome auf einer Spiegelebene senkrecht zur y -Achse liegen. Da aus den Fouriersynthesen nicht zu erkennen ist, ob dies zutrifft oder ob die Atome ein wenig ober- oder unterhalb der Ebene liegen, wurde die Struktur in beiden Raumgruppen nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Minimalisierung von $\sum w (|F_0| - |F_c|)^2$ verfeinert. Das Gewicht w wurde gleich $1/\sigma_F^2$ gesetzt, σ_F ist der Fehler des Strukturfaktors F_0 . Nach einer Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren betragen die R -Werte

$$\left(R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}, \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum w (|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w |F_0|^2}} \right)$$

in der Raumgruppe Pn2₁a $R = 14,4\%$ bzw. $R_w = 17,3\%$ und in der Raumgruppe Pnma $R = 14,4\%$ bzw. $R_w = 17,5\%$. Nach der Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren für die beiden Jodatome und einer anschließenden Verfeinerung sanken die R -Werte in Pn2₁a auf $R = 4,1\%$ bzw. $R_w = 4,9\%$ und in Pnma auf $R = 4,5\%$ bzw. $R_w = 5,3\%$. Die Anzahl der verfeinerten Parameter betrug in Pn2₁a 30 und in Pnma 22. Nach dem Signifikanztest von *Hamilton*⁴ ist die Hypothese, daß Pnma die Raumgruppe der Verbindung ist, auch bei einer Wahrscheinlichkeit von 0,5% nicht richtig. In dieser Raumgruppe müßte das Molekül planar sein. Formamid selbst ist nahezu planar, doch sind die beiden Wasserstoffatome am Stickstoff ein wenig aus der Molekülebene herausgehoben. Nimmt man an, daß N,N-Dijodformamid ähnlich gebaut ist, so würden die zwei Jodatome nicht auf der N—CH—O-Ebene liegen. Aus diesem Grunde und wegen der Ergebnisse der Verfeinerungen sollte die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe Pn2₁a wahrscheinlicher sein. Die Strukturen in den beiden Raumgruppen unterscheiden sich nur geringfügig. Die leichten Atome sind in der Raumgruppe Pn2₁a um 0,1—0,2 Å von der Ebene entfernt. Die Unterschiede zwischen den x - und z -Parametern in beiden Raumgruppen liegen in der Größenordnung der Fehler und die B -Werte der Leichtatome sind in der Raumgruppe Pnma etwas größer. Auch die Abstände und Winkel liegen bis auf eine Ausnahme (der Winkel N—J₂—O'' beträgt in Pn2₁a 171° und in Pnma 175°) innerhalb der Fehlergrenzen. Die endgültigen Parameter in der Raumgruppe Pn2₁a sind in Tab. 1 aufgeführt. Tab. 2 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel. Die Atomformfaktoren wurden den Tabellen von *Hanson*, *Herman*, *Lea* und *Skillman* entnommen⁵. Der Realteil der anomalen Dispersion für Jod⁶ wurde bei den Rechnungen berücksichtigt.

Strukturbeschreibung

In der Struktur treten keine isolierten Dijodformamidmoleküle auf, sondern die Jodatome bilden mit den Sauerstoffatomen intermolekulare Bindungen, durch die die Moleküle zu Schichten senkrecht zur b -Achse verknüpft werden. Die Abstände zwischen den Atomen verschiedener Schichten sind bis auf eine Ausnahme (J₁—J₁', 4,08 Å) länger als die Summe der van-der-Waals-Radien. Die Lage der Schichten zueinander wird durch die beste Packung der Jodatome bestimmt.

Es ist charakteristisch für Jod, daß es neben einer einfachen kovalenten Bindung noch eine weitere, meist schwächere Bindung zu einem Donormolekül eingeht. Diese Eigenschaften findet man z. B. in Addukten zwischen Donoren und Jodatomen in J₂ selbst, in Jodhalogenen, in J—O-, in J—N- und in schwächerem Maße auch in J—C-Verbindungen.

Tabelle 1. *Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren*

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle der Werte. Die Temperaturfaktoren sind durch folgende Gleichungen gegeben:

$$T_{\text{isotrop}} = \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

$$T_{\text{anisotrop}} = \exp\left[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^* + B_{22}k^2b^* + B_{33}l^2c^* + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}k lb^*c^*)\right]$$

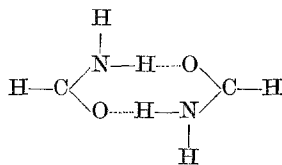
Atom	x	y	z	B_{11} bzw. B	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
J1	0,03638 (7)	0,25	0,14045 (10)	3,94 (3)	4,82 (5)	2,12 (3)	— 0,68 (13)	— 0,27 (2)	0,70 (8)
J2	0,19619 (5)	0,2472 (5)	0,60835 (9)	1,82 (2)	4,06 (3)	2,12 (3)	0,15 (10)	— 0,15 (2)	0,15 (10)
N	0,0297 (6)	0,2266 (18)	0,4453 (12)	1,84 (13)					
C	— 0,0790 (8)	0,2342 (32)	0,5392 (15)	2,34 (16)					
O	— 0,0911 (6)	0,2256 (20)	0,7196 (11)	2,90 (15)					
H	— 0,155	0,239	0,455	2,5					

In einigen Fällen enthält die Verbindung selbst eine Donorfunktion, so daß sich diese Bindungen zwischen gleichen Molekülen bilden. Die entstehende Gruppierung $X-J \cdots D$ ist nahezu linear, das Jodatom liegt in der Richtung eines freien Elektronenpaares des Donors und die Abstände zu den beiden Ligandatomen am Jod sind länger als die Abstände für entsprechende kovalente Einfachbindungen. Im Dijod-

Tabelle 2. *Abstände und Winkel*

J1—N	2,041 (8)	C—O	1,213 (12)
J2—N	2,100 (7)	C—N	1,328 (12)
J1—O'	3,130 (8)	J1—J2	3,564 (2)
J2—O''	2,565 (7)		
O—C—N	124,1 (9)°	N—J1—O'	150,9 (3)°
C—N—J1	119,8 (6)°	N—J2—O''	171,3 (4)°
C—N—J2	120,2 (7)°	J2—O''—C''	122,5 (6)°
J1—N—J2	118,7 (3)°	J1—O'—C'	147,3 (6)°

formamid kommen Stickstoff und Sauerstoff als Donoren in Frage. Wie in den ähnlichen Addukten zwischen Jod und Amiden, $R-CO-NH_2 \cdot J_2^7$, geht aber nur der Sauerstoff intermolekulare Bindungen zu Jod ein. In Amiden bildet das freie Elektronenpaar am Stickstoff mit der C=O-Doppelbindung ein delokalisiertes π -System. Dadurch wird die Donorfähigkeit des Stickstoffs im Vergleich zu Aminen herabgesetzt. Jedes N,N-Dijodformamidmolekül enthält zwei Akzeptor- (die N—J-Bindungen) und zwei Donorfunktionen (die beiden freien Elektronenpaare am Sauerstoff), die miteinander Bindungen eingehen können. Im Formamid selbst⁸ sind die Verhältnisse ähnlich. Die beiden Wasserstoffatome können mit den Sauerstoffatomen Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Dabei entstehen Dimere,



die über die restlichen Funktionen mit vier weiteren Molekülen verknüpft sind. Beim Dijodformamid kann ein analoges Dimeres nicht existieren, da der intermolekulare J—J-Abstand innerhalb des Dimeren nur etwa 2,3 Å betragen würde. Statt dessen verbinden sich die Moleküle über das Jodatom J2 und das Sauerstoffatom zu gewellten Ketten

in Richtung der a -Achse (Abb. 1). Die Gruppierung $N-J_2 \cdots O''$ ist nahezu linear (171°) und der Winkel $J_2-O''-C''$ zeigt, daß ein freies Elektronenpaar am Sauerstoffatom in die Richtung des Jodatoms weist. Die beiden Abstände $N-J_2$ ($2,10 \text{ \AA}$) und J_2-O'' ($2,57 \text{ \AA}$) sind länger als die Summe der kovalenten Radien ($N-J$ $2,03 \text{ \AA}$ und $O-J$ $1,99 \text{ \AA}$)⁹. Der J_2-O'' -Abstand ist aber bedeutend kürzer als der van-der-Waals-Abstand. Die Moleküle in der Kette werden also durch starke intermolekulare $J-O$ -Bindungen verknüpft.

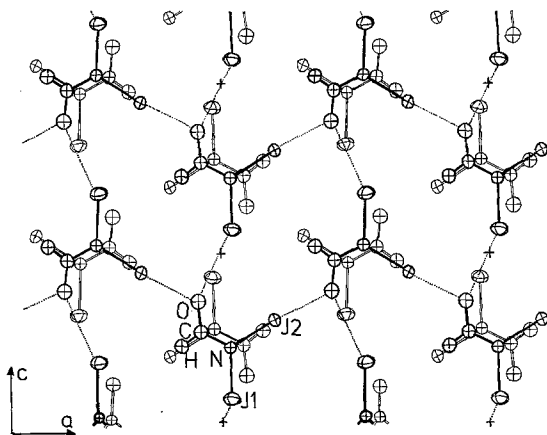


Abb. 1. Projektion der Struktur auf die a - c -Ebene. Dick gezeichnete Atome liegen bei $y = 0,25$, dünn gezeichnete bei $y = -0,25$. Die intermolekularen Bindungen sind für die Schicht in $y = 0,25$ gepunktet gezeichnet

Jedes Molekül besitzt außerdem noch eine freie Akzeptor- und Donorstelle, die auf verschiedenen Seiten der Kette liegen und über die die einzelnen Ketten zu Schichten verbunden werden. Die Ausbildung „idealer“ intermolekularer Bindungen (der Winkel am Jodatomben sollte 180° , am Sauerstoffatom 120° betragen) ist aber aus geometrischen Gründen nicht möglich. Die gefundene Struktur ist die bestmögliche Anordnung für alle $J-O$ -Bindungen zwischen benachbarten Ketten. Die Winkel $C'-O'-J_1$ (147°) und $N-J_1-O'$ (151°) weichen um nahezu 30° von den „idealen“ Werten ab. Die ungünstige Form der Gruppierung führt zu einer Schwächung der intermolekularen Bindung zwischen J_1 und O' . Der J_1-O' -Abstand ($3,13 \text{ \AA}$) ist nur um $0,4 \text{ \AA}$ kürzer als der van-der-Waals-Abstand, und der J_1-N -Abstand ($2,04 \text{ \AA}$) ist fast gleich der Summe der kovalenten Radien⁹.

In den bis jetzt untersuchten $N-J$ -Verbindungen treten keine isolierten $N-J$ -Bindungen auf, sondern das Jodatomben geht noch eine

weitere Bindung zu einem Donor ein. Die N—J-Abstände hängen sehr stark von der Art dieser zweiten Bindung ab und man findet Werte zwischen 2,04 und 2,36 Å. Die Bildung der Gruppierung N—J ··· D kann man mit Hilfe einer Charge-Transfer-Bindung (wie in den in ihren strukturellen Eigenschaften sehr ähnlichen Addukten des Jodmoleküls mit Donoren)¹⁰ oder aber mit einem vereinfachten MO-Modell, einer 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung (wie in Interhalogenverbindungen des Jods)¹¹ erklären. Die Aussagen über die Struktur stimmen in beiden Fällen überein und geben die beobachteten Eigenschaften qualitativ auch richtig wieder. Die 3z, 4e-Bindung kommt durch Überlagerung eines 5p-Orbitals des Jods und je eines σ -Orbitals der beiden Ligand- atome zustande. Die beiden Elektronen des Donors und je ein Elektron des Jod- und Stickstoffatoms besetzen das bindende und nichtbindende Molekülorbital. Hieraus ergeben sich die oben genannten Strukturmerkmale. Zwischen den beiden Bindungen des Jods besteht ein Zusammenhang. Je stärker die Bindung zum Donor wird, desto mehr wird die Bindung zum Stickstoff geschwächt. Die Größe der Wechselwirkungen kann mit Hilfe der Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten der drei Atome ungefähr abgeschätzt werden¹¹. Außerdem hängt die Stärke der Bindung von der Größe der Überlappung der beteiligten Orbitale ab. Im N,N-Dijodformamid sind die beiden Gruppierungen N—J1 ··· O' und N—J2 ··· O'' gleich aufgebaut, doch ist im ersten Fall die geometrische Anordnung bedeutend ungünstiger für eine Überlappung. Aus diesem Grund unterscheiden sich die beiden intermolekularen Bindungen sehr. Die Gruppierung N—J2 ··· O'' zeigt eine starke Wechselwirkung, während im anderen Fall eine beinahe isolierte N—J-Bindung auftritt. Der Vergleich mit den anderen N—J-Strukturen zeigt, daß der Sauerstoff ein schlechterer Donor ist als der Stickstoff in Aminen. Dies ergibt sich auch für die Addukte des Jodmoleküls J₂ mit Aminen und Sauerstoffdonoren.

Der C—N-Abstand in Dijodformamid (1,33 Å) liegt in dem Bereich, der auch bei anderen Säureamiden gefunden wurde, während der C—O-Abstand (1,21 Å) kürzer als in festem Formamid (1,255 Å)⁸ oder anderen Säureamiden (1,23—1,26 Å)¹² ist, aber etwas länger als in gasförmigem Formamid (1,193 Å)¹³. Die Verlängerung des C—O-Abstandes beim Übergang vom gasförmigen zum festen Formamid ist auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Dadurch wird auch die Frequenzabnahme der C=O-Valenzschwingung in der Reihe gasförmig, gelöst, flüssig und fest verursacht¹⁴. Eine ähnliche Verminderung der C=O-Frequenz* tritt auch in den IR-Spektren des

* Die bei der Adduktbildung hervorgerufene Abnahme der C=O-Frequenz tritt auch in den Säureamid · Jod-Komplexen auf und die dort gegebene Erklärung läßt sich auf Dijodformamid übertragen¹⁵.

gelösten und festen Dijodformamids auf². Der Grund dafür ist wahrscheinlich eine stärkere Adduktbildung im festen Zustand. Daher sollte man auch im festen Dijodformamid eine Verlängerung des C—O-Abstandes erwarten. Die beobachtete Vergrößerung gegenüber gasförmigem Formamid ist aber nicht so groß wie im Fall des festen Formamids. Es ist nicht klar, ob dieser Unterschied signifikant ist und ob die Adduktbildung in Dijodformamid schwächer als die Wasserstoffbrückenbindungen in festem Formamid ist, da die Fehler der gefundenen Abstände im Verhältnis zu den Unterschieden groß sind.

Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Heidelberg durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. Jander für die Unterstützung und der VW-Stiftung für eine Sachspende.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. W. Gottardi für die Überlassung der Substanz.

Literatur

- ¹ H. Hartl, H. Bärnighausen und J. Jander, Z. anorg. allg. Chem. **357**, 225 (1968).
- ² W. Gottardi, Mh. Chem. **105**, 611 (1974).
- ³ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I. Birmingham: The Kynoch Press. 1969.
- ⁴ W. C. Hamilton, Acta Cryst. **18**, 502 (1965).
- ⁵ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Cryst. **17**, 1040 (1964).
- ⁶ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III. Birmingham: The Kynoch Press. 1967.
- ⁷ C. D. Schmulbach und R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4484 (1960).
- ⁸ J. Ladell und B. Post, Acta Cryst. **7**, 559 (1954).
- ⁹ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 213, 245. Weinheim: Verlag Chemie. 1964.
- ¹⁰ R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 600 (1950).
- ¹¹ E. H. Wiebenga und D. Kracht, Inorg. Chem. **8**, 738 (1969).
- ¹² W. C. Hamilton, Acta Cryst. **18**, 866 (1965); W. A. Denne und R. W. H. Small, Acta Cryst. **B 27**, 1094 (1971).
- ¹³ C. C. Costain und J. M. Dowling, J. Chem. Phys. **32**, 158 (1960).
- ¹⁴ K. Venkata Ramiah und V. Venkata Chalapatih, Proc. Indian Acad. Sci. Section A **58**, 233 (1963).
- ¹⁵ H. Yamada und K. Kozima, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1543 (1960).

Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 7
D-6900 Heidelberg
Bundesrepublik Deutschland