

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Basizität von Amino- und Carbonyl-Gruppen
in kleinen Molekülen**

Joachim Albrecht Heinrich Axhausen

aus

Prien am Chiemsee

2013

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Prof. Dr. A. Kornath betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 23.09.2013

.....
Joachim Axhausen

Dissertation eingereicht am 23.09.2013

1. Gutachter: *Prof. Dr. Andreas Kornath*

2. Gutachter: *Prof. Dr. Thomas Klapötke*

Mündliche Prüfung am 04.11.2013

„In Wirklichkeit gibt es nur die Atome und das Leere.“

Demokrit

Andreas

Maria, Heinrich

Gaby

Nadine, Theresa, Can

Mathias, Christian, Mahdi, Alex,

Karin

Manuel, Yvonne, Dominik, Felix,

Thomas, Julia

Conni, Moni, Amrei, Geraldine

Heidi, Ina, Michi, Claudia

Markus, Otmar, Stephan, Harald

Katharina, Klaus, Ino

Paula, Vincent, Daniel

Danke!

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Handhabung der binären supersauren Systeme HF/SbF ₅ und HF/AsF ₅ | 5 |
| 1.2 | Methoden zur Charakterisierung | 7 |
| 1.2.1 | Tiefemperatur-NMR-Spektroskopie | 7 |
| 1.2.2 | Tiefemperatur-FT-Raman-Spektroskopie | 8 |
| 1.2.3 | Tiefemperatur-FT-Infrarot-Spektroskopie | 9 |
| 1.2.4 | Einkristallröntgenstrukturbestimmung | 10 |
| 1.2.5 | Theoretische Berechnungen | 11 |
| 1.3 | Chemikalien | 12 |
| 1.4 | Literatur | 13 |
| 2 | Zusammenfassung | 16 |
| 3 | Ergebnisse | 19 |
| 3.1 | Protoniertes Acetamid [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [MF₆]⁻ (M = As, Sb) | 19 |
| 3.1.1 | Einleitung | 19 |
| 3.1.2 | Darstellung | 20 |
| 3.1.3 | Charakterisierung | 20 |
| 3.1.3.1 | Tiefemperatur-NMR-Spektroskopie | 20 |
| 3.1.3.2 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 22 |
| 3.1.3.3 | Theoretische Berechnungen | 28 |
| 3.1.3.4 | Einkristallröntgenstruktur | 30 |
| 3.1.4 | Fazit | 34 |
| 3.1.5 | Experimenteller Teil | 35 |
| 3.1.6 | Literatur | 37 |
| 3.2 | Protoniertes Thioacetamid [H₃CC(SH)NH₂]⁺ [MF₆]⁻ (M = As, Sb) | 39 |
| 3.2.1 | Einleitung | 39 |
| 3.2.2 | Darstellung | 39 |
| 3.2.3 | Charakterisierung | 40 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 3.2.3.1 | Tiefemperatur-NMR-Spektroskopie | 40 |
| 3.2.3.2 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 41 |
| 3.2.3.3 | Theoretische Berechnungen | 46 |
| 3.2.3.4 | Einkristallröntgenstruktur | 47 |
| 3.2.4 | Fazit | 51 |
| 3.2.5 | Experimenteller Teil | 52 |
| 3.2.6 | Literatur | 54 |
| 3.3 | Protoniertes Formamid $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{H}]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) | 55 |
| 3.3.1 | Einleitung | 55 |
| 3.3.2 | Darstellung | 56 |
| 3.3.3 | Charakterisierung | 56 |
| 3.3.3.1 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 56 |
| 3.3.3.2 | Theoretische Berechnungen | 60 |
| 3.3.3.3 | Einkristallröntgenstruktur | 61 |
| 3.3.4 | Fazit | 65 |
| 3.3.5 | Experimenteller Teil | 66 |
| 3.3.6 | Literatur | 68 |
| 3.4 | Protonierter Harnstoff | 69 |
| 3.4.1 | O-protonierter Harnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) | 70 |
| 3.4.1.1 | Darstellung | 70 |
| 3.4.1.2 | Charakterisierung | 71 |
| 3.4.1.2.1 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 71 |
| 3.4.1.2.2 | Theoretische Berechnungen | 76 |
| 3.4.1.2.3 | Einkristallröntgenstruktur | 77 |
| 3.4.1.3 | Experimenteller Teil | 81 |
| 3.4.2 | N,O-diprotonierter Harnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) | 83 |
| 3.4.2.1 | Darstellung | 83 |
| 3.4.2.2 | Charakterisierung | 83 |
| 3.4.2.2.1 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 83 |
| 3.4.2.2.2 | Theoretische Berechnungen | 89 |
| 3.4.2.2.3 | Einkristallröntgenstruktur | 90 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| 3.4.2.3 | Experimenteller Teil | 95 |
| 3.4.3 | Fazit | 97 |
| 2.4.4 | Literatur | 98 |
| 3.5 | Protonierter Thioharnstoff | 99 |
| 3.5.1 | S-protonierter Thioharnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) | 100 |
| 3.5.1.1 | Darstellung | 100 |
| 3.5.1.2 | Charakterisierung | 100 |
| 3.5.1.2.1 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 100 |
| 3.5.1.2.2 | Theoretische Berechnungen | 105 |
| 3.5.1.2.3 | Einkristallröntgenstruktur | 106 |
| 3.5.1.3 | Experimenteller Teil | 110 |
| 3.5.2 | N,S-diprotonierter Thioharnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) | 112 |
| 3.5.2.1 | Darstellung | 112 |
| 3.5.2.2 | Charakterisierung | 112 |
| 3.5.2.2.1 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 112 |
| 3.5.2.2.2 | Theoretische Berechnungen | 118 |
| 3.5.2.2.3 | Einkristallröntgenstruktur | 119 |
| 3.5.2.3 | Experimenteller Teil | 123 |
| 3.5.3 | Fazit | 125 |
| 3.5.4 | Literatur | 126 |
| 3.6 | Cyanamid in HF/MF₅ (M = As, Sb) | 128 |
| 3.6.1 | Protoniertes Cyanamid $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) | 128 |
| 3.6.1.1 | Darstellung | 128 |
| 3.6.1.2 | Charakterisierung | 128 |
| 3.6.1.2.1 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 128 |
| 3.6.1.2.2 | Theoretische Berechnungen | 132 |
| 3.6.1.2.3 | Einkristallröntgenstruktur | 133 |
| 3.6.1.3 | Experimenteller Teil | 136 |
| 3.6.2 | Protoniertes Formamid $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) | 138 |
| 3.6.2.1 | Darstellung | 138 |
| 3.6.2.2 | Charakterisierung | 138 |

| | | |
|------------|---|-----|
| 3.6.2.2.1 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 138 |
| 3.6.2.2.2 | Theoretische Berechnungen | 142 |
| 3.6.2.2.3 | Einkristallröntgenstruktur | 143 |
| 3.6.2.3 | Experimenteller Teil | 146 |
| 3.6.3 | Fazit | 148 |
| 3.6.4 | Literatur | 149 |
| 3.7 | Protonierte Dithiocarbamidsäure $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) | 150 |
| 3.7.1 | Einleitung | 150 |
| 3.7.2 | Darstellung | 151 |
| 3.7.3 | Charakterisierung | 153 |
| 3.7.3.1 | Tiefemperatur-NMR-Spektroskopie | 153 |
| 3.7.3.2 | Tiefemperatur-Schwingungsspektroskopie | 153 |
| 3.7.3.3 | Theoretische Berechnungen | 157 |
| 3.7.4 | Fazit | 159 |
| 3.7.5 | Experimenteller Teil | 160 |
| 3.7.6 | Literatur | 162 |
| 3.8 | Hexafluoroarsen(V)-säure HAsF_6 | 163 |
| 3.8.1 | Einleitung | 163 |
| 3.8.2 | Darstellung | 164 |
| 3.8.3 | Charakterisierung | 165 |
| 3.8.3.1 | Quantenchemische Berechnungen | 165 |
| 3.8.3.2 | Einkristallröntgenstruktur | 168 |
| 3.8.4 | Fazit | 170 |
| 3.8.5 | Experimenteller Teil | 171 |
| 3.8.6 | Literatur | 173 |
| 4 | Anhang | 174 |
| 4.1 | Abkürzungsverzeichnis | 174 |
| 4.2 | Publikationen, Präsentationen, Konferenzz- und Filmbeiträge | 175 |

1 Einleitung

Sowohl in belebter als auch unbelebter Natur sind zahlreiche Säuren zu finden. Aus diesem Grund sind Säuren schon weit länger bekannt als es eine systematische wissenschaftliche Herangehensweise an diese Thematik gibt. Säuren sind für ihren sauren Geschmack bekannt aber auch und dafür, dass sie die Farbe von Pflanzen verändern können. Beispielsweise sind hier Farbstoffe aus dem Kohlgemüse Blaukraut, dem Malvengewächs Hibiskus oder der Flechte Lackmus zu nennen.^[1, 2]

Im Altertum waren bereits Essig und seine Herstellung durch aerobe Gärung alkoholischer Flüssigkeiten bekannt. Babylonier und Ägypter verwendeten beispielsweise Essigsäure um Speisen zu würzen und zu konservieren.^[2] Die wichtigsten Mineralsäuren sind etwa seit 1200 n. Chr. bekannt. Dazu zählen beispielsweise „Vitriolöl“ (Schwefelsäure) sowie Salpeter-, Salz-, Kiesel- und Borsäure. Etwa bis 1800 n. Chr. wurden Säuren allein durch ihren sauren Geschmack, ihre Wasserlöslichkeit und ihre Eigenschaft andere Substanzen aufzulösen definiert. Die chemischen Termini „Säure“ und „Base“ sind erstmals bei *Otto Tachenius* 1666 zu finden.^[3] Eine sehr anschauliche, phänomenologische Definition des Begriffs Säure aus dieser Zeit stammt von dem irischen Naturforscher *Robert Boyle*: Nach ihm ist eine Säure ein Stoff, der

- mit Kreide aufbraust,
- aus Schwefelleber (Kaliumpolysulfid) Schwefel ausfällt,
- gewisse Pflanzenfarbstoffe rötet,
- durch eine Base neutralisiert wird, wodurch alle diese (oben genannten) Eigenschaften aufgehoben werden.^[2]

Etwa 100 Jahre später postulierte *Antoine Laurent de Lavoisier*, dass Sauerstoff das Element ist, welches für die saure Reaktion von Verbindungen verantwortlich ist. *Humphry Davy* widerlegte das Postulat, da er durch seine Elektrolyseexperimente von Kochsalzlösungen Chlorwasserstoff erzeugte, der saures Verhalten zeigt. Da Chlorwasserstoff keinen Sauerstoff enthält, musste es Wasserstoff sein, der die Acidität bedingt. Dadurch wurde der Weg für die erste wissenschaftliche „Säure-Base-Theorie“ durch dem schwedischen Chemiker und Nobelpreisträger *Svante Arrhenius* geebnet, der sie im Rahmen seiner Ionentheorie beschrieb. Er formulierte das Wasserstoffion (H^+) als alleinigen Träger der Eigenschaft „sauer“ und

analog das Hydroxidion (OH^-) als den alleinigen Träger der Eigenschaft „basisch“.^[4] Eine Erweiterung auf nicht-wässrige Systeme lieferten 1923 nahezu zeitgleich die Forscher *Johannes Nicolaus Brønsted* und *Thomas Lowry* indem sie Säuren als Protonen-Donatoren und Basen als Protonen-Akzeptoren definierten.^[5, 6]

Die umfassendste Theorie hat *Gilbert Newton Lewis* ebenfalls 1923 veröffentlicht. Nach seiner Definition ist eine Säure ein Elektronenpaar-Akzeptor, wohingegen eine Base einen Elektronenpaar-Donator darstellt.^[7] Das Konzept wurde 1939 von *Hermann Lux* und *Håkon Flood* aufgegriffen und auf anorganische Schmelzen sowie Interhalogenverbindungen übertragen. Zentrales Teilchen ist hierbei das Oxidion (O^{2-}), wobei Oxidionen-Akzeptoren als Säuren und Oxidionen-Donatoren als Basen definiert wurden.^[8, 9] Ebenfalls auf dem Konzept von *Gilbert Newton Lewis* basierend, veröffentlichte 1963 *Ralph Pearson* sein Modell über „Hard and Soft Acids and Bases“.^[10] In diesem Modell wird anhand von Ladungsdichte und Polarisierbarkeit zwischen „hart“ und „weich“ unterschieden. Verbindungen aus einer Säure und einer Base, welche beide „hart“ bzw. „weich“ sind, bilden stabile Verbindungen. Eine weiche Base ist beispielsweise Iodid (I^-), welches mit einer „weichen Säure“, wie dem Silberkation (Ag^+), das stabile Salz Silberiodid (AgI) bildet.

Die Stärke einer *Brønsted*-Säure lässt sich aus der Gleichgewichtslage folgender Reaktionsgleichung (Protolyse) ableiten und wird durch den pK_s -Wert ausgedrückt^[2]:

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$$

$$\text{pK}_s := -\log \left[\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \right]$$

Um H_3O^+ -Konzentrationen von verschiedenen Lösungen einfacher vergleichen zu können, hat bereits 1909 der dänische Biochemiker *Søren Peter Lauritz Sørensen* den pH-Wert als Maß eingeführt.^[11] Die bis heute gebräuchliche Angabe ist auch als gültige Norm vom Deutschen Institut für Normierung e.V. (DIN 19260) verankert.^[12] Die Größe ist definiert als negativ dekadischer Logarithmus der Aktivität der Oxoniumionen:

$$\text{pH} := -\log[a(\text{H}_3\text{O}^+)]$$

Die Definition bringt einerseits die Einschränkung auf wässrige Systeme (Oxoniumionen) mit sich und andererseits lassen sich starke Säuren (nahezu vollständig dissoziiert) nicht mehr

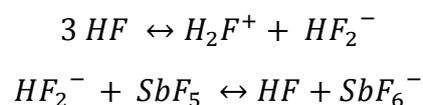
unterscheiden. Stärkere Säuren sind beispielsweise Supersäuren. Der Begriff „super acid“ wurde bereits 1927 von *Norris F. Hall* und *James B. Conant* geprägt. Supersäuren lassen sich anhand des H_0 -Werts quantifizieren. *Louis Plack Hammett* und *Alden Deyrup* führten 1932 die Aciditätsfunktion H_0 ^[13] ein:

$$H_0 := -\log K_{BH^+} + \log\left(\frac{c_B}{c_{BH^+}}\right)$$

bezogen auf das Reaktionsgleichgewicht: $B+H^+ \leftrightarrow BH^+$

Besitzen Säuren einen H_0 -Wert, der kleiner als -12 ist, so spricht man von Supersäuren. *Ronald James Gillespie* hat 1972 diesen Sachverhalt willkürlich folgendermaßen definiert: „Bei Supersäuren handelt es sich um Säuren, die gleichstark oder stärker als 100prozentige Schwefel- oder Perchlorsäure sind.“^[15]

Besondere Bedeutung auf dem Gebiet der Supersäuren fanden die Arbeiten von *Roland James Gillespie* und die des Nobelpreisträgers *George Andrew Olah*, der Carbokationen wie z.B. das Trimethylcarbeniumkation in Supersäure stabilisierte.^[16] Er verwendete dazu ein Gemisch aus Fluorsulfonsäure (HSO_3F) und Antimonpentafluorid (SbF_5), welches als „magic acid“ große Bekanntheit erlangte. Durch die Zugabe der Lewisäure Antimonpentafluorid (SbF_5), wird das Protolysegleichgewicht der Brønstedsäure Fluorsulfonsäure (HSO_3F) verschoben und damit H_0 -Werte bis -27 erreicht. Die bis dato stärkste bekannte Supersäure ist das binäre System aus Fluorwasserstoff (HF) und Antimonpentafluorid (SbF_5). Dieses System ist sogar im Stande „magic acid“ zu protonieren.^[17]



In der vorliegenden Arbeit wurden Reaktionen in den Systemen HF/SbF_5 und HF/AsF_5 durchgeführt. Besonders interessant sind dabei Reaktionen kleiner Moleküle mit NH_2 -Gruppen. Neben Alkali- oder Erdalkalimetall-Hydroxiden sind Stickstoff-Verbindungen wichtige Vertreter von Basen. Bekannte, stickstoffhaltige Basen sind z.B. Anilin, Triethylamin oder Ammoniak.^[18, 19] Nicht zuletzt sind auch die stickstoffhaltigen Purin- und Pyrimidinbasen von großer Bedeutung in biologischen Systemen. In Fall des Makromoleküls

DNS codiert die Sequenz der Basenpaare Adenin und Thymin sowie Guanin und Cytosin die Erbinformation in einem Organismus.^[20]

Es stellt sich die Frage, wie durch die Nähe zu einer Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe die Basizität einer NH₂-Gruppe geschwächt wird und welche Kationen in Supersäure gebildet werden. Besonders interessant ist hierbei das Verhalten von Harnstoff, da bekannt ist, dass *in vivo* Harnstoff in der Bindungstasche des Enzyms Urease eine Protonierung der Aminogruppe erfährt.^[21]

1.1 Handhabung der binären supersauren Systeme HF/SbF₅ und HF/AsF₅

Alle Reaktionen wurden in einem im Arbeitskreis entwickelten FEP-Reaktor durchgeführt. Das T-Stück aus PFA ist nach unten mit einem FEP-Schlauch (3/8“) und zur Seite über ein Edelstahlrohr (6 mm) mit einem Nadelventil verbunden. Der Dritte, nach oben ausgerichtete Anschluss wird mit einer Blindkappe verschlossen, welche für die schlenktechnische Zugabe von Substanzen geöffnet werden kann. Abbildung 1 zeigt ein Foto und eine schematische Zeichnung des FEP-Reaktors.

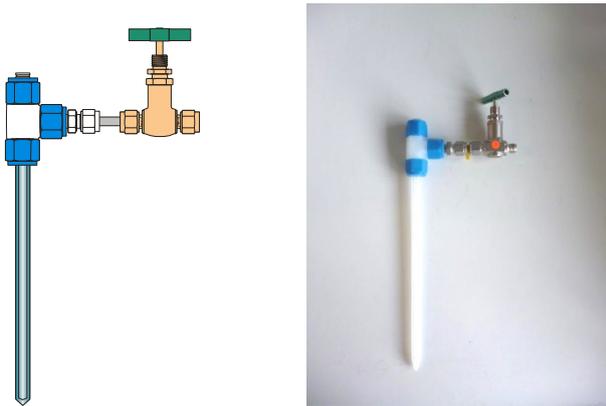


Abbildung 1: FEP-Reaktor, Zeichnung^[22] (links) und Foto (rechts).

Kondensierbare Stoffe werden mit Hilfe einer Vakuumlíne aus Edelstahl gehandhabt. Abbildung 2 zeigt ein Foto und eine schematische Zeichnung der verwendeten Vakuumlíne. Bestandteile der Líne sind elektropolierte Edelstahlrohre (12 mm und 6 mm), drei Kreuzstücke und ein T-Stück, neun Membranventile, ein analoges Manometer (-1 bis +0,5 bar) sowie ein Wärmeleitfähigkeits-Vakuummeter (Thermovac-Sensor) mit digitaler Anzeige. Über eine Kühlfalle wird die Anordnung mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe (Vacuubrand) verbunden. Da für die Passivierung bzw. Trocknung der Reaktoren Fluor verwendet wird, kommt ein Fluorvernichter zum Einsatz. Es handelt sich um ein mit Sodalime[®] (Hauptbestandteil Calciumhydroxid und Wasser) gefülltes Glasrohr, welches über zwei Ventile einen Bypass zum Hauptventil bildet. Im Fluorvernichter reagiert überschüssiges Fluor gefahrlos ab und kann auf diesem Weg entfernt werden.

Die Handhabung von hydrolyse- und temperaturempfindlichen Verbindungen ist durch den Einsatz von Schlenktechnik möglich. Hierzu wird Schutzgas (Hauslíftung, Stickstoff 5.0, Air Liquide oder 50L-Stahlflasche, Argon 6.0, Air Liquide) und Kühlung (Kryostate, Trockeneis, flüssiger Schickstoff) eingesetzt.

Um Spuren von Wasser im Stickstoff der Hausleitung zu entfernen, wurde der Gasstrom in einem Trockentrum aus Glasrohren (ca. 5x60 cm) über Orangegel (Kieselgel mit Indikator) und Sicapent[®] (Phosphorpentoxid mit Indikator) geleitet.

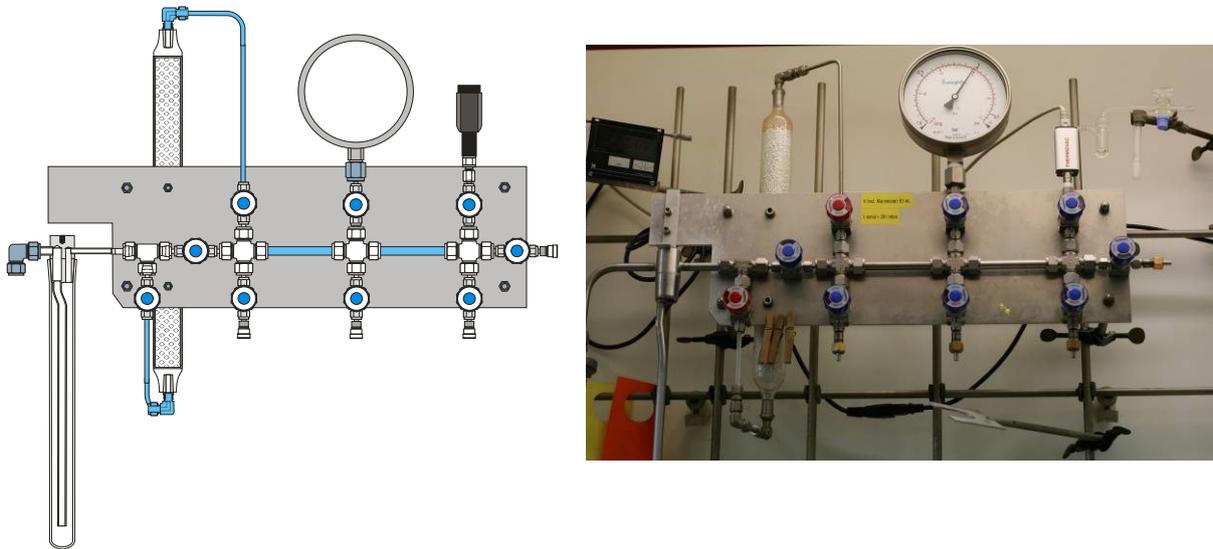


Abbildung 2: Vakuuminstrumentation aus Edelstahl, Zeichnung^[22] (links) und Foto (rechts).

Die Entsorgung von fluorwasserstoffhaltigen Abfällen wie z.B. dem Kühlfalleninhalt erfolgt nach Umsetzung mit wässriger ca. 1M Calciumchlorid-Lösung über als nachweispflichtiger Sondermüll (gemäß Kreislaufwirtschaft-/Abfallgesetz KrW/AbfG) durch die *Wittmann Entsorgungswirtschaft GmbH* (München - Gräfelfing).



Quelle: [29]

Abbildung 3: Teile der persönlichen Schutzausrüstung (PSA): Gesichtsschutz (Sperian-Honywell)^[23], Handschuhe Vitoject (KCL), Schutzanzug mit Ärmeln Tyvek, Tychem (DuPont).

Bei allen Arbeiten mit Fluorwasserstoff, Arsen- und Antimonpentafluorid sowie deren Salzen oder Adukten ist Arbeitsschutz zwingend erforderlich. Neben allen technischen und organisatorischen Maßnahmen ist eine persönliche Schutzausrüstung für sicheres Arbeiten unabdingbar. Zusätzlich zur laborüblichen Schutzkleidung ist ein Handschutz (resistente Handschuhe aus Fluorelastomeren z.B. Viton) sowie ein Gesichtsschutz (zusätzlich zur Schutzbrille) zu tragen. Zusätzlichen Schutz bieten, falls notwendig, spezielle Schürzen, Ärmel oder Anzüge (z.B. Tyvek/Tychem), welche in Abbildung 3 dargestellt sind.

1.2 Methoden der Charakterisierung

1.2.1 Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme von NMR-Spektren erfolgte an einem Spektrometer Eclipse 400+ der Firma Jeol (Tokyo, Japan). Die Messfrequenzen der einzelnen Kerne sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Übersicht der Messfrequenzen gemessener Nuklide

| Element | Nuklid | Messfrequenz [MHz] |
|-------------|------------------|--------------------|
| Wasserstoff | ¹ H | 400.18229 |
| Kohlenstoff | ¹³ C | 100.62591 |
| Stickstoff | ¹⁴ N | 28.918332 |
| Fluor | ¹⁹ F | 376.54751 |
| Arsen | ⁷⁵ As | 68.522 |

Für die Messung wurden Reaktionsansätze direkt in 4mm-FEP-Reaktoren durchgeführt und analog zu den 3/8“-FEP-Reaktoren mit Trockeneis bzw. flüssigem Stickstoff gekühlt. In der Regel wurde 0.25 mmol des Edukts in HF/AsF₅ umgesetzt und das trockene Salz in Schwefeldioxid gelöst. Der Reaktor wurde abgeschmolzen und in ein 6mm-NMR-Rohr eingeschoben, in welches zuvor ca. 0.15 mL einer Lösung aus *d*₆-Aceton und Referenzsubstanz gefüllt wurde. Diese Lösung verteilte sich zwischen dem FEP-Rohr und der NMR-Rohrwand und diente als externer Standard.

Die Angabe chemischer Verschiebungen δ erfolgt unter Bezug auf die Referenzsubstanzen (Aceton, Trichlorfluormethan und Nitromethan) entsprechend Tabelle 2. Die Auswertung (Fouriertransformation des FID und Darstellung) erfolgte mit kern- und gerätespezifischen Prozessierlisten des Programmpaketes Jeol DELTA Version 4.3.6.

Tabelle 2: Chemische Verschiebungen der Referenzsubstanzen^[24]

| Nuklid | Referenz | chem. Verschiebung(en) |
|-----------------|------------------------|------------------------|
| ¹ H | Aceton | 2.09 |
| ¹³ C | d ⁶ -Aceton | 30.60 / 205.87 |
| ¹⁴ N | Nitromethan | 0.00 |
| ¹⁹ F | Trichlorfluormethan | 0.00 |

1.2.2 Tieftemperatur-FT-Raman-Spektroskopie

Um die temperaturlabilen und hydrolyseempfindlichen Verbindungen Raman-spektroskopisch zu untersuchen wurden spezielle Tieftemperatur-Schutzgas-Küvetten aus Glas (Abbildung 4) verwendet.

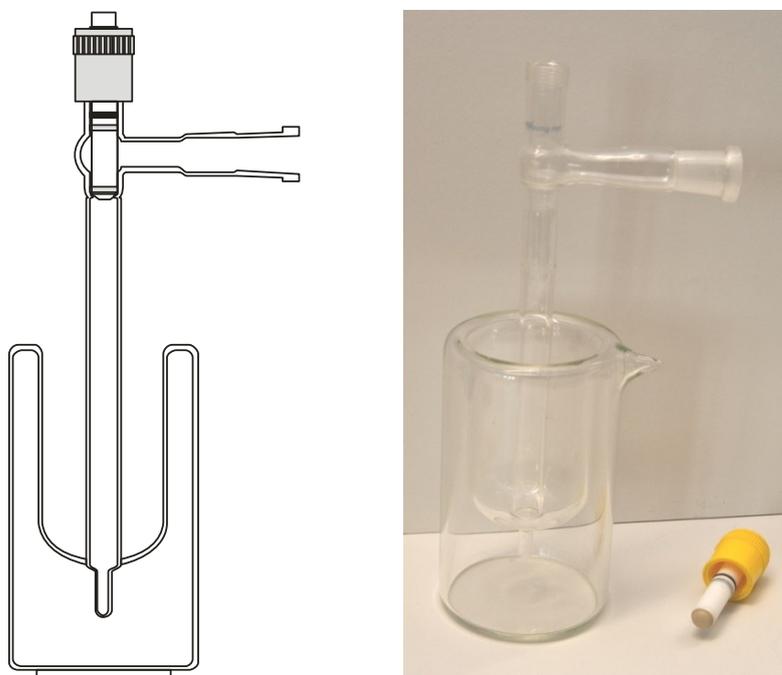


Abbildung 4: Tieftemperaturschutzgasküvette mit Young[®]-Hahn, Zeichnung^[27] (links) und Foto (rechts).

Mit der Küvette war es möglich die Verbindungen mit flüssigem Schickstoff zu kühlen und unter Schutzgas (i.d.R Argon oder Stickstoff) zu handhaben. Die Messungen wurden an einem FT-Ramanspektrometer (MultiRam) der Firma Bruker (Billerica, Massachusetts, USA) durchgeführt. Als Ramanlaser diente ein Nd:YAG-Infrarotlaser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) mit einstellbarer Leistung bis 1000 mW. Typische Meßparamter waren 100 Scans bei 300 mW Leistung. Die Steuerung des Spektrometers erfolgte mit der Gerätesoftware OPUS Version 6.5 mit der auch im Anschluss an die Messung die Spektren ausgewertet wurden. Die intensivste Linie wurde auf 100 normiert.

1.2.3 Tieftemperatur-FT-Infrarot-Spektroskopie

Zur Aufnahme von IR-Spektren kamen spezielle Messzellen (sog. „Woodpeckerzellen“) zum Einsatz. Abbildung 5 zeigt eine schematische Zeichnung und ein Foto der Messzelle. Analog zur Raman-Küvette wurden die Verbindungen mit flüssigem Schickstoff kühlt und unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) gehandhabt. Zur Messung wurde die Substanz auf ein gekühltes CsBr-Einkristall-Fenster ($\text{Ø} = 25\text{mm}$) aufgebracht und mit einem gekühlten PTFE-Stempel darauf verrieben.

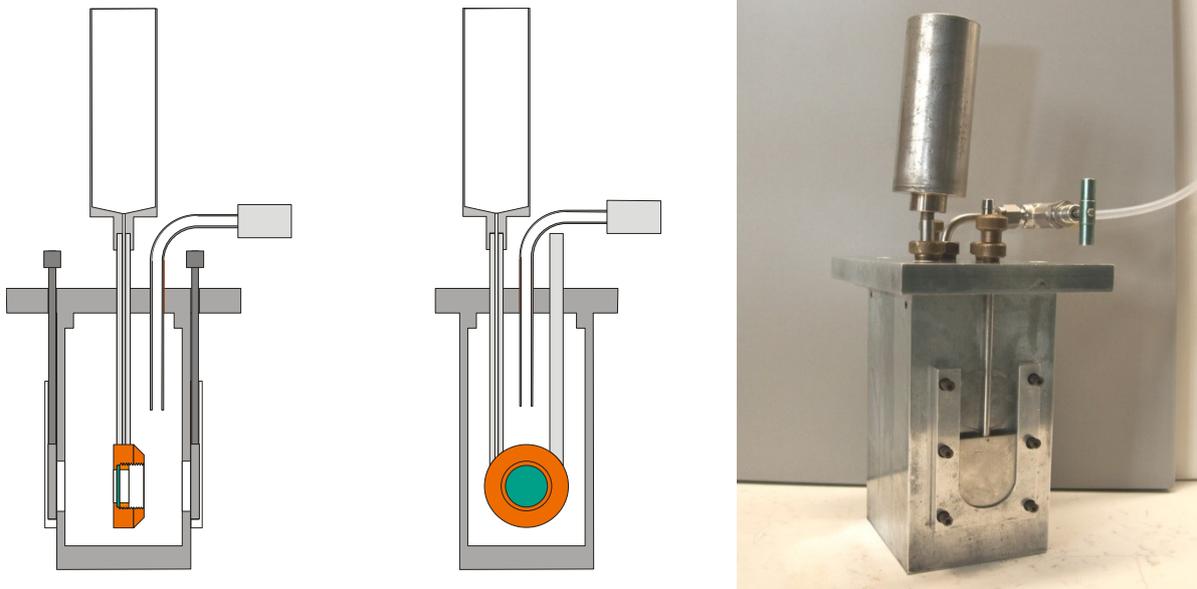


Abbildung 5: Tieftemperaturschutzgasküvette (Woodpeckerzelle), Zeichnung^[27] (links und Mitte) und Foto (rechts).

Die Messung erfolgte an einem FT-IR-Spektrometer (Vertex 80v) der Firma Bruker (Billerica, Massachusetts, USA). Die Probenkammer konnte getrennt vom Gerät evakuiert und belüftet werden. Die Steuerung des Spektrometers erfolgte mit der Gerätesoftware OPUS Version 6.5 mit der auch im Anschluss an die Messung die Spektren ausgewertet wurden. Falls nötig, wurde eine Grundlinienkorrektur (konkave Gummibandmethode) durchgeführt.

1.2.4 Einkristallröntgenstrukturbestimmung

Alle Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Oxford Diffraction XCalibur3 Diffraktometer (seit 2008 Firma Varian, Palo Alto, Kalifornien, USA) mit einem Sapphire CCD-Detektor durchgeführt.^[25] Als Röntgenquelle diente Mo- K_{α} Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Einkristalle wurden im gekühlten Schutzgasstrom (N_2) an einem Polarisations-Stereomikroskop in einem Tieftemperatur-PFPE-Öl ausgewählt und mit Hilfe einer Nylonschlinge (*Loop*, Hampton Research; Abbildung 6) fixiert.

Die Datensammlung und Datenreduktion wurden mit der Software CRYALISPRO^[26] durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels SHELXS-97^[27], SIR-92^[28] oder SIR-97^[29] gelöst, mit SHELXL-97^[30] verfeinert und anschließend durch das Programm PLATON^[31] geprüft, welche alle im WINGX^[32] Software-Paket integriert sind.

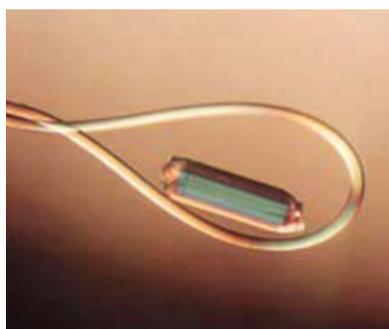


Abbildung 6: Kristall in einem CryoLoop™ (Hampton Research).^[33]

1.2.5 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem Gaussian-Programmpaket Version 03 und 09 durchgeführt.^[34] GaussView^[35] in den Versionen 3.0.7 und 5.0.8 wurde für das Erstellen von Eingabedateien und zur Visualisierungen von Strukturen, sowie Schwingungsmoden verwendet. In der Regel wurden die Rechnungen nicht am lokalen Arbeitsplatzcomputer, sondern auf den Linux-Clustern *cupclu 1*, *cupclu 2* und *cupclu 3* (Tabelle 3) der Fakultät, durchgeführt.

Tabelle 3:Übersicht der Fakultätscluster

| Clusterbezeichnung | Name | Aufbau (Prozessoren) |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| cupclu1 | <i>Intel Xeon</i> | 27 Dual Xeon PCs mit 2.67 GHz |
| cupclu2 | <i>AMD Opteron 250</i> | 5 Dual Opteron PCs mit 2.4 GHz |
| cupclu3 | <i>AMD Opteron 2216 HE</i> | 28 Dual Opteron PCs mit 2.4 GHz |

Die besten Resultate wurden mit der DFT-Methode PBE1PBE erzielt.^[36] Diese Methode wurde für alle Rechnungen verwendet. Als Basissatz fand für alle Rechnungen 6-311(3df,3dp) Anwendung.^[37-39]

1.3 Chemikalien

Tabelle 4: Auflistung der verwendeten Chemikalien

| Bezeichnung | chem. Formel | MW /g* mol^{-1} | Gefahren | CAS-Nummer | Reinheit | Quelle |
|--|--|--------------------------|----------|--------------|--------------|-----------|
| Acetaldehyd | $\text{H}_3\text{C}(\text{CO})\text{H}$ | 44,05 | F+, Xn | [75-07-0] | z.S. | MERCK |
| Acetamid | $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{CH}_3$ | 59,07 | Xn | [60-35-5] | 99% | ABCR |
| Acetamidin-hydrochlorid | $\text{H}_3\text{CC}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ | 94,54 | Xi | [124-42-5] | >97% | Fluka |
| Ammoniak | NH_3 | 17,03 | T, N | [7664-41-7] | 3.8 (99,98%) | Messer |
| Antimon(V)-fluorid | SbF_5 | 216,74 | Xn, N | [7783-70-2] | 98% | VWR |
| Arsen(V)-fluorid | AsF_5 | 169,91 | T, N | [7784-36-3] | | Solvay |
| Bis(trimethylsilyl)carbodiimid | $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCNSi}(\text{CH}_3)_3$ | 186,41 | Xi | [1000-70-0] | 97% | ABCR |
| Calciumfluorid | CaF_2 | 78,08 | / | [7789-75-5] | rein | Grüssing |
| Chlorwasserstoff | HCl | 36,46 | T,C | [7647-01-0] | | AppliChem |
| -12- Cyanamid, stab. mit 0.5% H_3PO_4 | H_2NCN | 42,04 | T | [420-04-2] | 98% | ABCR |
| Cyanwasserstoff | HCN | 27,03 | F+,T+,N | [74-90-8] | | |
| Deuteriumoxid | D_2O ($^2\text{H}_2\text{O}$) | 20,04 | / | [7789-20-0] | 99,9% D | Deutero |
| Ethanol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 46,07 | F | [64-17-5] | | Merck |
| Fluor | F_2 | 38,00 | T+, C | [7782-41-4] | | Solvay |
| Fluorwasserstoff | HF | 20,00 | T+, C | [7664-39-3] | | Linde |
| Formamid | $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{H}$ | 45,04 | T | [75-12-7] | >98% | Fluka |
| Harnstoff | $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NH}_2$ | 60,06 | / | [57-13-6] | reinst | |
| Schwefeldioxid | SO_2 | 64,06 | T | [7446-09-5] | | |
| Schwefelkohlenstoff | CS_2 | 76,14 | F+, T | [75-15-0] | 99,90% | Fluka |
| Schwefelsäure rauchend 65% SO_3 | $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ | 148,08 | C | [8014-95-7] | reinst | MERCK |
| Thioacetamid | $\text{N}_2\text{N}(\text{CS})\text{CH}_3$ | 75,13 | T | [62-55-5] | 99+% | ACROS |
| Thioharnstoff | $\text{H}_2\text{N}(\text{CS})\text{NH}_2$ | 76,12 | Xn, N | [62-56-6] | p.A. | Fluka |
| Trimethylsilyl N,N-dimethylcarbamate | $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Si}$ | 161,28 | / | [32115-55-2] | >95.0% | Fluka |

1.4 Literatur

- [1] Pagni R. M. *Fond Chem* **2009**, *11*, 43–50.
- [2] Falbe J., Regitz M., *Römpp Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag **1990**, Stuttgart – New York.
- [3] Tachenius O., *Ottonis Tachenii Hippocrates chymicus*, Lutetiae Parisiorum **1669**.
- [4] Arrhenius S., *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1887**, *1*, 631–649.
- [5] Lowry T. M., *Chem. and Ind.* **1923**, *42*, 43.
- [6] Brønsted J. N., *Rec. Trav. Chim.* **1923**, *41*, 718.
- [7] Lewis G. N., “*Valence and the Structure of Atoms and Molecules*”, Chemical Catalog, **1923**, New York.
- [8] Lux H., *Ztschr. Elektrochem.* **1939**, *45*, 303–309.
- [9] Flood H., T. Forland, *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 592–604.
- [10] Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [11] Sörensen S. P. L., *Biochem. Zeitschr.* **1909**, *21*, 131–304.
- [12] DIN 19260 pH Messungen Allgemeine Begriffe, DIN Deutsches Institut für Normung e.V..
- [13] Hammet L. P., Deyrup A. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721–2739.
- [14] Hall N. F., Conant J. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047.
- [15] Gillespie R. J., Peel T. E., Robinson E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083–5087.
- [16] Olah G. A., Comisarow M. B., Cupas C. A., Pittman Jr. C. U. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 2997–2998.
- [17] Seelbinder R., Götz N. R., Weber J., Minkwitz R., Kornath A. J., *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 1026.
- [18] Hollemann A. F., Wiberg E., Wiberg N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, p. 240–244, p. 666.
- [19] Riedel E., Janiak C., *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter **2002**, Berlin, New York, , p. 466–467.
- [20] Löwe B., *Biochemie*, C.C. Buchner, Bamberg, **1989**, 61–65.
- [21] Karplus P. A., Pearson M. A., Hausinger R. P., *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 330–337.
- [22] Prof. Dr. A. Kornath, private Kommunikation.
- [23] <http://www.honeywellsafety.com/DE/Home.aspx> aufgerufen am 04.10.2012.

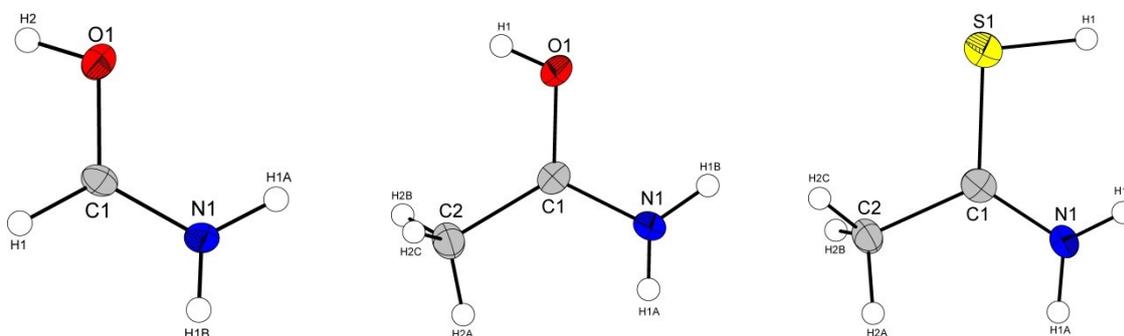
- [24] Fulmer G. R., Miller A. J. M., Sherden N. H., et. al. *Organometallics* **2010**, *29*, 176.
- [25] Soltner T., „Neue Aspekte der Chemie des supersauren Mediums HF/GeF₄ und Beiträge zur Protonierung sehr starker organischer Säuren“, Dissertation, LMU München, **2011**.
- [26] CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.35.11, **2011**.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1997**.
- [28] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, Completion and refinement of crystal structures with SIR92. *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343.
- [28] A. Altomare, M. C. Burla, M. Cavalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidore, R. Spagna: SIR97, A new Tool for Crystal Structure Determination and Refinement, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1994**.
- [31] A. L. Spek, Platon, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1999**.
- [32] L. Farrugia, WinGX suite for small-molecule single crystal crystallography. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837–838.
- [33] http://hamptonresearch.com/documents/product/hr001360_cryoloops_pdf.pdf aufgerufen am 22.06.2012.
- [34] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A.

- Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision C.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [35] M. Ernzerhof, J. P. Perdew, K. Burke, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *64*, 285-295.
- [36] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029-5036.
- [37] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.
- [38] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [39] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.

2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das Verhalten von kleinen Molekülen mit Amino- und Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppen in den supersauren Systemen gezeigt. Dazu wurde Formamid, Acetamid, Thioacetamid und Dithiocarbaminsäure in HF/SbF₅ und HF/AsF₅ umgesetzt. In diesem Zusammenhang wurde auch Cyanamid in HF/SbF₅ und HF/AsF₅ untersucht.

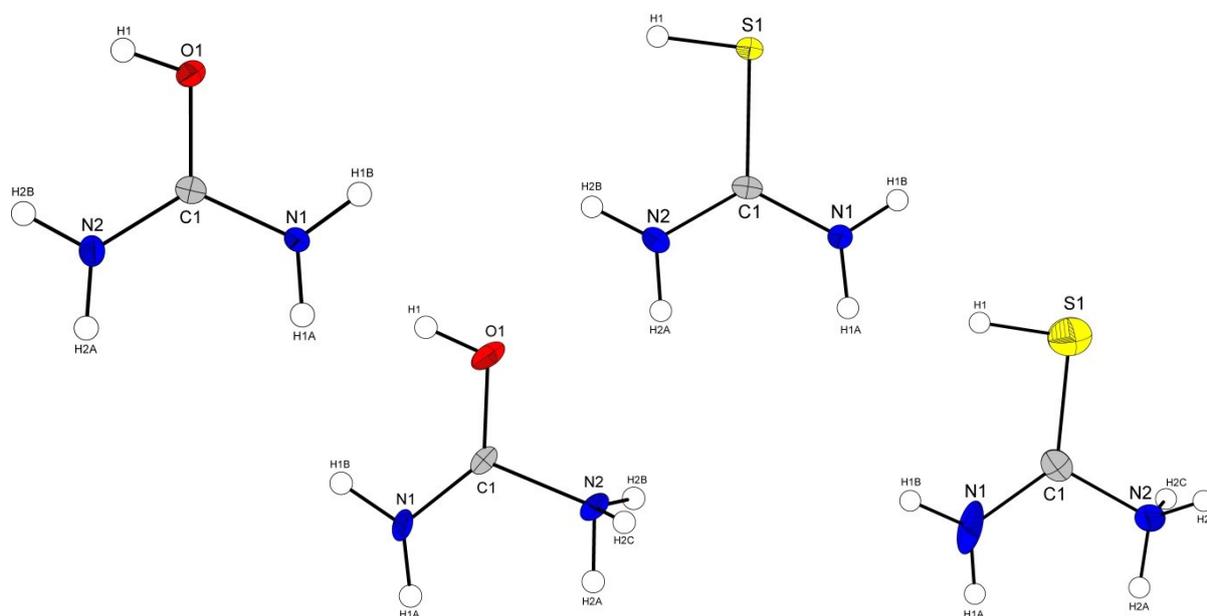
In dieser Arbeit gelang die Isolierung von protoniertem Formamid, welches den einfachsten Vertreter der Moleküle mit Amino- und Carbonylgruppe darstellt. Die O-Protonierung wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von [HC(OH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻, sowie durch Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie, belegt. Die Strukturen von O-protoniertem Acetamid, sowie S-protoniertem Thioacetamid, wurden mittels NMR-, Raman-, IR-Spektroskopie aufgeklärt. Außerdem gelang die Einkristallröntgenstrukturanalyse der Hexafluoroarsenate [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ und [H₃CC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻. Die Kationen sind im Folgenden dargestellt:



Strukturen der Kationen: protoniertes Formamid/ Acetamid/ Thioacetamid (von links)

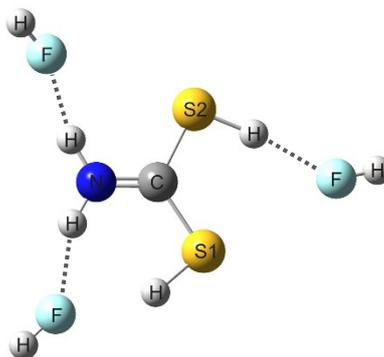
Besonders interessante Ergebnisse wurden bei der Protonierung von Harnstoff und Thioharnstoff erzielt. In analoger Weise zu Acetamid und Thioacetamid führt die Umsetzung in den Supersäuren zu O-protoniertem Harnstoff bzw. S-protoniertem Thioharnstoff. Führt man jedoch die Reaktionen mit zwei Äquivalenten der Lewisäure SbF₅ bzw. AsF₅ durch, beobachtet man die Dikationen [H₂NC(OH)NH₃]²⁺ und [H₂NC(SH)NH₃]²⁺. Hinweise auf ein Triktion wurden auch bei hohem Säureüberschuss nicht erhalten. Die Verbindungen wurden mit NMR-, Raman-, IR-Spektroskopie charakterisiert.

Die Kationen der Hexafluoridoantimonate von O-protoniertem Harnstoff, O,N-diprotoniertem Harnstoff, S-protoniertem Thioharnstoff und S,N-diprotoniertem Thioharnstoff haben folgende röntgenographisch ermittelten Strukturen:



Strukturen der Kationen von: O-/S-protonierter und O,N-/S,N-diprotonierter (Thio-)Harnstoff

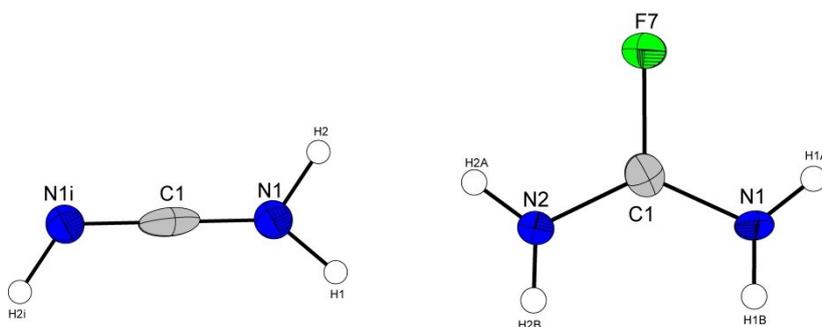
Die Protonierung von Dithiocarbaminsäure wurde schwingungsspektroskopisch und NMR-spektroskopisch belegt. Auch im Fall der Dithiocarbaminsäure erfolgt die Protonierung am Schwefelatom und nicht an der NH_2 -Gruppe. Eine $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit wurde quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet und hat folgende Struktur:



Berechnete Struktur der $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit.

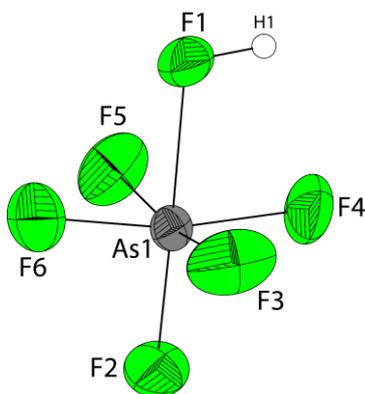
Die Experimente zeigen insgesamt, dass die Basizität der NH₂-Gruppe in den untersuchten Molekülen sehr gering ist. Formamid, Acetamid, Thioacetamid und Dithiocarbaminsäure wird in Supersäuren am Sauerstoffatom bzw. am weniger basischen Schwefelatom und nicht an der NH₂-Gruppe protoniert. Anhand von Harnstoff bzw. Thioharnstoff wurde gezeigt, dass auch in diesen Fällen zuerst das Chalkogen protoniert wird und erst bei weiterer Erhöhung der Acidität zusätzlich noch eine Protonierung der NH₂-Gruppe erfolgt.

Als besonders vielfältig stellte sich das Verhalten von Cyanamid in den supersauren Medien heraus. Abhängig von der Reaktionstemperatur wurde eine Protonierung zum [H₂NCNH]⁺-Kation bzw. eine Protonierung zusammen mit einer Addition von Fluorwasserstoff zum [H₂NC(F)NH₂]⁺-Kation beobachtet. Erstmals wurde hierbei die Struktur von protoniertem Fluorformamid durch Einkristallröntgenstrukturanalyse von [H₂NC(F)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ belegt.



Strukturen der Kationen von: protoniertem Cyanamid und protoniertem Fluorformamid

Bei der röntgenographischen Charakterisierung des Reaktionsprodukts von Trimethylsilyl-*N,N*-dimethylcarbammat in der Supersäure HF/AsF₅ trat Hexafluoroarsen(V)-säure HAsF₆ auf. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von [(CH₃)₂NH₂]⁺[AsF₆]⁻ • HAsF₆ zeigte das Säuremolekül zusammen mit dem Dimethylammoniumsalz. Bislang waren nur die Hexafluoroarsenate, nicht aber die Existenz des Säuremoleküls bekannt.



3 Ergebnisse

3.1 Protoniertes Acetamid $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

3.1.1 Einleitung

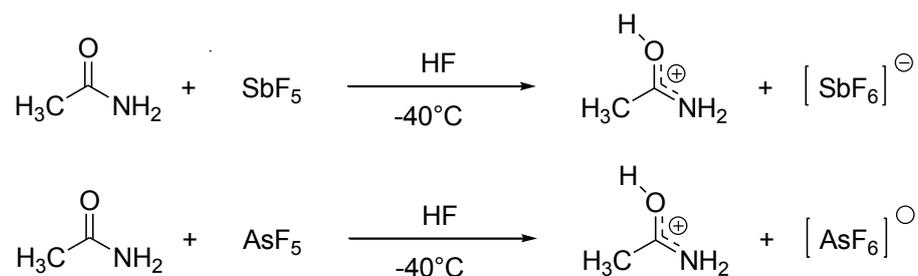
Acetamid bildet in Mineralsäuren wie Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure Halogenide der Form $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ ^[1,2,3] bzw. $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HBr}$ ^[3-5] die hemiprotoniert vorliegen. Die Strukturen wurden von *Muir*^[1], *Spinner*^[2] und *Groth*^[3] bereits in den Jahren 1977 bis 1980 durch Einkristallröntgenstrukturanalysen und Infrarotspektroskopie belegt. Die Struktur von Acetamid Hemichlorid konnte 1981 zusätzlich durch Neutronenbeugung bestätigt werden.^[6] Ein einfachprotoniertes Acetamid Hydrochlorid der Form $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NOH}]^+ [\text{Cl}]^-$ wurde bisher lediglich von *Ling-Kang* in einer Glaskapillare als Hydrolyseprodukt von Trimethylsilylchlorid und Acetonitril in Wasser erhalten.^[7]

Die Existenz unterschiedlicher Protonierungsgrade von Acetamid in Supersäure zeigte *Gubin* anhand von Reaktionen mit Salpetersäure. Dabei identifizierte er Strukturen von Triacetamid Nitrat $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_3 \cdot \text{HNO}_3$, Acetamid Heminitrat $(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ sowie von Monoacetamid Nitrat $(\text{CH}_3\text{CONH}_2) \cdot \text{HNO}_3$.^[8, 3]

Liler führte bereits NMR-spektroskopische Untersuchungen von ^{15}N Acetamid-Lösungen in Fluorsulfon-, Schwefel- und Perchlorsäure durch, konnte aber die Frage nach dem Zusammenhang von Säurestärke und Grad der Protonierung nicht aufklären. Ebenso sind die Strukturen im Feststoff noch ungeklärt.^[9, 10] Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob die Bildung bzw. Isolierung eines Dikations in derart hochaciden Systemen möglich ist.

3.1.2 Darstellung

Die Salze $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Acetamid in den supersauren Systemen HF/MF₅ (M = As, Sb) nach folgenden Gleichungen:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus, wobei das Hexafluoridoarsenat unterhalb von -15 °C und das Hexafluoridoantimonat unterhalb von -10 °C unzersetzt bleiben.

3.1.3 Charakterisierung

2.1.3.1 Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Die chemischen Verschiebungen werden der Methylgruppe (3.16 ppm), den beiden Protonen der Aminogruppe (8.50 ppm und 8.60 ppm) und dem aciden Proton am Sauerstoff (11.07 ppm) zugeordnet. Die beobachteten Signale liegen jeweils in dafür typischen Verschiebungsbereichen.^[11-13] Das Verhältnis der Intensitäten von 3.00 : 2.00 : 4.07 (CH₃ : NH₂ : OH) deutet ebenfalls auf eine Protonierung am Sauerstoff hin. Die Signale der ¹⁹F, ¹³C, ¹⁴N und ⁷⁵As-Spektren sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

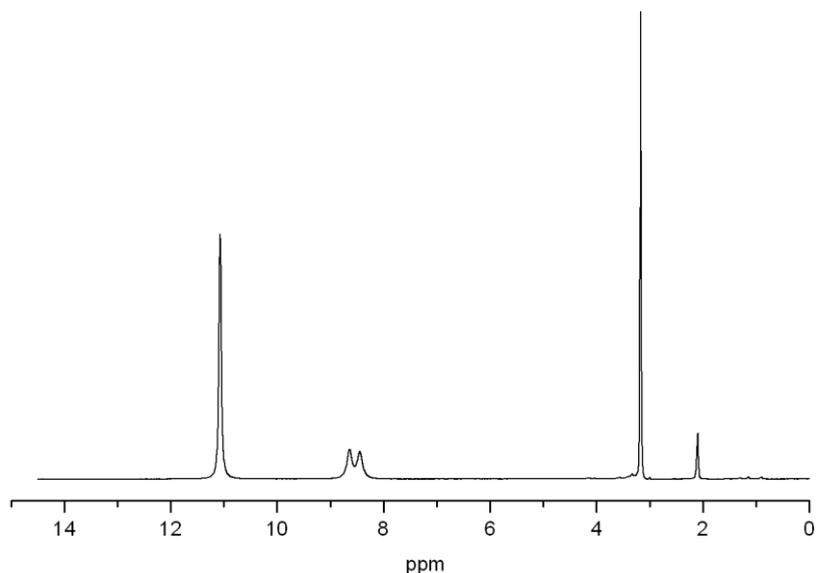


Abbildung 1.1: ^1H -NMR von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (400 MHz, SO_2 , $-30\text{ }^\circ\text{C}$).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt bei -56.77 ppm ein Signal des AsF_6^- -Anions. Zu erwähnen ist dabei, dass eine Aufspaltung des Signals durch Kopplung mit dem ^{75}As -Kern bei einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{AsF}} = 1.3\text{ kHz}$ beobachtet wird. Die Ergebnisse sind im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Acetamid im supersauren System $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$.^[9,10]

Aus den NMR-Spektren ist ersichtlich, dass bei Acetamid unter den vorliegenden Reaktions- und Messbedingungen eine Protonierung am Sauerstoff stattfindet.

Tabelle 1.1: Übersicht der NMR-Verschiebungen δ/ppm von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

| | ^1H | ^{13}C | ^{14}N | ^{19}F | ^{75}As |
|------------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|--|------------------|
| CH₃ | 3.16 (s, 3H) | 21.48 (s) | - | - | - |
| C(OH) | 11.07 (s, 1H) | 185.53 (s) | - | - | - |
| NH₂ | 8.50 (s, 1H) 8.60 (s, 1H) | - | -245.69 | - | - |
| AsF₆⁻ | - | - | - | -56.77 (d, $^1J_{\text{AsF}} = 1.3\text{ kHz}$) | 0.00 |

3.1.3.2 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 1.2 sind die IR- und Raman Spektren von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ dargestellt. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der Spektren untereinander, mit dem unprotonierten Edukt sowie durch den Vergleich mit charakteristischen Gruppenfrequenzen.^[14] Für die Zuordnung wurden außerdem die Schwingungsfrequenzen von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ quantenchemisch berechnet, die in Abschnitt 3.1.3.3 diskutiert werden. In Tabelle 1.2 ist die Zuordnung der experimentellen Schwingungsfrequenzen zusammen mit den quantenchemisch berechneten Werten aufgeführt.

Die OH-Streckschwingung des Kations wird in den IR-Spektren von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ bei 3625 cm^{-1} und von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ bei 3601 cm^{-1} beobachtet. In den jeweiligen Raman-Spektren tritt diese nicht auf. Im Bereich um 3400 cm^{-1} sind zwei NH-Valenzschwingungen zu sehen. Die antisymmetrische NH_2 -Valenzschwingung wird nur in den IR-Spektren bei 3460 cm^{-1} (AsF_6^-) bzw. bei 3416 cm^{-1} (SbF_6^-) beobachtet, wohingegen die symmetrische NH_2 -Valenzschwingung sowohl im Raman-, als auch im IR-Spektrum auftritt. Die Spektren von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ zeigen die symmetrische NH_2 -Valenzschwingung bei 3342 cm^{-1} bzw. 3327 cm^{-1} (IR bzw. Ra) und die Spektren von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ zeigen diese bei 3304 cm^{-1} bzw. 3325 cm^{-1} (IR bzw. Ra). Die Methylgruppe besitzt drei beobachtbare Valenzschwingungen. Zwei antisymmetrische CH_3 -Valenzschwingungen von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ sind in den IR-Spektren bei 3037 cm^{-1} und 3011 cm^{-1} , sowie in den Raman-Spektren bei 3039 cm^{-1} und 3013 cm^{-1} , zu erkennen. $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ zeigt analog beide antisymmetrischen CH_3 -Valenzschwingungen bei 3033 cm^{-1} und 3010 cm^{-1} (IR) sowie bei 3034 cm^{-1} und 3010 cm^{-1} (Ra). In Übereinstimmung mit der quantenchemischen Rechnung für die $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit besitzt die symmetrische CH_3 -Valenzschwingung, verglichen mit den antisymmetrischen CH_3 -Valenzschwingungen, eine niedrigere Schwingungsfrequenz sowie eine höhere Intensität. Man beobachtet eine symmetrische CH_3 -Valenzschwingung in den IR-Spektren bei 2955 cm^{-1} (AsF_6^-) und bei 2958 cm^{-1} (SbF_6^-), sowie in den Raman-Spektren bei 2954 cm^{-1} (AsF_6^-) und 2953 cm^{-1} (SbF_6^-).

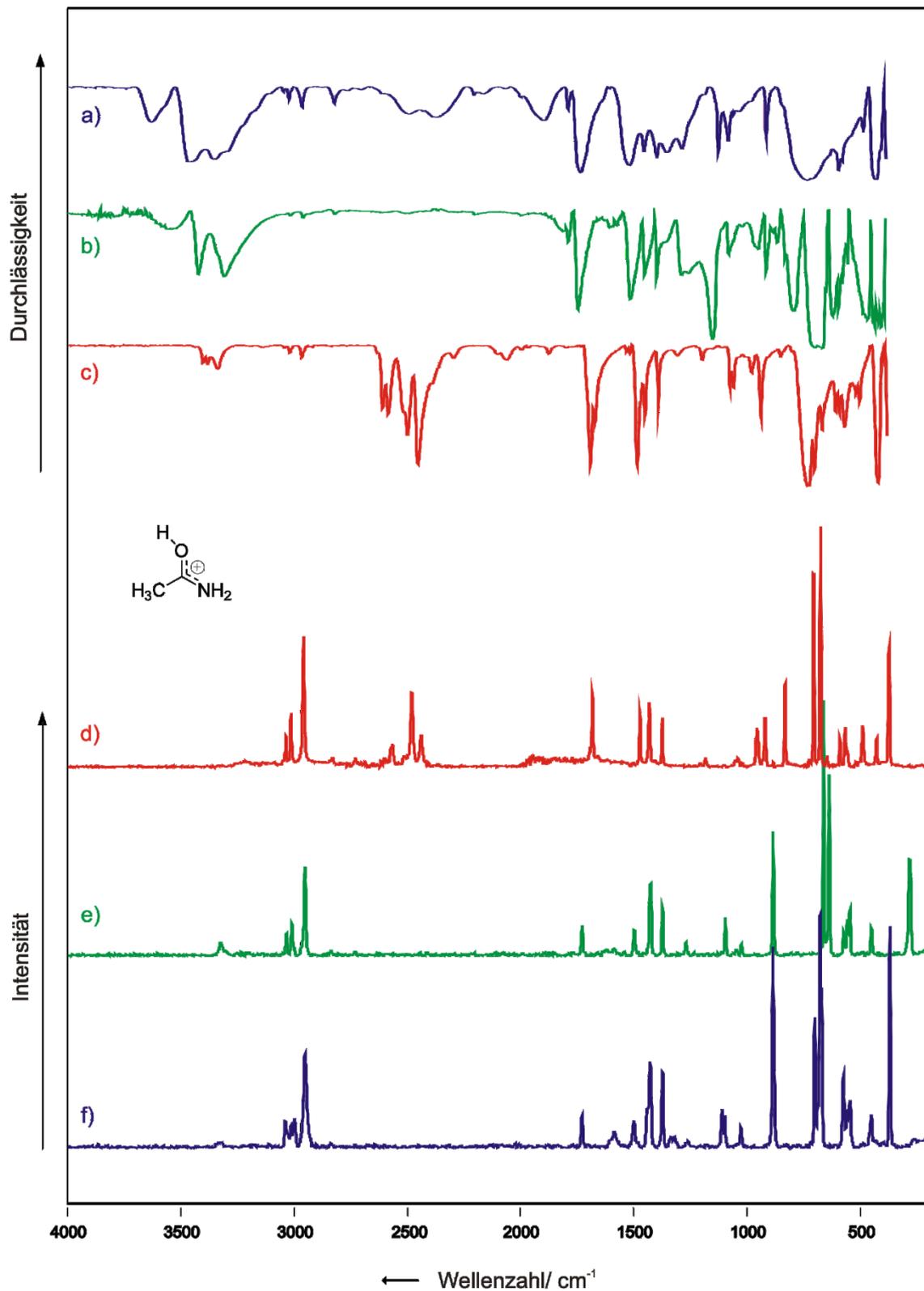


Abbildung 1.2: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (a) und (f); $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (b) und (e); $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{As}_2\text{F}_6]^-$ (c) und (d); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Die OH-/NH- und CH-Valenzschwingungen treten, in den für diese Gruppen charakteristischen Frequenzbereichen^[12] auf und überlagern sich nicht. Die NH-Valenzschwingungen weisen intensive IR-Banden auf, wobei die symmetrische NH₂-Valenzschwingung auch als Raman-Linie zu beobachten ist. Anders verhält es sich mit den CH₃-Valenzschwingungen. Hier werden die Schwingungen als intensive Raman-Linien und als schwache IR-Banden detektiert.

Die quantenchemische Rechnung sagt bei 1746 cm⁻¹ die CN-Valenzschwingung des Kations voraus. Die Rechnung überschätzt dabei die experimentellen IR-Banden bei 1711 cm⁻¹ (AsF₆⁻) und bei 1723 cm⁻¹ (SbF₆⁻) um nur etwa 25 cm⁻¹. In Übereinstimmung mit der Rechnung ist die Intensität der zugehörigen Raman-Linien bei 1730 cm⁻¹ (AsF₆⁻) und 1729 cm⁻¹ (SbF₆⁻) geringer. Die CO-Valenzschwingung des Kations zeigt das gleiche Verhalten. Die berechnete Frequenz von 1523 cm⁻¹ ist auch etwa 25 cm⁻¹ höher als sie in den gemessenen Spektren auftritt. [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ zeigt die intensive IR-Bande der CO-Valenzschwingung bei 1494 cm⁻¹ sowie eine Raman-Linie bei 1501 cm⁻¹. Die Schwingungsspektren von [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ zeigen die CO-Valenzschwingung bei 1491 cm⁻¹ (IR) und 1500 cm⁻¹ (Ra). Die CN- und die CO-Valenzschwingung weichen von der charakteristischen Gruppenfrequenz einer isolierten CN-Doppelbindung (1650 cm⁻¹) bzw. CO-Doppelbindung (1750 cm⁻¹) ab. Die Abweichung wird durch den Einfluss mesomerer Effekte der beiden benachbarten CO und CN-Gruppe erklärbar, ist jedoch nicht so ausgeprägt wie es die Rechnung der Gasphasenstruktur angibt.

Die CC-Valenzschwingung tritt als Bande im IR-Spektrum von [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ und [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ bei 883 cm⁻¹ auf. Zugehörige Raman-Linien finden sich bei 887 cm⁻¹ (AsF₆⁻) und bei 886 cm⁻¹ (SbF₆⁻). Der berechnete Wert für die CC-Valenzschwingung liegt bei 892 cm⁻¹ und stimmt gut mit den experimentellen Frequenzen überein. Die übrigen Deformationsschwingungen des Kations wurden durch Vergleich mit der quantenchemischen Rechnung zugeordnet.

Für die Anionen AsF₆⁻ und SbF₆⁻ erwartet man *O_h*-Symmetrie. Ein Anion sollte fünf beobachtbare Schwingungen aufweisen, wovon drei Raman-aktiv und zwei IR-aktiv sind. Außerdem gilt das Alternativverbot. In den Spektren von [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ treten zwei Raman-aktive Schwingungen bei 697 cm⁻¹ und bei 392 cm⁻¹, sowie fünf IR-aktive Schwingungen bei 702 cm⁻¹, 678 cm⁻¹, 672 cm⁻¹, 577 cm⁻¹ und 370 cm⁻¹ auf. In den Spektren von [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ werden ebenfalls zwei Raman-aktive Schwingungen bei

666 cm^{-1} und bei 561 cm^{-1} sowie fünf IR-aktive Schwingungen bei 663 cm^{-1} , 638 cm^{-1} , 575 cm^{-1} , 558 cm^{-1} und 284 cm^{-1} beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass die Symmetrie der Anionen AsF_6^- und SbF_6^- erniedrigt ist.

Die Zuordnung der Kationenschwingungen wird zusätzlich durch die Schwingungsspektren von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ gestützt. Wie erwartet wird eine OD-Valenzschwingung bei 2598 cm^{-1} (IR) deutlich rotverschoben zu den OH-Valenzschwingungen beobachtet. Jedoch treten die ND-Valenzschwingungen im gleichen Bereich auf. Zudem liegen mehrere unterschiedliche H/D-Isotopomere^[15] vor, so dass eine Abgrenzung von OD- und NH-Valenzschwingungen nicht eindeutig möglich ist. In Tabelle 1.2 beziehen sich die in Klammern mit Stern (*) angegebenen Schwingungsfrequenzen auf Isotopomere mit unvollständigem Isotopenaustausch. Die Valenzschwingungen der Methylgruppe sowie die anderen Valenzschwingungen $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{CC})$ des deutetierten Kations sind kaum beeinflusst. Die Deformationsschwingungen wurden durch Vergleich mit der Rechnung zugeordnet.

Tabelle 1.2: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für [H₃CC(OA)NA₂]⁺[AsF₆]⁻ (A= H,D) und [H₃CC(OH)NH₂]⁺[SbF₆]⁻

| [H ₃ CC(OH)NH ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [H ₃ CC(OD)ND ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [H ₃ CC(OH)NH ₂] ⁺ [SbF ₆] ⁻ | | [H ₃ CC(OH)NH ₂ (3HF)] ⁺ | | [H ₃ CC(OD)ND ₂ (3HF)] ⁺ | | Zuordnung |
|---|---------------------|---|--------------|---|-----------|---|------------|---|------------|---|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc | (IR/Raman) | calc | (IR/Raman) | |
| 3625 m | | 2598 w (3396 w)* | | 3601 vw | | 3502 | (926/100) | 2555 | (424/53) | v(OA) |
| 3460 s | | 2573 m (3377 w)* | 2565 (9) | 3416 m | | 3523 | (426/77) | 2614 | (255/31) | v _{as} (NA ₂) |
| 3342 s,sh | 3327 (3) | 2487 m (3332 w)* | 2480 (31) | 3304 s | 3325 (5) | 3390 | (715/128) | 2458 | (448/51) | v _s (NA ₂) |
| 3037 w | 3039 (8) | | 3035 (11) | 3033 w | 3034 (8) | 3129 | (3/38) | 3129 | (4/39) | v _{as} (CH ₃) |
| 3011 w | 3013 (5), 2999 (12) | 3010 w | 3013 (21) | 3010 w | 3010 (12) | 3075 | (2/46) | 3074 | (2/46) | v _{as} (CH ₃) |
| 2955 m | 2954 (39) | 2957 w | 2958 (54) | 2952 m | 2953 (35) | 3008 | (8/147) | 3008 | (8/151) | v _s (CH ₃) |
| 2810 m | | | | 2812 m | | | | | | δ(CH ₃) + v(CN) |
| 2690 vw | | | | 2604 vw | | | | | | δ(CH ₃) + δ(NH ₂) |
| | | (2440 s)* | (2438 (11))* | | | | | | | δ(COH) + δ(NH ₂) |
| 2352 m | | | | | | | | | | v(NHD) ^[11] |
| 2188 w | | | | 2187 w | | | | | | δ(CH ₃) + δ(NH ₂) |
| | | 1978 w | | 1979 w | | | | | | 2x δ(CH ₃) |
| 1875 m | | | | | | | | | | v(CC) + δ(CH ₃) |
| 1767 m | | 1651 w | | 1768 m | | | | | | υ(CC) + δ(CH ₃) |
| 1711 vs | 1730 (14) | 1673 w | 1681 (30) | 1723 s | 1729 (12) | 1746 | (300/3) | 1694 | (255/8) | 2x v(CC) |
| | 1587 (7) | 1285 w (1513 vw)* | | 1588 m | 1591 (3) | 1600 | (13/3) | 1196 | (7/1) | v(CN) + δ(NA ₂) |
| 1494 vs | 1501 (12) | 1464 s (1497 w)* | 1471 (21) | 1491 s | 1500 (10) | 1523 | (206/5) | 1495 | (167/6) | δ(NA ₂) |
| 1428 m | 1429 (37) | 1430 w | 1429 (27) | 1425 m | 1427 (28) | 1438 | (12/4) | 1437 | (12/3) | v(CO) + δ(NA ₂) |
| | | | | | | 1431 | (7/6) | 1432 | (20/6) | δ(CH ₃) |
| 1371 m | 1374 (32) | 1370 m | 1372 (19) | 1371 m | 1374 (18) | 1373 | (42/5) | 1372 | (33/5) | δ(CH ₃) |
| 1325 w | 1322 (5) | | | 1331 w | | 1302 | (121/6) | 972 | (25/6) | δ(CH ₃) |
| 1260 m | 1261 (3) | 541 m | | 1270 m | 1270 (5) | 1122 | (19/3) | 669 | (28/0.4) | δ(COA) |
| 1096 s, br | 1098 (8) | 1051 w | 1038 (4) | 1095 s,br | 1097 (15) | 1052 | (7/0.2) | 1047 | (9/0.2) | δ(NA ₂) |
| 1029 vw | 1028 (9) | | | 1026 w | 1027 (5) | 1020 | (1/1) | 1037 | (32/1) | δ(CH ₃) |
| | | 957 w | 954 (15) | | | | | | | δ(CH ₃) |
| | | (914 m)* | (918 (21))* | | | | | | | δ(NHD) |
| | | | | | | | | | | δ(NHD) ^[11] |

| $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ | Zuordnung |
|---|-----------|---|-----------|---|-----------|---|---|----------------------------------|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | calc (IR/Raman) | |
| 883 m | 887 (85) | 827 w | 830 (35) | 883 m | 886 (49) | 892 (10/11) | 831 (7/7) | $\nu(\text{CC})$ |
| | | | | | | 847 (18/0.2) | 535 (6/0) | $\delta(\text{COA})$ |
| | | | | 766 s | | 794 (207/0.2) | 578 (82/0.1) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | | 641 w | 644 (5) | 642 w | 675 (2) | 711 (8/0.1) | 925 (30/4) | $\delta(\text{CNA})$ |
| 560 m | 560 (6) | 581 w | 588 (11) | | | 565 (0.5/0.4) | 513 (8/0.1) | $\delta(\text{CCH})$ |
| | | 565 w | 564 (17) | | | | | $\delta(\text{NCO})$ |
| 544 s | 546 (15) | 490 w | 486 (17) | 544 w | 547 (18) | 554 (10/2) | 497 (10/1) | $\delta(\text{NCO})$ |
| 449 m | 453 (14) | | 426 (11) | 449 w | 452 (11) | 451 (1/2) | 424 (1/1) | $\delta(\text{NCC})$ |
| | | | | | | 153 (24/0.1) | 152 (25/0.1) | $\delta(\text{CH}_3)$ |
| 697 vs | 702 (47) | 705 vs | 703 (80) | 666 vs | 663 (100) | | | } $[\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) |
| | 678 (100) | 675 w | | | 638 (68) | | | |
| | 672 (6) | | 673 (100) | | 575 (7) | | | |
| 392 vs | 577 (30) | | | 561 m | 558 (7) | | | |
| | | 391 vs | | | 284 (37) | | | |
| | 370 (94) | | 371 (49) | | | | | |

-27-

Berechnungen für $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.98, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [$\text{\AA}^4/\mu$] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

3.1.3.3 Theoretische Berechnungen

Die Strukturoptimierung des freien $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kations wurde mit der DFT-Methode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G(3df,3pd) durchgeführt.^[18-20] Zudem wurden Schwingungsfrequenzen und IR- bzw. Raman-Aktivitäten in harmonischer Näherung berechnet. Ein Vergleich von theoretischen mit experimentellen Frequenzen für die OH- und NH-Valenzschwingungen zeigt deutliche Abweichungen. Die Rechnung überschätzt die experimentellen Frequenzen um mehr als 200 cm^{-1} . Einen Vergleich von ausgewählten theoretischen und experimentellen Schwingungen zeigt Tabelle 1.3. Die Rotverschiebung ist durch Wechselwirkungen im Festkörper zu erklären. Die in folgenden Abschnitt 3.1.3.4 diskutierten Daten der Einkristallröntgenstruktur belegen, dass sowohl die OH-, als auch die NH-Bindungen durch Wasserstoffbrücken zu den Anionen ausbilden. In der theoretischen Rechnung wurde diese Wechselwirkung durch das Anfügen von drei HF-Molekülen simuliert. Abbildung 1.3 zeigt die Struktur der $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit.

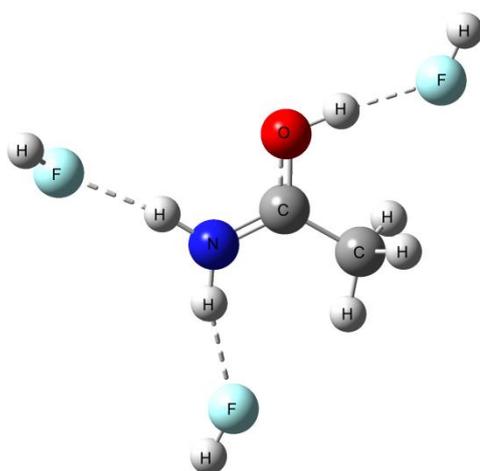


Abbildung 1.3: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3pd).

Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen der resultierenden $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ - bzw. $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit liefert eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Frequenzen, auch wenn es sich dabei um ein sehr einfaches Modell für intermolekulare Wechselwirkungen handelt. Die Methode, an ein Kation HF-Moleküle anzufügen, wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe Kornath gezeigt.^[21-25]

Tabelle 1.3: Vergleich von ausgewählten theoretischen und experimentellen (IR) Valenzschwingungsfrequenzen [cm^{-1}].

| $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ | Zuordnung |
|---|---|---|---|--------------------------------|
| exp | exp | calc | calc | |
| 3625 m | 3601 vw | 3573 | 3810 | $\nu(\text{OH})$ |
| 3460 s | 3416 m | 3594 | 3696 | $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ |
| 3342 s,sh | 3304 s | 3459 | 3565 | $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ |
| 3037 w | 3033 w | 3193 | 3183 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ |
| 3011 w | 3010 w | 3138 | 3128 | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ |
| 2955 m | 2952 m | 3069 | 3060 | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ |

3.1.3.4 Einkristallröntgenstruktur

Protoniertes Acetamid wurde als $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Das Salz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ein Ausschnitt der Struktur ist in Abbildung 1.4 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 1.4 zusammengefasst.

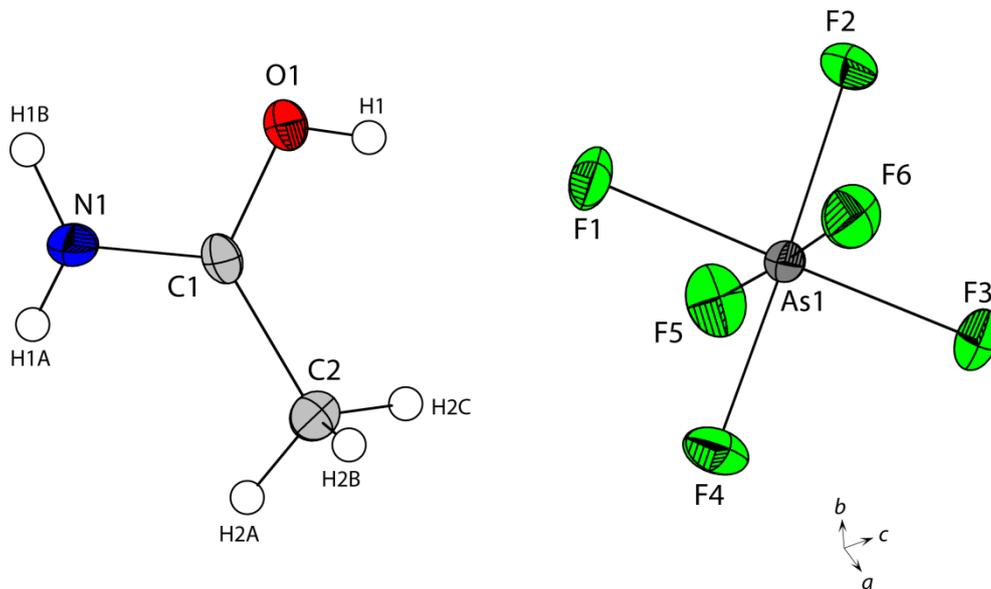


Abbildung 1.4: $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 1.4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|----------|----------|----------|
| C1-N1 | 1.285(4) | C1-O1 | 1.292(3) |
| C1-C2 | 1.470(4) | O1-H1 | 0.73(3) |
| Winkel [°] | | | |
| N1-C1-C2 | 122.1(3) | O1-C1-C2 | 122.2(2) |
| O1-C1-N1 | 115.7(2) | C1-O1-H1 | 113(2) |

Die Bindungsabstände im Kation liegen mit $d(\text{CO}) = 1.292(3)\text{\AA}$, $d(\text{CC}) = 1.470(4)\text{\AA}$ und $d(\text{CN}) = 1.285(4)\text{\AA}$ im normalen Bereich und besitzen alle eine Länge zwischen formalen Einfach- und Doppelbindungen.^[17] Die quantenchemisch berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel der Gasphasenstruktur stimmen gut mit den Werten der Einkristallröntgenstruktur überein.

In Tabelle 1.5 werden die Geometrieparameter von $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnung, sowie mit den Einkristallröntgenstrukturdaten von Acetamid Hemihydrochlorid und den Neutronenbeugungsdaten von Acetamid aus der Literatur zusammengestellt.

Tabelle 1.5: Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / \AA und Winkel (α) / $^\circ$

| | $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ exp | $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) | $[\text{CH}_3\text{CONH}_2]_2 \cdot \text{HCl}$ exp ^[6] | CH_3CONH_2 exp ^[16] |
|------------------------|---|---|---|---|
| d(O-H) | 0.73(3) | 0.9765 | 1.2251(7) | / |
| d(N-H) | 0.77(3) / 0.85(3) | 1.0184 / 1.0126 | 0.895(13) / 0.894(13) | keine Angabe |
| d(C-H) | 0.9145 | 1.0864 / 1.0921 / 1.0921 | 0.966(16) / 0.921(16) / 0.903(20) | keine Angabe |
| d(C-O) | 1.292(3) | 1.2924 | 1.2626(16) | 1.247(1) |
| d(C-N) | 1.285(4) | 1.2933 | 1.3084(13) | 1.335(1) |
| d(C-C) | 1.470(4) | 1.4795 | 1.4845(15) | 1.509(1) |
| $\alpha(\text{C-O-H})$ | 113(2) | 112.5077 | 116.0(1) | / |
| $\alpha(\text{C-N-H})$ | 117.8(17) / 116(2) | 120.95 / 119.90 | keine Angabe | 119.4(2) |
| $\alpha(\text{H-N-H})$ | 126(3) | 119.13 | keine Angabe | 120.1(2) |
| $\alpha(\text{O-C-C})$ | 122.2(2) | 121.07 | 121.2(1) | 120.96(10) |
| $\alpha(\text{O-C-N})$ | 115.7(2) | 116.78 | 119.7(1) | 119.84(10) |
| $\alpha(\text{N-C-C})$ | 122.1(3) | 122.14 | 119.1(1) | 119.19(9) |

Vergleicht man die Bindungsabstände $d(\text{CO})$, so fällt auf, dass der längste Abstand mit $1.292(3)\text{\AA}$ im einfachprotonierten Acetamid auftritt, der Abstand im Acetamid Hemihydrochlorid mit $1.2626(16)\text{\AA}$ etwas geringer ist und im nicht protonierten Edukt mit $1.247(1)\text{\AA}$ den kleinsten Wert annimmt. Alle Abstände liegen im Bereich zwischen 1.43\AA einer formalen Einfachbindung und 1.19\AA für eine Doppelbindung.^[17] Umgekehrt verhält es sich mit den Bindungsabständen $d(\text{CN})$ und $d(\text{CC})$. Mit $d(\text{CN}) = 1.285(4)\text{\AA}$ und $d(\text{CC}) = 1.470(4)\text{\AA}$ findet man die kürzesten Abstände im einfach-protonierten Acetamid und die längsten im nicht

protonierten Edukt mit $d(\text{CN}) = 1.335(1)\text{\AA}$ und $d(\text{CC}) = 1.509(1)\text{\AA}$. Die Abstände im Acetamid Hemihydrochlorid liegen wiederum dazwischen.

Das Wasserstoffatom H1 (am Sauerstoff O1) sowie die beiden Wasserstoffatome H1A und H1B (am Stickstoff N1) bilden Wasserstoffbrücken zu den Fluoratomen des AsF_6^- -Anions. Daraus resultiert vermutlich die Orientierung der OH-Gruppe *trans* zur NH_2 -Gruppe. Dies ist gut in einem größeren Ausschnitt aus der Kristallpackung ersichtlich, welcher in Abbildung 1.5 dargestellt ist. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind in Abbildung 1.5 als gestrichelte Linien dargestellt.

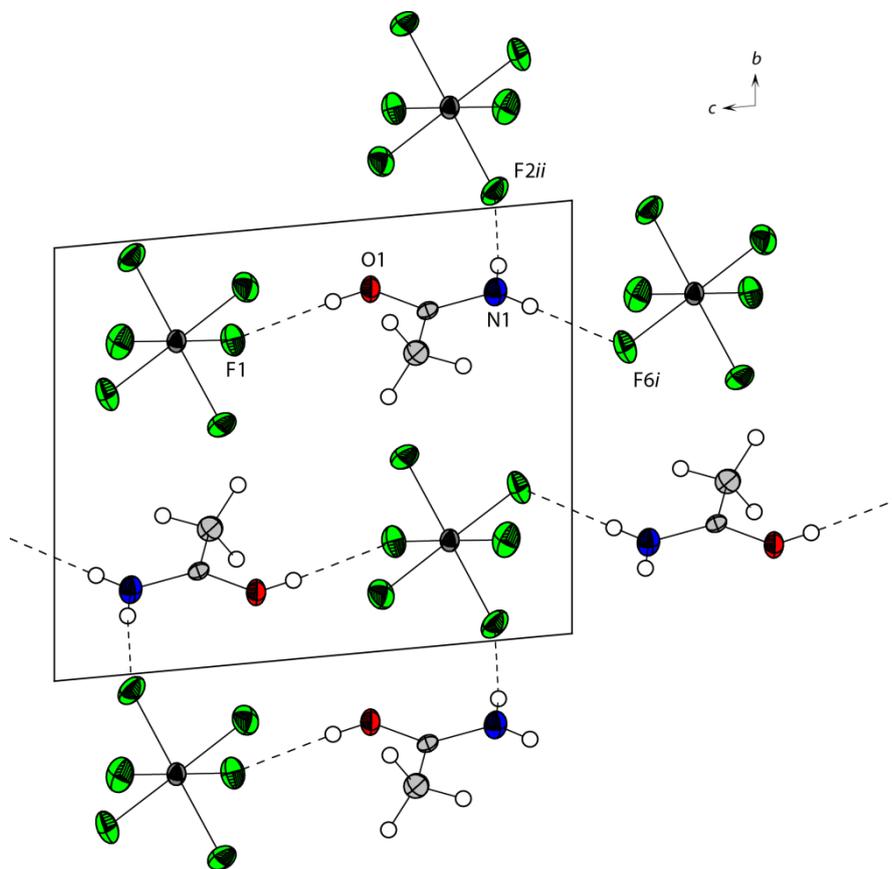


Abbildung 1.5: Blick entlang der a-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen: $i = x, y, -1+z$; $ii = 1-x, 2-y, 1-z$]

Die Struktur kann als Ketten [$C_2^2(8)$] entlang der c -Achse über die Wasserstoffbrücken O1-H1...F1 und N1-H1A...F6 beschrieben werden. Die Ketten sind gegenläufig orientiert und über die Wasserstoffbrücken N1-H1B...F2 verbunden.

Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel sind in Tabelle 1.6 zu finden. Dabei handelt es sich um mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen.^[26,27] Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind aus Tabelle 1.7 zu entnehmen.

Tabelle 1.6: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[H_3C(COH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$ [Symmetrietransformationen: $i = x, y, -1+z$; $ii = 1-x, 2-y, 1-z$]

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | <(D-H...A) |
|-----------------------|--------|----------|------------|------------|
| O1-H1...F1 | 0.72 | 1.97(3) | 2.696(2) | 177(3) |
| N1-H1A...F6 <i>i</i> | 0.77 | 2.14(3) | 2.916(3) | 179(3) |
| N1-H1B...F2 <i>ii</i> | 0.85 | 2.06(3) | 2.908(3) | 172(2) |

3.1.4 Fazit

Die Umsetzung von Acetamid in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF₅ und AF/AsF₅ (A = H; D) führt zu den Salzen [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻, [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ und [H₃CC(OD)ND₂]⁺ [AsF₆]⁻. Alle drei Salze sind sehr hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -10 °C (SbF₆⁻) bzw. -15 °C (AsF₆⁻) beständig. In allen supersauren Systemen lag ausschließlich eine Einfachprotonierung am Sauerstoff vor. Hinweise auf das Vorliegen eines Dikations in diesen hochaciden Medien wurden dabei nicht erhalten. Die Salze wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Von [H₃CC(OH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ wurden zusätzlich NMR-Spektren aufgenommen. Außerdem gelang eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung. Zum Vergleich wurden die Geometrie sowie die Schwingungsfrequenzen für das freie Kation [H₃C(COH)NH₂]⁺ quantenchemisch berechnet. Es stellte sich heraus, dass die Rechnung die gemessenen Schwingungsfrequenzen der OH- und NH-Valenzschwingungen erheblich überschätzt. Der Grund dafür sind im Festkörper vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen und Kationen. Als einfaches Rechenmodell wurden anstelle der Anionen drei HF-Moleküle angefügt und für eine [H₃C(COH)NH₂(3HF)]⁺-Einheit die Geometrie sowie die Schwingungsfrequenzen nochmals berechnet. Trotz der Einfachheit des Modells liefern die Rechnungen eine sehr gute Übereinstimmung berechneter und gemessener Schwingungsfrequenzen.

Vergleicht man die Bindungsabstände von einfachprotonierten Acetamid, Acetamid Hemihydrochlorid und dem nicht protonierten Edukt, liegt im einfach-protonierten Acetamid der längste d(CO)-Abstand die kürzesten Bindungsabstände d(CN) = 1.285(4)Å und d(CC) = 1.470(4)Å vor. Das nicht protonierte Edukt besitzt hingegen den kürzesten d(CO)-Abstand mit 1.247(1)Å und die längsten Bindungsabstände d(CN) = 1.335(1)Å und d(CC) = 1.509(1)Å. Die d(CO)-, d(CN)-, und d(CC)-Bindungsabstände von Acetamid Hemihydrochlorid liegen zwischen nicht protoniertem und einfach-protoniertem Acetamid.

3.1.5 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF; ca. 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ die Supersäure. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Acetamid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$; 59 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis $-10\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Synthese von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (A = H, D)

In den FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF, A= H, D; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ die Supersäure. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Acetamid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$, 59 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quatitativer Ausbeute, die bis $-15\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 1.7: Strukturdaten von $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

| $[\text{H}_3\text{C}(\text{COH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{C}_2\text{H}_6\text{AsF}_6\text{NO}$ |
| Molare Masse [g/mol] | 249.00 |
| Abmessungen [mm] | 0.35 x 0.35 x 0.2 |
| Kristallsystem | $P\bar{1}$ |
| Raumgruppe | triklin |
| a [Å] | 5.3364(5) |
| b [Å] | 7.8015(10) |
| c [Å] | 8.9612(7) |
| α [°] | 94.343(8) |
| β [°] | 92.541(7) |
| γ [°] | 106.131(9) |
| V [Å ³] | 356.52(6) |
| Z | 2 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 2.319 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 4.829 |
| $F(000)$, e | 240 |
| T [K] | 123(2) |
| Indizierungsbereiche h, k, l | $-6 \leq h \leq +6$ $-9 \leq k \leq +9$ $-11 \leq l \leq +11$ |
| gesammelte Reflexe | 2421 |
| unabhängige Reflexe | 1384 |
| R_{int} | 0.0213 |
| Parameter | 114 |
| $R(F)/wR(F^2)$ ^a (alle Daten) | 0.0265/0.0476 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0223/0.0 |
| GoF (F^2) ^c | 0.954 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 0.319/-0.393 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

^{a)} $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; ^{b)} $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$ ^{c)} $\text{GoF} = \{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (n = Anzahl der Reflexe; p = Gesamtzahl der Parameter)

3.1.6 Literatur

- [1] Muir K. W., Speakman J. C., *J. Chem Research* **1979**, E66, 3401–3409.
- [2] Spinner E., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 2, 395–400.
- [3] Nurakhmetov N. N., Omarova R. A., Ospanov Kh. K., *Koord. Khim.* **2002**, 28, 290–297.
- [4] Groth P., *Acta Chem. Scand.* **1977**, B31, 607–610.
- [5] Wiemann J., Gillier-Pandraud M., Thoai N. et. al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 6, 2147–2152.
- [6] Speakman J. C., Lehmann M. S., Allibon J. R. et. al., *Acta Cryst.* **1981**, B37, 2098–2100.
- [7] Liu L.-K., Luo F.-T., Hsieh L.-C., *Acta Cryst.* **1994**, C50, 1333–1335.
- [8] Gubin A.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T. et. al., *Cryst. Struct. Comm.* **1980**, 9, 745–748.
- [9] Liler M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 7, 816–820.
- [10] Liler M., *J. Chem. Soc. D* **1971**, 2, 115–116.
- [11] Atkins W. P., de Paula J., *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [12] Hesse M., Meier H., Zeeh B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Überarbeitete Auflage, Thieme **2002**, Stuttgart – New York.
- [13] Toyozo U., Katsunosuke M., Yutaka S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 897–904.
- [14] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2. Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [15] Chun Y., Yavari I., Roberts J. D., *Magn. Reson. Chem.* **1982**, 18, 74–76.
- [16] Jeffrey G. A., Ruble J. R., *Acta Cryst.* **1980**, B36, 2292–2299.
- [17] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [18] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [19] McLean A. D., Chandler G. S., *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [20] Krishnan R, Binkley J. S., Seeger R, Pople J. A., *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.
- [21] Hopfinger M., PhD thesis, Ludwig-Maximilian University **2012**.
- [22] Soltner T., Götz N. R., Kornath A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 20, 3076–3081.
- [23] Seelbinder R., Goetz N. R., Weber J., Minkwitz R., Kornath A. J., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1026–1032.
- [24] Axhausen J., Ritter C. Kornath A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 65–72.
- [25] Axhausen J., Rühl G., Kornath A., *Z. Naturforsch.* **2012**, 67b, 1–6.

- [26] Steiner T., *Angew. Chem.* **2002**, *144*, 50–80.
- [27] Szatyłowicz H., *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 897–914.

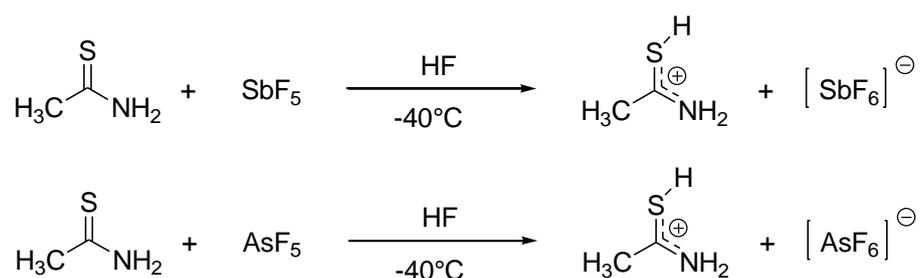
3.2 Protoniertes Thioacetamid $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

3.2.1 Einleitung

Thioacetamid ist ein bekanntes Fällungsreagenz im klassischen Kationentrennungsgang und wird ebenfalls in der gravimetrischen Kupferbestimmung verwendet. In beiden Prozessen hydrolysiert eine wässrige heiße Lösung von Thioacetamid zu Ammoniumacetat und Schwefelwasserstoff, welcher das eigentliche Fällungsreagenz darstellt.^[1, 2] Aufgrund seiner Toxizität findet Thioacetamid Anwendung in der medizinischen Erforschung von Fibrose von Organen, im Besonderen Leberfibrose und Zirrhose.^[3, 4, 5] Trotz der engen strukturellen Verwandtschaft zum Acetamid wurde das Verhalten von Thioacetamid in Supersäuren bislang nur NMR-spektroskopisch untersucht.^[6, 7] In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb eine umfassendere Charakterisierung der Reaktionsprodukte von Thioacetamid in den Supersäuren HF/MF₅ (M = As, Sb) durchgeführt.

3.2.2 Darstellung

Die Salze $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ entstehen quantitativ bei der Reaktion von Thioacetamid in den supersauren Systemen HF/MF₅ (M = As, Sb) nach folgenden Gleichungen:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus. Beide Salze sind unterhalb von -20 °C beständig.

3.2.3 Charakterisierung

3.2.3.1 Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Analog zu Acetamid wurden die chemischen Verschiebungen der Methylgruppe (3.72 ppm) und der Aminogruppe (10.13 ppm und 10.93 ppm) zugeordnet. Das acide Proton am Schwefel tritt bei 10.93 ppm auf. Das Verhältnis der Intensitäten von 3 : 2 : 2.06 (CH_3 : NH_2 : SH) belegt eine Protonierung am Schwefel. Die Ergebnisse sind im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Thioacetamid im supersauren System $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$, jedoch wird bei einer Messtemperatur von -50°C das acide Proton am Schwefel deutlich hochfeldverschoben bei 5.69 ppm beobachtet.^[6]

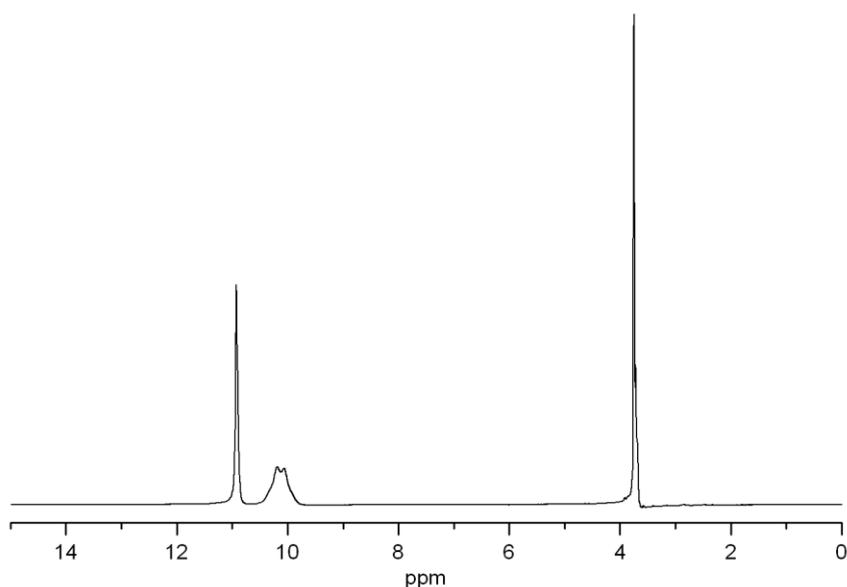


Abbildung 2.1: ^1H -NMR von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (400 MHz, SO_2 , -30°C).

Die Signale ^1H -, ^{19}F -, ^{13}C -, ^{14}N - und ^{75}As -Spektren sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Im ^{19}F -NMR-Spektrum werden die Fluoratome des AsF_6^- -Anions bei einer chemischen Verschiebung von -56.13 ppm beobachtet. Weder im ^{19}F - noch im ^{75}As -NMR-Spektrum wird eine Aufspaltung des AsF_6^- -Signals beobachtet.

Tabelle 2.1: Übersicht der NMR-Verschiebungen δ/ppm von $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$

| | 1H | ^{13}C | ^{14}N | ^{19}F | ^{75}As |
|------------------------------------|--------------------------------|------------|----------|----------|-----------|
| CH₃ | 3.72 (s, 3H) | 29.35 (s) | - | - | - |
| C(SH) | 10.93 (s, 1H) | 200.73 (s) | - | - | - |
| NH₂ | 10.13 (s, 1H) 10.93 (s, 1H) | - | -213.20 | - | - |
| AsF₆⁻ | - | - | - | -56.13 | 0.00 |

3.2.3.2 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Die Salze $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$, $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [SbF_6]^-$ und $[H_3CC(SD)ND_2]^+ [AsF_6]^-$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Abbildung 2.2. zeigt die IR- und Raman-Spektren. Die Zuordnung wurde durch Vergleich der Spektren untereinander, mit dem Edukt Thioacetamid sowie mit den quantenchemisch berechneten Schwingungen getroffen. Die Ergebnisse von quantenchemischen Berechnungen der $[H_3CC(SH)NH_2(2HF)]^+$ -Einheit werden in Abschnitt 3.2.3.3 diskutiert, werden jedoch bereits an dieser Stelle für die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zur Hilfe genommen. In Tabelle 2.2 werden die beobachteten Schwingungsfrequenzen zusammen mit den Werten der quantenchemisch berechneten $[H_3CC(SH)NH_2(2HF)]^+$ - und $[H_3CC(SD)ND_2(2HF)]^+$ -Einheit zugeordnet.

Die NH₂-Gruppe zeigt eine symmetrische und eine asymmetrische NH₂-Valenzschwingung. Beide Schwingungen werden nur in den IR-Spektren und nicht in den Raman-Spektren beobachtet. Die breite Bande der antisymmetrischen NH₂-Valenzschwingung tritt bei 3404 cm⁻¹ (AsF₆⁻) bzw. bei 3367 cm⁻¹ (SbF₆⁻) auf. Die Banden der symmetrischen NH₂-Valenzschwingung befinden sich bei 3386 cm⁻¹ (AsF₆⁻) bzw. bei 3257 cm⁻¹ (SbF₆⁻). In den Raman-Spektren beobachtet man zwei antisymmetrische, sowie eine symmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe. Die beiden Linien der antisymmetrischen Valenzschwingung liegen im Raman-Spektrum von $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$ bei 3028 cm⁻¹ bzw. bei 3000 cm⁻¹ und von $[H_3CC(SH)NH_2]^+ [SbF_6]^-$ bei 3078 cm⁻¹ bzw. bei 3001 cm⁻¹. Die symmetrische CH₃-Valenzschwingung tritt bei 2943 cm⁻¹ (AsF₆⁻) bzw. bei 2945 cm⁻¹ (SbF₆⁻) auf und ist intensiver als die Linien der antisymmetrischen CH₃-Valenzschwingungen. Ein deutlicher Beleg dafür, dass die Protonierung am Schwefelatom stattfindet, ist das Auftreten der SH-Valenzschwingung sowohl in den Raman-, als auch in den IR-Spektren. Die Raman-

Linien bei 2592 cm^{-1} (AsF_6^-) bzw. 2593 cm^{-1} (SbF_6^-), sowie die IR-Bande bei 2572 cm^{-1} (AsF_6^-) bzw. 2587 cm^{-1} (SbF_6^-), werden der SH-Valenzschwingung zugeordnet. Die Schwingung befindet sich im charakteristischen Bereich für SH-Valenzschwingungen^[8] und tritt, wie erwartet, in den Spektren des unprotonierten Edukts Thioacetamid nicht auf. Die theoretische Berechnung ergibt für die $\nu(\text{SH})$ -Schwingungsfrequenz den Wert 2632 cm^{-1} und überschätzt die experimentellen Werte nur geringfügig. Die CN-Valenzschwingung wird bei 1567 cm^{-1} vorhergesagt. Sie tritt in den Spektren von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ bei 1548 cm^{-1} (IR) und 1555 cm^{-1} (Ra) auf. In den Spektren von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ wird die $\nu(\text{CN})$ -Schwingung bei 1548 cm^{-1} (IR) und 1555 cm^{-1} (Ra) beobachtet. Das stimmt sehr gut mit der quantenchemischen Berechnung überein und liegt im erwarteten Bereich zwischen den Schwingungsfrequenzen einer CN-Einfach- und CN-Doppelbindung.^[8] Die Zuordnung der Deformationschwingungen erfolgte durch Vergleich mit der theoretischen Berechnung. Die Banden bei 697 cm^{-1} und 505 cm^{-1} sowie die Linien bei 648 cm^{-1} und 566 cm^{-1} , werden dem AsF_6^- -Anion des Salzes $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ zugeordnet. $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ zeigt Schwingungen des Hexafluoridoantimonats bei 686 cm^{-1} , 570 cm^{-1} und 374 cm^{-1} im IR-Spektrum und bei 665 cm^{-1} , 508 cm^{-1} und 407 cm^{-1} im Raman-Spektrum.

Die Schwingungsspektren der deuterierten Verbindung $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ unterstützen die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse der Salze $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$. Analog zu Abschnitt 3.1.3.2 (Schwingungsspektroskopie Acetamid) liegt auch bei deuteriertem Thioacetamid ein Gemisch unterschiedlicher H/D-Isotopomere vor. Unvollständig deuterierte Isotopomere sind in Tabelle 2.2 in Klammern mit Stern (*) gekennzeichnet. Zusätzliche Information liefert die SD-Valenzschwingung bei 1868 cm^{-1} (IR) und bei 1871 cm^{-1} (Ra). Die quantenchemische Berechnung ergibt für die SD-Valenzschwingung eine Schwingungsfrequenz von 1890 cm^{-1} . Die Abschätzung mit Hilfe der Teller-Redlich-Regel ergibt eine SD-Schwingungsfrequenz von $2592\text{ cm}^{-1} / \sqrt{2} = 1833\text{ cm}^{-1}$. Die beobachteten Werte liegen damit im Bereich zwischen quantenchemischer Berechnung und der Abschätzung mit Hilfe der Teller-Redlich-Regel.^[8] Die Valenzschwingungen der ND_2 -Gruppe werden im Bereich um 2400 cm^{-1} beobachtet, wobei im Unterschied zu Acetamid keine Überlagerung mit den SD-Valenzschwingungen auftritt.

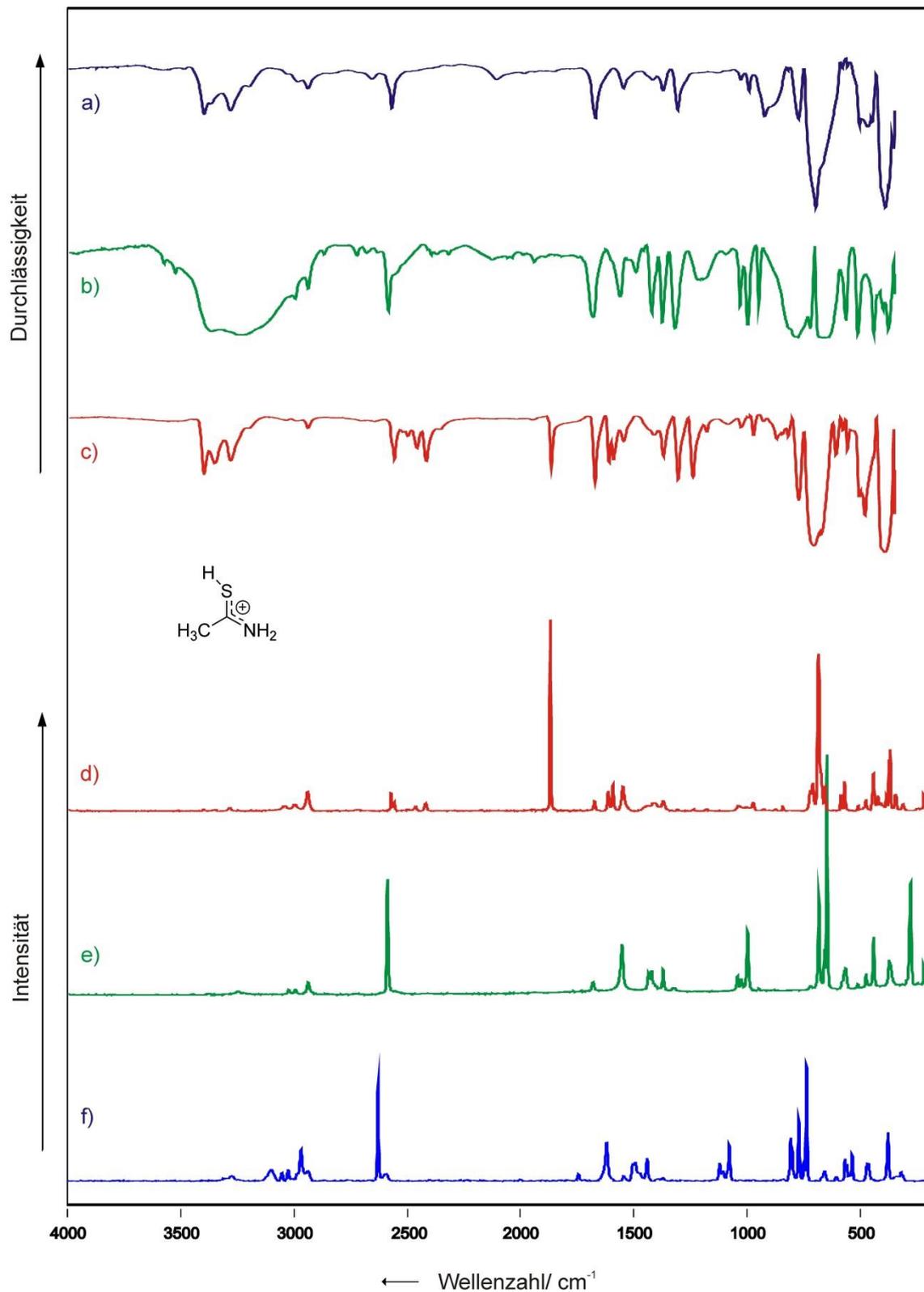


Abbildung 2.2: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (a) und (f); $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (b) und (e); $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Tabelle 2.2: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (A= H,D) und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

| $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^*$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^*$ | | Zuordnung |
|---|-----------|---|-------------------------|---|--------------------|---|------------|---|------------|---|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc | (IR/Raman) | calc | (IR/Raman) | |
| 3404 m | | 2421 m | 2424 (4) | 3367 m | | 3519 | (442/63) | 2610 | (234/32) | $\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$ |
| 3286 w | | 3285 w | | 3257 w | | 3404 | (460/143) | 2463 | (279/57) | $\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$ |
| | 3028 (2) | | 3043 (2) | | 3078 (10) | 3118 | (4/49) | 3119 | (4/49) | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ |
| | 3000 (2) | | 3001 (2) | 3012 vw | 3029 (8), 3001 (9) | 3076 | (4/49) | 3075 | (4/49) | $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ |
| 2944 w | 2943 (5) | 2943 w | 2945 (10) | 2942 vw | 2943 (27) | 3006 | (14/160) | 3006 | (14/163) | $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ |
| 2662 vw | | | | | | | | | | |
| 2572 m | 2592 (48) | 1868 m | 1871 (100) | 2587 w | 2593 (86) | 2632 | (51/117) | 1890 | (24/59) | $\nu(\text{SA})$ |
| | | (2561 w)* | (2576 (10) (2563 (3))*) | | | | | | | |
| 1673 m | 1683 (4) | (1675 m)* | (1676 (5))* | 1694 m | 1683 (6) | 1691 | (156/3) | 1191 | (4/2) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | | (1613 m)* | (1616 (9))* | | | | | | | $\delta(\text{NHD})^*$ |
| 1548 w | 1555 (20) | 1592 w | 1596 (14) | 1583 w | 1556 (34) | 1567 | (35/11) | 1608 | (142/14) | $\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NA}_2)$ |
| | | (1548 w)* | (1550 (12))* | | | | | | | |
| | 1437 (3) | 1413 w | 1412 (3) | | | 1437 | (16/5) | 1442 | (17/4) | $\delta(\text{CH}_3)$ |
| | 1425 (8) | | | 1422 w | | 1422 | (18/6) | 1423 | (21/5) | $\delta(\text{CH}_3)$ |
| 1372 w | 1373 (9) | 1371 m | 1372 (5) | 1374 m | 1372 (20) | 1380 | (48/8) | 1375 | (36/9) | $\delta(\text{CH}_3)$ |
| 1310 m | | 1241 m (1307 m)* | | 1316 m | | 1334 | (71/1) | 1255 | (78/1) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | 1044 (5) | | | 1030 w | 1043 (13) | 1057 | (3/2) | 984 | (7/4) | $\delta(\text{NA}_2) + \delta(\text{CH}_3)$ |
| 1029 w | 1027 (3) | 1028 w | | 992 m | 999 (31) | 1033 | (2/1) | 1022 | (3/0.2) | $\delta(\text{CH}_3)$ |
| 993 w | 999 (25) | 973 w | 974 (5) | 944 w | | 1011 | (5/4) | 858 | (2/2) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| 923 m | | | 711 (11) | 804 s | | 918 | (16/5) | 722 | (10/4) | $\delta(\text{CSA})$ |
| 774 m | | 773 m | | | | 788 | (123/0) | 625 | (45/0.2) | $\delta(\text{NA}_2) + \delta(\text{CSA})$ |

| $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ | | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ | $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ | Zuordnung |
|---|-----------|---|----------|---|-------|---|---|-----------------------------------|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | calc (IR/Raman) | |
| | 684 (37) | (675 vw)* | 587 (7) | | | 743 (1/0.1) | 539 (4/0.1) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | 660 (10) | 607 w | 657 (10) | 641 w | | 704 (14/13) | 486 (14/0.2) | $\delta(\text{NCC})$ |
| 468 m | 475 (5) | | 475 (6) | | | 512 (7/0.3) | 421 (13/3) | $\delta(\text{NCC})$ |
| | 442 (21) | | 443 (19) | 441 w | | 468 (15/4) | 667 (10/12) | $\delta(\text{NCS})$ |
| | | | 423 (6) | | | 417 (13/1) | 302 (5/0.4) | $\delta(\text{CSA})_{\text{oop}}$ |
| | | | 220 (7) | | | 342 (2/0.5) | 333 (1/0.5) | $\delta(\text{CCS})$ |
| 697 vs | 648 (100) | 706 vs | 686 (82) | 665 vs | | | | } $[\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) |
| 505 w | 566 (9) | 506 w | 570 (16) | 508 m | | | | |
| | | 481 s | 374 (9) | 407 vw | | | | |

-45-

Berechnungen für $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2(2\text{HF})]^+$ und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SD})\text{ND}_2(2\text{HF})]^+$ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor $F=0.98$, IR-Intensität in $[\text{km/mol}]$ und Raman-Aktivität in $[\text{\AA}^4/\mu]$ bzw. $[\%]$ bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

3.2.3.3 Theoretische Berechnungen

Die Struktur von protoniertem Thioacetamid wurde quantenchemisch berechnet. Dazu wurden Geometrieoptimierungen, sowie die Berechnung von Schwingungsfrequenzen, mit der zugehörigen IR- und Raman-Aktivität durchgeführt. Für die theoretischen Berechnungen der $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2(2\text{HF})]^+$ -Einheit wurde die DFT-Methode PBE1PBE und der Basissatz 6-311G(3df,3pd) verwendet.^[9-11] Die in Abschnitt 3.2.3.4 diskutierte Einkristallröntgenstruktur von $[\text{H}_3\text{C}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ zeigt, dass die SH-Gruppe und die NH_2 -Gruppe des Kations Wasserstoffbrückenbindungen zu den Fluoratomen der Anionen ausbildet. Analog zu Acetamid (siehe Abschnitt 3.1.3.3) wurde diese Wechselwirkung durch Anfügen von zwei HF-Molekülen simuliert, so dass die berechneten Schwingungsfrequenzen gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. In Abbildung 2.3 ist das $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2(2\text{HF})]^+$ -Kation dargestellt.

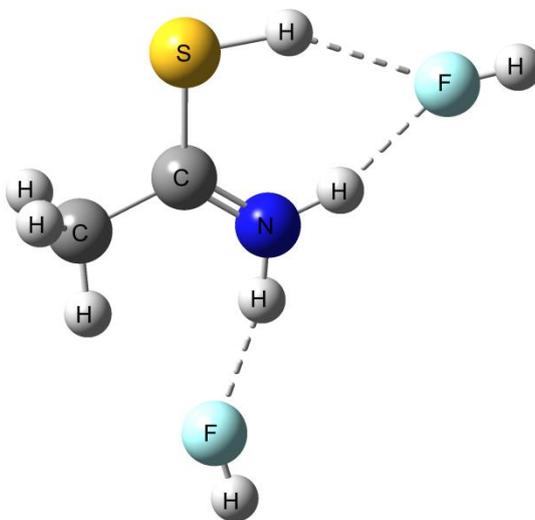


Abbildung 2.3: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2(2\text{HF})]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3dp).

3.2.3.4 Einkristallröntgenstruktur

Das Salz $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ wurde aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ liegt kristallin in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Kation und Anion sind in Abbildung 2.3 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel werden in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

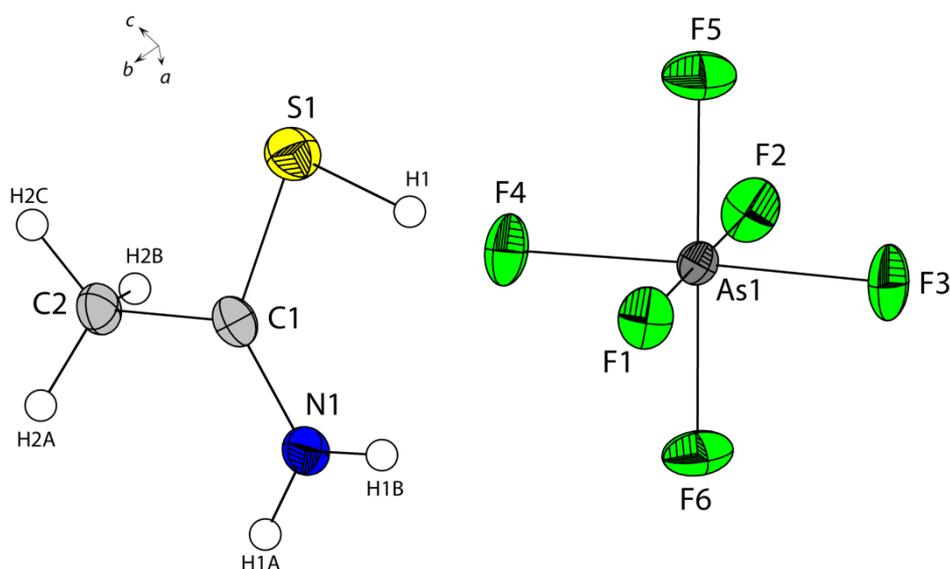


Abbildung 2.3: $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

| Bindungsabstände [Å] | | | |
|----------------------|----------|----------|----------|
| C1-N1 | 1.289(4) | C1-S1 | 1.714(3) |
| C1-C2 | 1.491(4) | S1-H1 | 1.27(4) |
| Winkel [°] | | | |
| N1-C1-C2 | 120.5(3) | S1-C1-C2 | 115.8(2) |
| S1-C1-N1 | 123.6(2) | C1-S1-H1 | 95.7(1) |

Das Kation besitzt eine CS-Bindungslänge von 1.714(3)Å, die im Bereich zwischen dem Bindungsabstand 1.81Å einer CS-Einfachbindung und 1.61Å einer CS-Doppelbindung liegt.^[12] Der CN-Abstand wird mit 1.289(4) bestimmt. Die CC-Bindung hat eine Länge von 1.491(4)Å. Die CN-Bindung ist damit näher an dem Literaturwert 1.22Å einer

Doppelbindung, als an 1.47Å für eine CN-Einfachbindung. Für eine CC-Einfachbindung erwartet man einen Bindungsabstand von 1.54Å, der näher an dem gemessenen Abstand von 1.491(4)Å liegt als 1.33Å, welcher für eine CC-Doppelbindung typisch ist.^[12] Die quantenchemische Rechnung liefert die Abstände $d(\text{CS}) = 1.7061\text{Å}$, $d(\text{CN}) = 1.2959\text{Å}$ und $d(\text{CC}) = 1.4845\text{Å}$. Theoretische und experimentellen Werte stimmen gut überein. Einen Vergleich der experimentellen Geometrieparameter mit den theoretischen Werten und mit den Literaturdaten des Edukts Thioacetamid liefert Tabelle 2.4. Die Geometrieparameter von Thioacetamid^[13] wurden durch Neutronenbeugung bestimmt. In der Kristallstruktur liegen die beiden Moleküle A und B vor.

Tabelle 2.4: Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) und Winkel (α) /°

| | [H ₃ C(CSH)NH ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | [H ₃ C(CSH)NH ₂ (2HF)] ⁺ | H ₃ C(CS)NH ₂ | |
|----------|--|--|---|---|
| | exp. | PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) | exp. ^[13] Molekül A | Molekül B |
| d(S-H) | 1.27(3) | 1.3475 | / | / |
| d(N-H) | 0.79(3) / 0.88(4) | 1.0140 / 1.0165 | 1.0256(14) / 1.0246 (15) | 1.0263(14) / 1.0231(14) |
| d(C-H) | 0.9800 | 1.0877 / 1.0930 / 1.0905 | 1.0903(17) / 1.0903(16) / 1.0887(16) | 1.0880(17) / 1.0855(16) / 1.0832(16) |
| d(C-S) | 1.714(3) | 1.7061 | 1.6863(16) | 1.6908(16) |
| d(C-N) | 1.289(4) | 1.2959 | 1.3178(8) | 1.3167(8) |
| d(C-C) | 1.491(4) | 1.4845 | 1.5044(10) | 1.5021(9) |
| a(C-S-H) | 95.7(1) | 97.5813 | / | / |
| a(C-N-H) | 119(2) | 122.02 / 119.74 | 120.60(9) / 121.04(9) | 120.20(9) / 120.92(9) |
| a(H-N-H) | 121(3) | 118.24 | 118.37(12) | 118.81(12) |
| a(S-C-C) | 115.8(2) | 116.06 | 120.76(7) | 121.27(6) |
| a(S-C-N) | 123.6(3) | 123.87 | 122.73(6) | 122.44(6) |
| a(N-C-C) | 120.5(3) | 120.06 | 116.51(5) | 116.29(5) |

Es fällt auf, dass die CS-Bindungslänge von 1.714(3)Å in [H₃CC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ größer ist als im Edukt, was in Folge der Protonierung des Schwefelatoms erwartet wird. Werden die man die CN-Bindungslängen betrachtet, dann führt die Protonierung zu einer Verkürzung von 1.3178(8)Å im Thioacetamid auf 1.289(4)Å im protonierten Thioacetamid. Die Verkürzung ist etwas größer, als es die quantenchemische Berechnung (1.2959Å) vorhersagt. Hier ist ein Unterschied zum protonierten Acetamid (Abschnitt 3.1.3.4) festzustellen. Die Protonierung

von Acetamid hat eine Verkürzung von allen drei Bindungslängen ($d(\text{CO})$, $d(\text{CN})$, $d(\text{CC})$) zur Folge. Eine mögliche Erklärung dafür ist der schwächere Doppelbindungscharakter zwischen Kohlenstoff und Schwefel verglichen mit dem Doppelbindungscharakter zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Abbildung 2.4 zeigt mögliche Lewis-Strukturen (mesomere Grenzstrukturen) der Kationen:

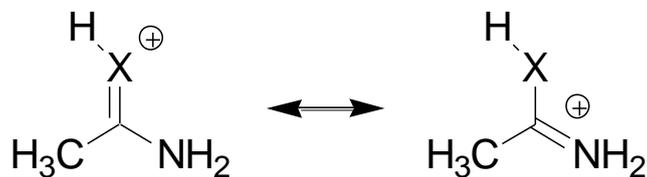


Abbildung 2.4: Mesomere Grenzstrukturen (X = S oder O).

Betrachtet man die Ausrichtung der SH-Gruppe im $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+$ -Kation, fällt auf, dass die SH-Bindung *cis* zur NH₂-Gruppe orientiert ist. Im Unterschied dazu liegt im protonierten Acetamid $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (vgl. Abschnitt 3.1.3.4) die OH-Bindung in *trans*-Ausrichtung zur NH₂-Gruppe vor. Vermutlich sind Wechselwirkungen im Festkörper (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Anionen und Kationen) der Grund für die jeweilige Ausrichtung. Die Kationen $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ und $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+$ sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

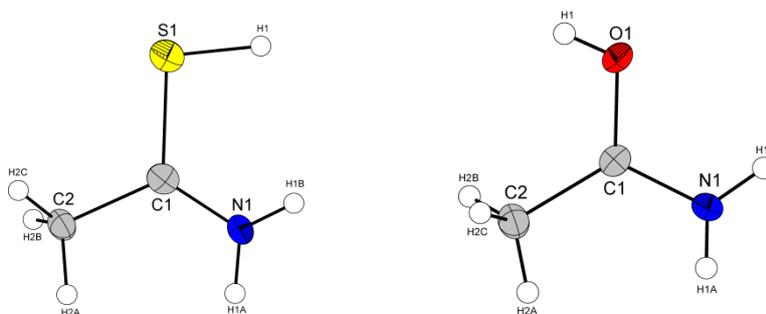


Abbildung 2.5: Thioacetamid (SH *cis* zu NH₂) und Acetamid (OH *trans* zu NH₂).

Aus einem größeren Ausschnitt der Kristallpackung ist ersichtlich, dass Wasserstoffbrückenbindungen ein drei-dimensionales Netzwerk aufbauen. In dem in Abbildung 2.6 dargestellten Ausschnitt sind die Wasserstoffbrückenbindungen als gestrichelte Linien dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Proton am Schwefel und ein Wasserstoffatom der Aminogruppe von jeweils zwei Anionen koordiniert werden. Dies resultiert in einer

Ringstruktur^[10] [$R_2^1(6)$] über die Wasserstoffbrücken N1-H1B...F1 mit S1-H1...F1, sowie einer Kette [$C_2^2(6)$] senkrecht zur *b*-Achse.

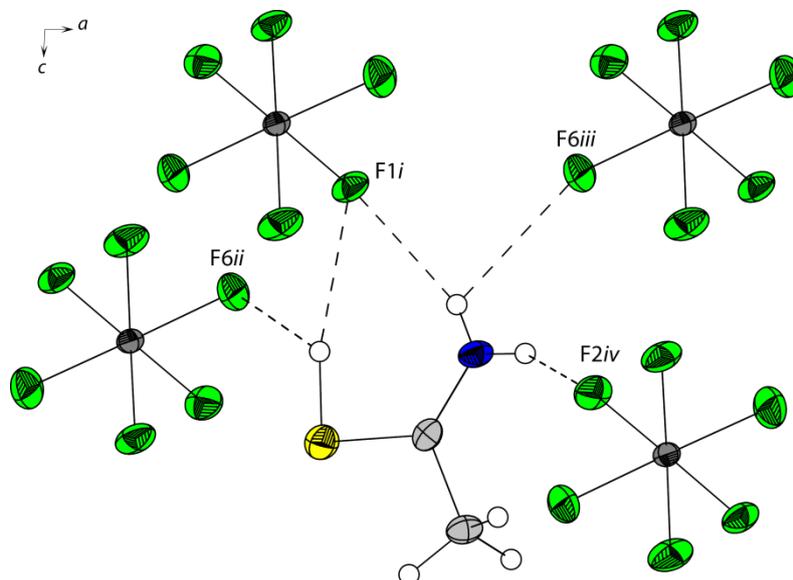


Abbildung 2.6: Blick entlang der *b*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von $[H_3C(CSH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$, Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen: $i = -x, 1-y, -z$; $ii = -1+x, y, z$; $iii = 1-x, 1-y, -z$; $iv = 1-x, 0.5+y, 0.5-z$]

Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Stickstoffatom N1 und den Fluoratomen F6iii bzw. F2iv haben eine Donor-Akzeptor Abstand von 2.9Å und sind als mäßig stark einzustufen. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Schwefelatom S1 und den Fluoratomen F1i bzw. F6ii sind schwach.^[14,15] Weitere Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 2.5 an. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 2.6 zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von $[H_3C(CSH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$ [Symmetrietransformationen: $i = -x, 1-y, -z$; $ii = -1+x, y, z$; $iii = 1-x, 1-y, -z$; $iv = 1-x, 0.5+y, 0.5-z$]

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | <(D-H...A) |
|----------------|--------|----------|------------|------------|
| S1-H1...F1i | 1.27 | 2.31(3) | 3.493(2) | 153(2) |
| S1-H1...F6ii | 1.27 | 2.39(3) | 3.262(2) | 123(2) |
| N1-H1B...F1i | 0.80 | 2.27(3) | 3.030(3) | 159(3) |
| N1-H1B...F6iii | 0.80 | 2.46(3) | 2.917(3) | 117(3) |
| N1-H1A...F2vi | 0.87 | 2.14(3) | 2.937(4) | 152(3) |

3.2.4 Fazit

Thioacetamid wurde in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF₅ und AF/AsF₅ (A = H; D) umgesetzt. Thioacetamid wird dabei am Schwefelatom protoniert. Es wurden die stark hygroskopischen Salze [H₃CC(SH)NH₂]⁺[AsF₆]⁻, [H₃CC(SH)NH₂]⁺[SbF₆]⁻ und [H₃CC(SD)ND₂]⁺[AsF₆]⁻ erhalten, die nur bei Temperaturen unterhalb von -20 °C beständig sind. Die Charakterisierung erfolgte durch Raman- und IR-Spektroskopie. Das Salz [H₃CC(SH)NH₂]⁺[AsF₆]⁻ wurde zusätzlich mit Hilfe von NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenbeugung charakterisiert. Zum Vergleich wurden Struktur und Schwingungsfrequenzen einer [H₃C(CSA)NA₂(2HF)]⁺-Einheit (A = H; D) quantenchemisch berechnet. Die theoretische Berechnung erfolgte mit der DFT-Methode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G(3df,3dp). Die Orientierung des Protons am Chalkogen unterscheidet sich von der Orientierung im protoniertem Acetamid. Im protonierten Thioacetamid ist das Wasserstoffatom *cis*-ständig zur NH₂-Gruppe orientiert, wohingegen die Struktur von protoniertem Acetamid eine *trans*-ständige Konfiguration aufweist. Die Protonierung von Thioacetamid führt verglichen mit dem Edukt zu einer Verlängerung der CS-Bindung und zu einer Verkürzung der CN- und CC-Bindungen. Auch hier liegt ein Unterschied zu Acetamid vor, in dem eine Protonierung die Verkürzung von allen drei Bindungslängen (d(CO), d(CN), d(CC)), im Vergleich mit dem Edukt, zur Folge hat. Die Tatsache lässt sich durch einen höheren Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung verglichen mit der Kohlenstoff-Schwefel-Bindung erklären.

3.2.5 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Thioacetamid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$; 75 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Synthese von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{SA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF , $\text{A} = \text{H}, \text{D}$; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Thioacetamid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$, 75 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis $-20\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 2.6: Strukturdaten von $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

| $[\text{H}_3\text{C}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{C}_2\text{H}_6\text{AsF}_6\text{NS}$ |
| Molare Masse [g/mol] | 265.06 |
| Abmessungen [mm] | 0.3 x 0.1 x 0.1 |
| Kristallsystem | <i>P21/c</i> |
| Raumgruppe | monoklin |
| <i>a</i> [Å] | 5.4984(6) |
| <i>b</i> [Å] | 15.2963(16) |
| <i>c</i> [Å] | 9.0059(8) |
| α [°] | 90.0 |
| β [°] | 92.771(9) |
| γ [°] | 90.0 |
| <i>V</i> [Å ³] | 756.56(13) |
| <i>Z</i> | 4 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 2.327 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 4.815 |
| <i>F</i> (000), e | 512 |
| <i>T</i> [K] | 123(2) |
| Indizierungsbereiche <i>h, k, l</i> | $-5 \leq h \leq +6; -12 \leq k \leq +18; -11 \leq l \leq +10$ |
| gesammelte Reflexe | 2782 |
| unabhängige Reflexe | 1475 |
| R_{int} | 0.0272 |
| Parameter | 112 |
| $R(F)/wR(F^2)$ ^a (alle Daten) | 0.0354/0.0568 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0279/0.0 |
| GoF (F^2) ^c | 0.924 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 0.543/-0.578 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

^{a)} $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; ^{b)} $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$ ^{c)} $\text{GoF} = \{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter)

2.1.6 Literatur

- [1] Strähle J., Schweda E., *Jander Blasius – Lehrbuch der analytischen präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, 15. Überarbeitete Auflage **2002**, Leipzig – Stuttgart.
- [2] Kornath, A. J., *Seminar zum Anorganisch-chemischen Praktikum*, LMU München **2011**.
- [3] Brodehl J., *J. Molec. Med.* **1961**, *39*, 956–962.
- [4] Schumann G., *Basic Res. Cardio.* **1964**, *45*, 131–148.
- [5] Huang G., Besner G. E., Brigstock D. R., *Lab. Investigation* **2012**, *0*, 1–10.
- [6] Birchall T., Gillespie R. J., *Can. J. Chem.*, **1963**, *41*, 2642–2650.
- [7] Olah G. A., White A. M., *Chem. Rev.*, **1970**, *70*, 561–591.
- [8] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2.Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [10] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [11] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [12] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [13] Jeffrey G. A., Ruble J. R., Yates J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1571–1576.
- [12] Chun Y., Yavari I., Roberts J. D., *Magn. Reson. Chem.* **1982**, *18*, 74–76.
- [13] Berstein J., Davis R. E., Shimoni L., Chang N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- [14] Steiner T., *Angew. Chem.* **2002**, *144*, 50–80.
- [15] Szatyłowicz H., *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 897–914.

3.3 Protoniertes Formamid $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

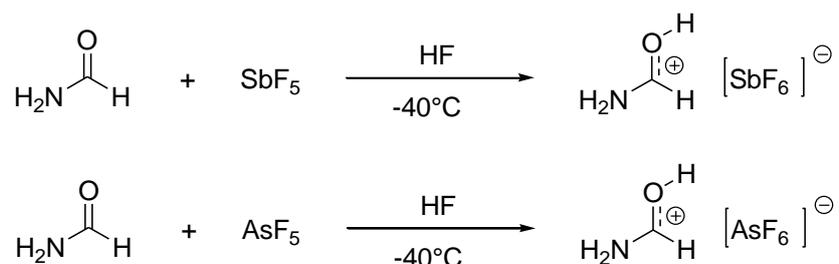
3.3.1 Einleitung

Formamid ist der einfachste Vertreter eines Moleküls mit einer Carbonyl- und Aminofunktion. Aufgrund seiner hohen Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 109 \pm 1,5$ F/m) ist Formamid ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für zahlreiche anorganische Salze (z.B. Chloride von Cu, Pb, Zn, Sn Co, Fe, Al und Ni) und organische Verbindungen (z.B. Casein, Gelatine, Glucose, Tannin und Stärke).^[1] Aufgrund der Amidresonanz dieses Moleküls ist es ein interessantes und zugleich einfaches Modellsystem für quantenchemische Berechnungen.^[2, 3]

Protoniertes Formamid wurde quantenchemisch und NMR-spektroskopisch^[4, 5] untersucht. Außerdem wurden IR-spektroskopische Studien an Clustern des protonierten Formamids (z.B. $\text{H}^+[\text{HC}(\text{O})\text{NH}_2]_3$)^[6] durchgeführt. *Gillespie* und *Brichall* konnten die Existenz von protonierten Formamid in Supersäure (Fluorsulfonsäure) durch temperaturabhängige NMR-Untersuchungen belegen. Die NMR-Spektren legten bei -80 °C ein Kation des Typs $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ nahe.^[7] Eine Isolierung als Feststoff ebenso wie eine umfassendere Charakterisierung der Struktur gelang bisher nicht.

3.3.2 Darstellung

Die Salze $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Formamid in den supersauren Systemen HF/MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) nach folgenden Gleichungen:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus, wobei beide Salze unterhalb von -15°C unzersetzt bleiben.

3.3.3 Charakterisierung

3.3.3.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Die FT-Raman und FT-IR-Spektren von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{HC}(\text{OD})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ sind in Abbildung 3.1 wiedergegeben. Für die Zuordnung wurden die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnung von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ und $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ hinzugezogen, die in Abschnitt 3.3.3.2 näher diskutiert werden. In Tabelle 3.1 sind die experimentellen und theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen zugeordnet. Die quantenchemische Berechnung ergibt eine antisymmetrische NH_2 -Valenzschwingung bei 3565 cm^{-1} und eine symmetrische NH_2 -Valenzschwingung bei 3391 cm^{-1} . Dazwischen wird die OH -Valenzschwingung bei 3463 cm^{-1} berechnet. Die IR-Spektren von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ zeigen eine intensive Bande im Bereich zwischen 3000 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} . Die Bande im IR-Spektrum von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ zeigt eine kleine Schulter bei 3562 cm^{-1} , die, in sehr guter

Übereinstimmung mit der Rechnung, der antisymmetrischen NH_2 -Valenzschwingung zugeordnet wird. Die CH-Valenzschwingung wird als schwache Raman-Linie bei 3097 cm^{-1} (AsF_6^-) bzw. 3064 cm^{-1} (SbF_6^-) beobachtet. Damit liegt die Schwingungsfrequenz im normalen Bereich für CH-Valenzschwingungen^[8] und wird von der quantenchemischen Rechnung mit 3157 cm^{-1} um etwa 100 cm^{-1} überschätzt. Die theoretische Rechnung ergibt für die $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit eine CN-Valenzschwingung bei 1789 cm^{-1} . Die beobachteten Raman-Linien liegen bei 1738 cm^{-1} (AsF_6^- und SbF_6^-). Die Deformationsschwingungen des Kations sind durch Vergleich mit der theoretischen Berechnung zugeordnet.

Bei 697 cm^{-1} , 543 cm^{-1} und 389 cm^{-1} treten die für ein AsF_6^- -Oktaeder typischen Raman-Linien auf. Die IR-Banden des AsF_6^- -Anions liegen bei 699 cm^{-1} und bei 370 cm^{-1} . Das SbF_6^- -Anion zeigt eine sehr intensive IR-Bande bei 660 cm^{-1} , sowie zwei Raman-Linien bei 660 cm^{-1} und 652 cm^{-1} .

Die Schwingungsspektren von $[\text{HC}(\text{OD})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ zeigen die OD-Valenzschwingung bei 2504 cm^{-1} (IR) und 2534 cm^{-1} (Ra). Die Beobachtung stimmt sehr gut mit dem theoretisch berechneten Wert bei 2527 cm^{-1} überein. Die schwache IR-Bande bei 2585 cm^{-1} wird der antisymmetrischen NH_2 -Valenzschwingung zugeordnet. Die symmetrische NH_2 -Valenzschwingung ist im IR-Spektrum bei 2431 cm^{-1} und im Raman-Spektrum bei 2433 cm^{-1} zu sehen. Im Unterschied zu den Spektren von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ sind in der deuterierten Verbindung $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ sowohl die Valenzschwingung $\nu(\text{OD})$, als auch die $\nu(\text{ND}_2)$ einzeln beobachtbar. Die IR-Bande bei 3090 cm^{-1} zeigt die CH-Valenzschwingung. Die CN-Valenzschwingung im deuterierten Kation tritt um etwa 40 cm^{-1} rotverschoben zur protonierten Spezies bei 1697 cm^{-1} (IR) und 1695 cm^{-1} (Ra) auf. Die quantenchemischen Berechnungen für $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ und $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ ergeben einen Unterschied beider CN-Valenzschwingungsfrequenzen von 39 cm^{-1} . Die in der Tabelle 3.1 in Klammern mit Stern (*) angegebenen Schwingungsfrequenzen beziehen sich auf Isotopomere mit unvollständigem Isotopenaustausch.

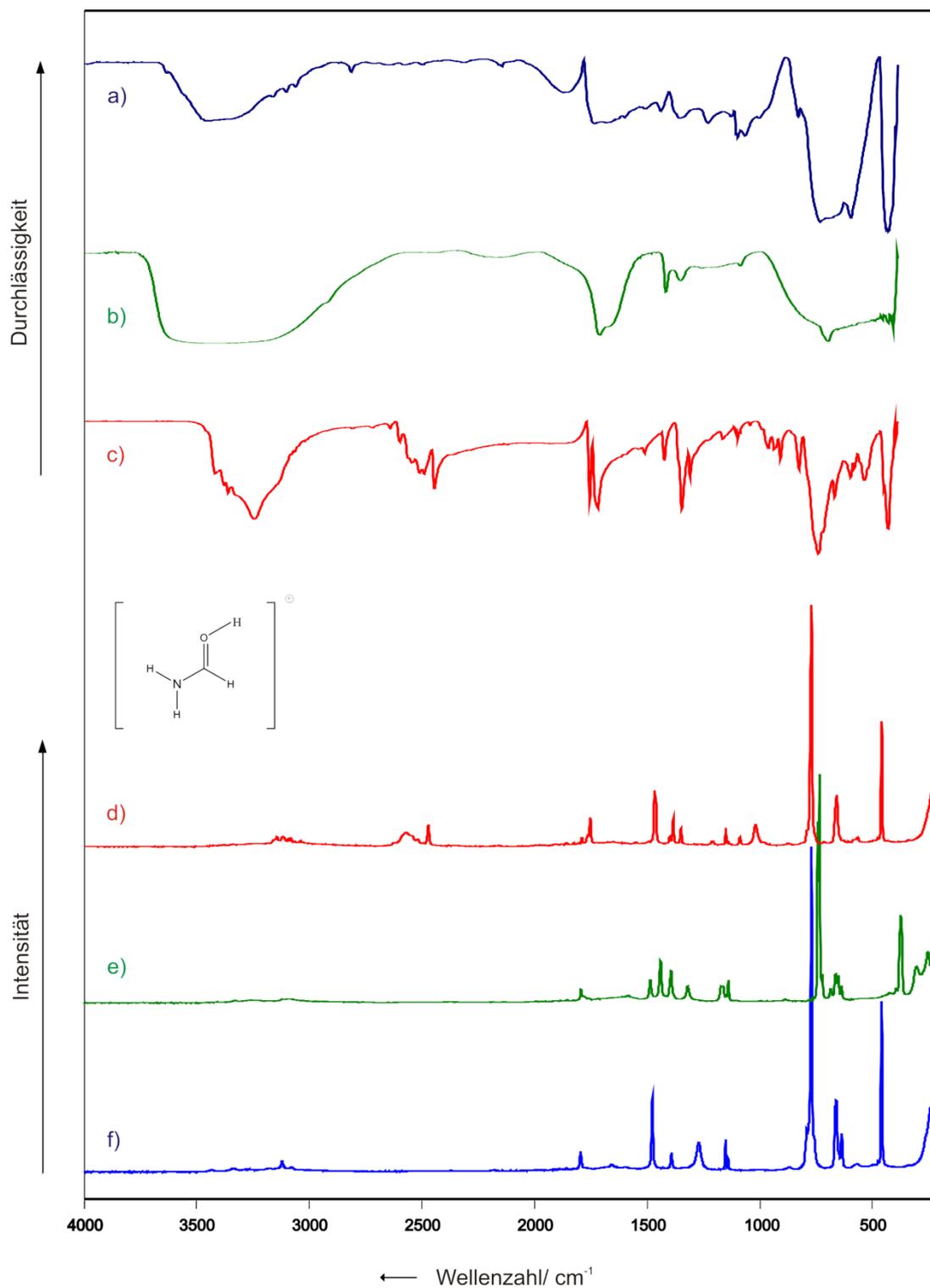


Abbildung 3.1: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (a) und (f); $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (b) und (e); $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Tabelle 3.1: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{HC(OA)NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (A= H,D) und $[\text{HC(OH)NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

| $[\text{HC(OH)NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{HC(OD)ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{HC(OH)NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ | | $[\text{HC(OH)NH}_2(3\text{HF})]^+$ | $[\text{HC(OD)ND}_2(3\text{HF})]^+$ | Zuordnung |
|---|-----------|---|--------------------------|---|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | calc (IR/Raman) | |
| 3562 s,sh | | 2585 w (3239 s)* | | | | 3565 (473/52) | 2639 (269/22) | $\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$ |
| 3442 s, br | | 2504 m | 2534 (15, br) | 3371 vs, br | | 3463 (976/151) | 2527 (459/73) | $\nu(\text{OA})$ |
| | | 2431 s | 2433 (10) | | | 3391 (917/93) | 2464 (537/39) | $\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$ |
| 3096 s,sh | 3097 (4) | | 3090 (5, br) | | 3064 (2) | 3157 (2/47) | 3157 (2/49) | $\nu(\text{CH})$ |
| 1718 m, sh | 1738 (6) | 1697 s (1736 s)* | 1695 (12) (1733 (2))* | 1686 vs, br | 1738 (6) | 1789 (322/4) | 1750 (297/6) | $\nu(\text{CN})$ |
| 1582 m, br | | 1496 vw | | | 1521 (3) | 1605 (39/3) | 1162 (9/2) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | | | | | 1425 (10) | | | Kombinations-/Oberton |
| 1412 m, br | 1414 (23) | 1397 m | 1402 (24) | 1392 m | 1376 (18) | 1464 (123/7) | 1424 (37/15) | $\delta(\text{NCH}) + \delta(\text{NA}_2)$ |
| | 1332 (5) | 1326 s | 1326 (12) | 1323 m | 1327 (14) | 1365 (144/4) | 1350 (125/3) | $\delta(\text{NCH})$ |
| | | 1280 m | 1258 (8) | | 1252 (7) | 1296 (9/11) | 995 (35/6) | $\delta(\text{COA})$ |
| | 1202 (9) | 934 w | 950 (9) | | 1094 (7) | 1123 (2/4) | 915 (10/1) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| 1090 w | 1086 (9) | 1133 w (1074 w)* | 1139 (2) (1192 (6))* | | 1072 (10) | 1091 (4/0) | 1069 (2/0) | $\delta(\text{NCH})$ |
| | | 792 m | | | | 876 (56/0) | 684 (50/0) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | | 632 m | | | | 821 (205/0) | 594 (98/0) | $\delta(\text{COA})$ |
| | 582 (23) | | 582 (22) | | 580 (13) | 743 (3/0) | 554 (0/0) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | 558 (11) | 556 m | | | | 588 (19/1) | 511 (20/1) | $\delta(\text{NCO})$ |
| | 117 (28) | | | | 283 (37) | | | Gitter |
| 697 vs | 699 (100) | 705 vs | 699 (100) | 660 vs, br | 660 (80) | | | } $[\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) |
| 543 m | | 501 m | | | 652 (100) | | | |
| 389 s | 370 (53) | 391 vs | 377 (50) | | | | | |

Berechnungen für $[\text{HC(OH)NH}_2(3\text{HF})]^+$ und $[\text{HC(OD)ND}_2(3\text{HF})]^+$ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.98, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [$\text{\AA}^4/\mu$] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

3.3.3.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur sowie die Schwingungsfrequenzen von protoniertem Formamid wurden auf dem PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet.^[9-11] Es wurde neben einer Strukturoptimierung, auch die Berechnung aller IR- als auch Raman-Intensitäten durchgeführt. Analog zum protonierten Acetamid (vgl. Abschnitt 3.1.3.3) sind drei HF-Moleküle an das $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation angefügt worden. Die $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel stimmen gut mit den Werten der Einkristallröntgenstrukturanalyse (siehe Abschnitt 3.3.3.3) überein. Die berechneten Schwingungsmoden lassen sich gut den beobachteten Frequenzen zuordnen. Für die schwingungsspektroskopische Zuordnung der deuterierten Verbindung $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ wurde die Struktur für ein entsprechendes $[\text{HC}(\text{OD})\text{ND}_2(3\text{HF})]^+$ -Kation optimiert und die Schwingungsfrequenzen berechnet.

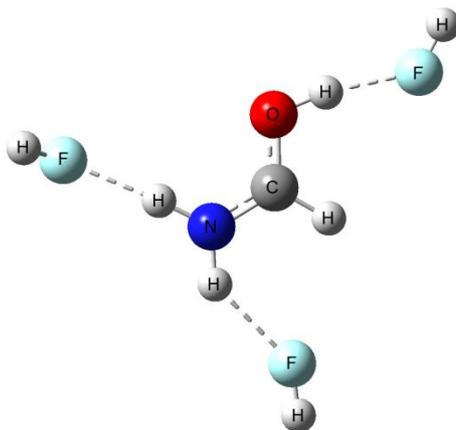


Abbildung 3.2: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3dp).

3.3.3.3 Einkristallröntgenstruktur

Protoniertes Formamid wurde als $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung liegt kristallin in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle vor. Abbildung 3.3 zeigt einen Ausschnitt der Einkristallröntgenstruktur. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

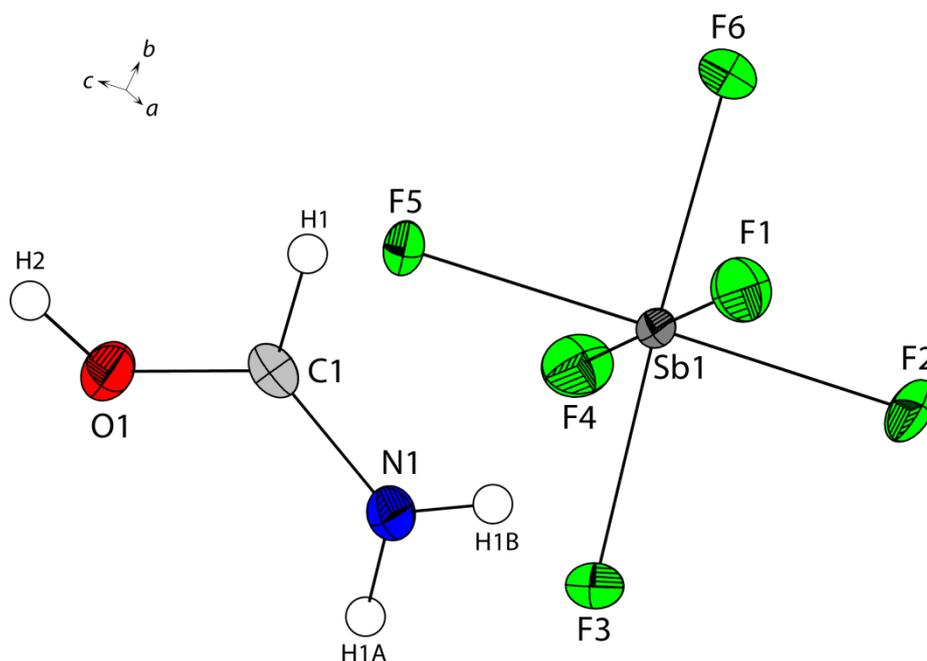


Abbildung 3.3: $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$.

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|----------|----------|----------|
| C1-N1 | 1.280(6) | C1-O1 | 1.294(5) |
| Winkel [°] | | | |
| O1-C1-N1 | 119.6(4) | N1-C1-H1 | 122.5(4) |
| O1-C1-H1 | 117.8(4) | | |

Das $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation besitzt einen CN-Bindungsabstand von $1.280(6)\text{\AA}$ und einen CO-Bindungsabstand von $1.294(5)\text{\AA}$. Beide Abstände liegen im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung.^[12] Im Edukt Formamid beträgt die CO-Bindungslänge $1.255(13)\text{\AA}$ und die CN-Bindungslänge $1.300(13)\text{\AA}$.^[13] Die Protonierung am Sauerstoffatom hat damit eine Vergrößerung des CO-Bindungsabstands und eine Verkleinerung des CN-Bindungsabstands zur Folge. Die CN-Bindungslänge im $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation ist mit $1.280(6)\text{\AA}$ nur etwas größer als die einer formalen CN-Doppelbindung (1.22\AA).^[12] Die Bindungswinkel um das zentrale Kohlenstoffatom C1 liegen mit $\alpha(\text{O-C-H}) = 117.8(4)^\circ$, $\alpha(\text{O-C-N}) = 119.6(4)^\circ$ und $\alpha(\text{N-C-H}) = 122.5(4)^\circ$ im Bereich $120\pm 3^\circ$. Die experimentell erhaltenen Bindungslängen und -winkel sind in guter Übereinstimmung mit den quantenchemisch berechneten Werten. In Tabelle 3.3 werden die experimentellen Geometrieparameter mit den Werten der theoretisch berechneten Struktur des $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ -Kations und den Daten des Edukts zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / \AA und Winkel (α) / $^\circ$.

| | $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ | $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2(3\text{HF})]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) | $\text{HC}(\text{O})\text{NH}_2$ exp. ^[13] |
|------------------------|--|---|--|
| d(O-H) | 0.80(10) | 0.98112 | / |
| d(N-H) | 0.88(6) / 0.82(6) | 1.02091 / 1.01275 | keine Angabe |
| d(C-H) | 0.95(6) | 1.08834 | keine Angabe |
| d(C-O) | 1.294(5) | 1.27980 | 1.255(13) |
| d(C-N) | 1.280(6) | 1.28531 | 1.300(13) |
| $\alpha(\text{C-O-H})$ | 103(7) | 111.91368 | / |
| $\alpha(\text{C-N-H})$ | 124(4) / 115(4) | 121.84655 / 117.93203 | keine Angabe |
| $\alpha(\text{H-N-H})$ | 121(6) | 120.21329 | keine Angabe |
| $\alpha(\text{O-C-H})$ | 117.8 (4) | 120.60522 | keine Angabe |
| $\alpha(\text{O-C-N})$ | 119.6(4) | 120.73303 | 121.5 |
| $\alpha(\text{N-C-H})$ | 122.5(4) | 118.66172 | keine Angabe |

Die Protonen am Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatom bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den SbF_6^- -Anionen aus. Es resultiert ein drei-dimensionales Netzwerk, der Protonen H1A und H1B am Stickstoff N1, H2 am Sauerstoff O1 sowie am H1 am Kohlenstoff C1. In dem Strukturausschnitt (vgl. Abbildung 3.4) sind die Wasserstoffbrücken als gestrichelte Linien dargestellt.

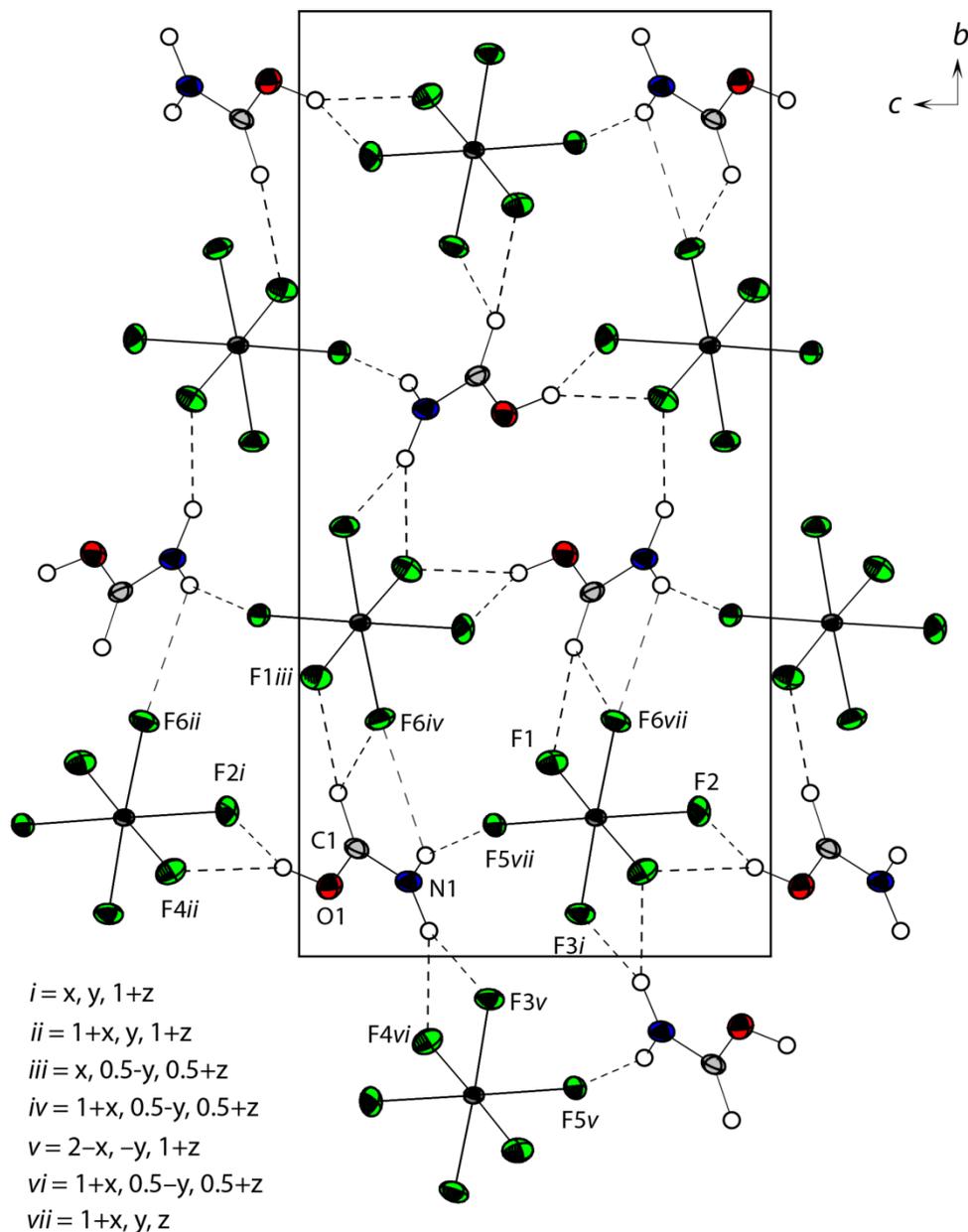


Abbildung 3.4: Blick entlang der a -Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$. Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen: $i = x, y, 1+z$; $ii = 1+x, y, 1+z$; $iii = x, 0.5-y, 0.5+z$; $iv = 1+x, 0.5-y, 0.5+z$; $v = 2-x, -y, 1+z$; $vi = 1+x, 0.5-y, 0.5+z$; $vii = 1+x, y, z$]

Die Struktur wird aus unterschiedlichen sich wiederholenden Motiven aufgebaut. Entlang der c -Achse verläuft eine Kette aus Ringen $C_2^2(8)[R_1^2(4)]$.^[14] Diese Kette bildet sich über die Wasserstoffbrückenbindungen $\text{O1-H1}\cdots\text{F2}$, $\text{O1-H1}\cdots\text{F4}$ und $\text{N1-H1B}\cdots\text{F5}$. Zusätzlich verläuft entlang der b -Achse eine Kette aus zwei unterschiedlichen Ringen $C_2^2(6)[R_1^2(4)][R_2^2$

(7)]. Ein Ring [$R_1^2(4)$] bildet sich über die Wasserstoffbrückenbindungen N1-H1A...F4 und N1-H1A...F3, während der zweite Ring [$R_2^2(7)$] über die beiden Wasserstoffbrücken N1-H1B...F6 und C1-H1...F1 beschrieben werden kann. Da die Wasserstoffbrücke zwischen dem Donoratom C1 und den beiden Akzeptoratomen F1 und F6 gegabelt ist, wird der siebenatomige Ring durch die Wasserstoffbrücke C1-H1...F6 in einen vier und einen fünfatomigen Ring unterteilt.

Weitere Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel sind aus Tabelle 3.4 ersichtlich. Die Daten der Kristallstruktur sind der Tabelle 3.5 zu entnehmen.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (d) / Å und Winkel (α) / ° in der Kristallstruktur von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ [Symmetrietransformationen: $i = x, y, 1+z$; $ii = 1+x, y, 1+z$; $iii = x, 0.5-y, 0.5+z$; $iv = 1+x, 0.5-y, 0.5+z$; $v = 2-x, -y, 1-z$; $vi = 1-x, -y, 1-z$; $vii = 1+x, y, z$].

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | $\alpha(\text{D-H...A})$ |
|------------------------|--------|----------|------------|--------------------------|
| O1-H2...F2 <i>i</i> | 0.86 | 1.90(9) | 2.616(4) | 140(9) |
| O1-H2...F4 <i>ii</i> | 0.86 | 2.39(10) | 2.975(4) | 125(7) |
| C1-H1...F1 <i>iii</i> | 0.99 | 2.19(6) | 3.065(5) | 146(4) |
| C1-H1...F6 <i>iv</i> | 0.99 | 2.33(6) | 2.965(5) | 121(4) |
| N1-H1A...F3 <i>v</i> | 0.91 | 2.08(6) | 2.914(5) | 153(5) |
| N1-H1A...F4 <i>vi</i> | 0.91 | 2.40(6) | 2.931(4) | 118(4) |
| N1-H1B...F5 <i>vii</i> | 0.79 | 2.18(6) | 2.929(4) | 158(5) |
| N1-H1B...F6 <i>iv</i> | 0.79 | 2.49(6) | 3.031(5) | 127(5) |

3.3.4 Fazit

Formamid wird in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF₅ und AF/AsF₅ (A = H; D) am Sauerstoffatom protoniert. Die Salze [HC(OH)NH₂]⁺[AsF₆]⁻, [HC(OH)NH₂]⁺[SbF₆]⁻ und [HC(OD)ND₂]⁺[AsF₆]⁻ wurden schwingungs-spektroskopisch charakterisiert. Alle drei Salze sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -15 °C stabil. Von der Verbindung [HC(OH)NH₂]⁺[SbF₆]⁻ gelang die Zucht geeigneter Kristalle für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Protonierung hat eine Verlängerung der CO-Bindung und eine Verkürzung und CN-Bindung zur Folge. Unterstützend wurden die [H(COA)NA₂(3HF)]⁺-Einheiten (A = H; D) auf dem PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau theoretisch berechnet.

3.3.5 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei -196 °C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf 10 °C das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und 1.00 mmol Formamid (CH_3NO ; 45 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf -40 °C erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf -78 °C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei -78 °C entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis -15 °C beständig sind.

Synthese von $[\text{HC}(\text{OA})\text{NA}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei -196 °C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF, A= H, D; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf 10 °C das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und 1.00 mmol Formamid (CH_3NO , 45 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf -40 °C erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf -78 °C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei -78 °C entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis -15 °C beständig sind.

Tabelle 3.5: Strukturdaten von $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

| $[\text{HC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ | |
|--|--|
| Summenformel | $\text{CH}_4\text{F}_6\text{NOSb}$ |
| Molare Masse [g/mol] | 281.80 |
| Abmessungen [mm] | 0.2 x 0.18 x 0.15 |
| Kristallsystem | <i>P21/c</i> |
| Raumgruppe | monoklin |
| <i>a</i> [Å] | 5.0897(6) |
| <i>b</i> [Å] | 15.929(2) |
| <i>c</i> [Å] | 8.1830(9) |
| α [°] | 90.0 |
| β [°] | 105.425(14) |
| γ [°] | 90.0 |
| <i>V</i> [Å ³] | 639.53(14) |
| <i>Z</i> | 4 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 2.927 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 4.375 |
| <i>F</i> (000), e | 520 |
| <i>T</i> [K] | 103(2) |
| Indizierungsbereiche <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> | $-5 \leq h \leq +6$ $-17 \leq k \leq +19$ $-10 \leq l \leq +9$ |
| gesammelte Reflexe | 3227 |
| unabhängige Reflexe | 1249 |
| R_{int} | 0.0278 |
| Parameter | 107 |
| $R(F)/wR(F^2)$ ^a (alle Daten) | 0.0293/0.0659 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0460/0.0 |
| GoF (F^2) ^c | 1.008 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 1.056/-1.295 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

^{a)} $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^{b)} $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ ^{c)} $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (n = Anzahl der Reflexe; p = Gesamtzahl der Parameter)

3.3.6 Literatur

- [1] Falbe J., Regitz M., *Römpp Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage **1990**, Stuttgart – New York.
- [2] Fogarasi G., Szalay P. G., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1400–1408.
- [2] Neuheuser T., Hess B. A., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6459–6467.
- [4] Del Bene J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1673–1679.
- [5] Cho J. S., Cui C., Lee J. Y. et al., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 4068–4071.
- [6] Wu C.-C., Jiang J. C., Hahndorf I. et al., *J. Phys. Chem A*, **2000**, *104*, 9556–9565.
- [7] Gillespie R. J., Brichall T., *Can. J. Chem.*, **1963**, *41*, 148–155.
- [8] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2. Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [10] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
- [11] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [12] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin – New York, **2007**.
- [13] Ladell J., Post B., *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 559–564.
- [14] Bernstein J., Davis R. E., Shimoni L., Chang N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573.

3.4 Protonierter Harnstoff



Bereits 1828 hat die Synthese von Harnstoff durch *Wöhler* sehr große Beachtung gefunden, weil die Herstellung einer „organischen“ Verbindung aus den beiden „anorganischen“ Verbindungen Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat gelang.^[1-3] Nach zeitgenössischer Vorstellung handelte es sich hierbei um die Überwindung einer klar definierten Grenze, da für die Synthese „organischen“ Verbindungen damals ein „Vitalismus“, also eine „besondere Lebenskraft“ als unabdingbar angenommen wurde.^[4]

Die Struktur des Moleküls war lange Zeit unklar und wurde deshalb intensiv diskutiert.^[5-7] Eine endgültige Aufklärung der Struktur konnten Experimente mit Röntgen- und Neutronenbeugung liefern. Harnstoff war eines der ersten Moleküle, deren Struktur mittels Neutronenbeugung untersucht wurde.^[8]

Großes Interesse liegt in der biologischen Relevanz dieses Stoffwechselprodukts. Der Abbau von Harnstoff ist Gegenstand umfangreicher Studien, wobei zwischen verschiedenen Abbauprozessen unterschieden wird.^[9] Dabei konnten bislang nicht alle vorkommenden Intermediate bestimmt werden. Als Zwischenstufen des Abbaus werden unter anderem Ammoniumcarbamat $[(\text{NH}_4)^+(\text{H}_2\text{NCOO})^-]$ und Cyansäure $[\text{HNCO}]$ diskutiert. Bekannt ist von dem Mechanismus, dass Harnstoff an eine Bindungsstelle des Enzyms Urease koordiniert und unter diesen Bedingungen eine Protonierung an einem Stickstoffatom des Moleküls stattfindet und deshalb eine Abspaltung von Ammoniak erfolgen kann.^[10]

Neben den Untersuchungen des Protonierungsverhaltens von Harnstoff *in vivo* wurden auch Reaktionen mit Bønsted-Säuren durchgeführt. Eine schwingungsspektroskopische Charakterisierung des protonierten Harnstoffs gelang *Spinner* erstmals 1958, der Harnstoff in Ether mit wasserfreiem Chlorwasserstoff umsetzte. *Spinner* schloss fälschlicherweise aus den erhaltenen Schwingungsspektren auf eine Protonierung am Stickstoff unter Bildung des Kations $[\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_3]^+$.^[11] Erst 1961 gelang *Jassen* durch UV- und IR-Messungen eine richtige Zuordnung, in dem er das Kation $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ postulierte.^[12] Dies ist in Übereinstimmung mit den Einkristallröntgenstrukturen von Harnstoff Nitrat^[13] und Harnstoff Phosphat^[14], welche ebenfalls die O-protonierte Form aufweisen. NMR-spektroskopische

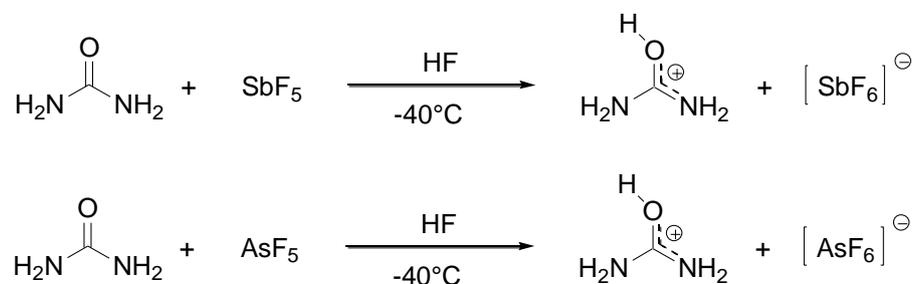
Studien von Harnstoff in Mineralsäuren zeigen übereinstimmend die O-protonierte Form $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$. In hochaciden Systemen wie Magic Acid wurde die Existenz eines diprotonierten und triprotonierten Kations diskutiert.^[15-18]

Der Zusammenhang von Säurestärke und Grad der Protonierung, sowie die Struktur der daraus hervorgehenden Kationen konnten bisher nicht geklärt werden. Des Weiteren stellte sich die Frage, ob die Isolierung eines Di-, oder sogar Tri-kations, in hochaciden Systemen möglich ist.

3.4.1 O-protonierter Harnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

3.4.1.1 Darstellung

O-protonierter Harnstoff wird quantitativ bei der Reaktion in den supersauren Systemen HF/MF₅ (M = As, Sb) gebildet. Die Salze $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ entstehen, wenn äquivalente Stoffmengen von Pentakogen-pentafluorid MF₅ (M = As, Sb) und Harnstoff eingesetzt werden. Die Bildung wird durch folgende Gleichungen beschrieben:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die hydrolyseempfindlichen Salze aus. Sowohl das Hexafluoroarsenat $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, als auch das Hexafluoroantimonat $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$, sind bei Raumtemperatur beständig und zersetzen sich oberhalb von 60 °C.

3.4.1.2 Charakterisierung

3.4.1.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Die Verbindungen $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Tieftemperatur-Schwingungsspektren sind in Abbildung 4.1 zu sehen. Unterstützend wurden für die Kationen $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ und $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+$ Schwingungsfrequenzen quantenchemisch berechnet (siehe 3.4.1.2.2 Theoretische Berechnungen). Tabelle 4.1 zeigt die Zuordnung der beobachteten und theoretischen Schwingungen. Die Zuordnung wurde durch Vergleich der Spektren mit der Berechnung und mit charakteristischen Gruppenfrequenzen^[19] getroffen.

Für das $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation wird eine OH-Valenzschwingung und je zwei symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingungen der NH_2 -Gruppe erwartet. Die $\nu(\text{OH})$ -Schwingung wird bei 3681 cm^{-1} , die antisymmetrischen $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingungen bei 3581 cm^{-1} und 3572 cm^{-1} und die symmetrischen $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingungen bei 3471 cm^{-1} und 3457 cm^{-1} berechnet. In den IR-Spektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ überlagern die sehr intensiven Banden im Bereich zwischen 3100 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} , so dass es nicht möglich ist einzelne Banden abzugrenzen bzw. einer einzelnen Schwingungsmode zuzuordnen.

Besonders intensiv tritt die CN-Valenzschwingung in den IR-Spektren bei 1693 cm^{-1} (AsF_6^-) bzw. 1660 cm^{-1} (SbF_6^-) auf. Die Rechnung stimmt mit 1697 cm^{-1} gut mit den beobachteten Werten überein. In den Raman-Spektren wird diese nicht beobachtet, was im Einklang mit der sehr geringen Intensität ($1\text{ \AA}^4/\mu$) der Rechnung steht. Die Schwingungsfrequenzen liegen im charakteristischen Bereich einer CN-Doppelbindung.^[19] Formal handelt es sich zwar um eine CN-Bindungsordnung von 1.5, der Bindungsabstand liegt jedoch nahe an einer CN-Doppelbindung. $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ zeigt die CO-Valenzschwingung bei 1555 cm^{-1} (IR) und 1579 cm^{-1} (Ra). In den Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ wird die $\nu(\text{CO})$ -Schwingung bei 1566 cm^{-1} (IR) und 1570 (Ra) beobachtet. Die berechnete Schwingungsfrequenz ist mit 1635 cm^{-1} um ca. 70 cm^{-1} zu hoch. Sowohl die CN- als auch die CO-Valenzschwingungen treten zusammen mit einer Deformation der NH_2 -Gruppe auf.

In den Raman-Spektren fällt aufgrund der hohen Intensität eine Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe bei 1018 cm^{-1} (AsF_6^-) bzw. bei 1016 cm^{-1} (SbF_6^-) auf. Bei 1016 cm^{-1} (AsF_6^-)

bzw. 1015 cm^{-1} (SbF_6^-) ist diese auch in den IR-Spektren zu beobachten. Die theoretisch berechnete Schwingungsfrequenz stimmt mit 1017 cm^{-1} sehr gut mit den Beobachtungen überein. Die Zuordnung der übrigen Deformationsschwingungen wurde durch Vergleich mit den theoretischen Werten durchgeführt.

Das Raman-Spektrum von $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ zeigt bei 2633 cm^{-1} die OD-Valenzschwingung. Die beiden Linien bei 2587 cm^{-1} und 2456 cm^{-1} zeigen die antisymmetrischen ND_2 -Valenzschwingungen. Die symmetrischen ND_2 -Valenzschwingungen treten bei 2501 cm^{-1} und bei 2435 cm^{-1} auf. Die theoretische Rechnung überschätzt mit $\nu(\text{OH}) = 2684\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2) = 2656\text{ cm}^{-1}$ bzw. 2649 cm^{-1} die beobachteten Schwingungsfrequenzen um 50 bis 150 cm^{-1} . Die symmetrische ND_2 -Valenzschwingung bei 2501 cm^{-1} stimmt gut mit dem theoretischen Wert bei 2514 cm^{-1} überein, die $\nu(\text{ND}_2)$ -Schwingung bei 2435 cm^{-1} wird mit 2500 cm^{-1} um 65 cm^{-1} überschätzt. Es ist anzunehmen, dass Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken im Festkörper vorliegen, die eine Rotverschiebung gegenüber einem freien Gasphasenkation erklären. Die CN-Valenzschwingung wird als intensive Bande bei 1663 cm^{-1} beobachtet und bei 1652 cm^{-1} mit der höchsten IR-Aktivität des Kations berechnet. Die CO-Valenzschwingung tritt bei 1560 cm^{-1} (Ra) und 1546 cm^{-1} (IR) auf und stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 1556 cm^{-1} überein.

Die Banden bei 700 cm^{-1} , 588 cm^{-1} , 532 cm^{-1} und 391 cm^{-1} und die Linien bei 706 cm^{-1} , 688 cm^{-1} , 587 cm^{-1} , 577 cm^{-1} , 550 cm^{-1} , 367 cm^{-1} und 357 cm^{-1} zeigen Schwingungen des AsF_6^- -Anions von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$. Die Schwingungen des SbF_6^- -Anions treten bei 664 cm^{-1} und 584 cm^{-1} im IR-Spektrum sowie bei 685 cm^{-1} , 656 cm^{-1} , 579 cm^{-1} und 557 cm^{-1} im Raman-Spektrum auf.

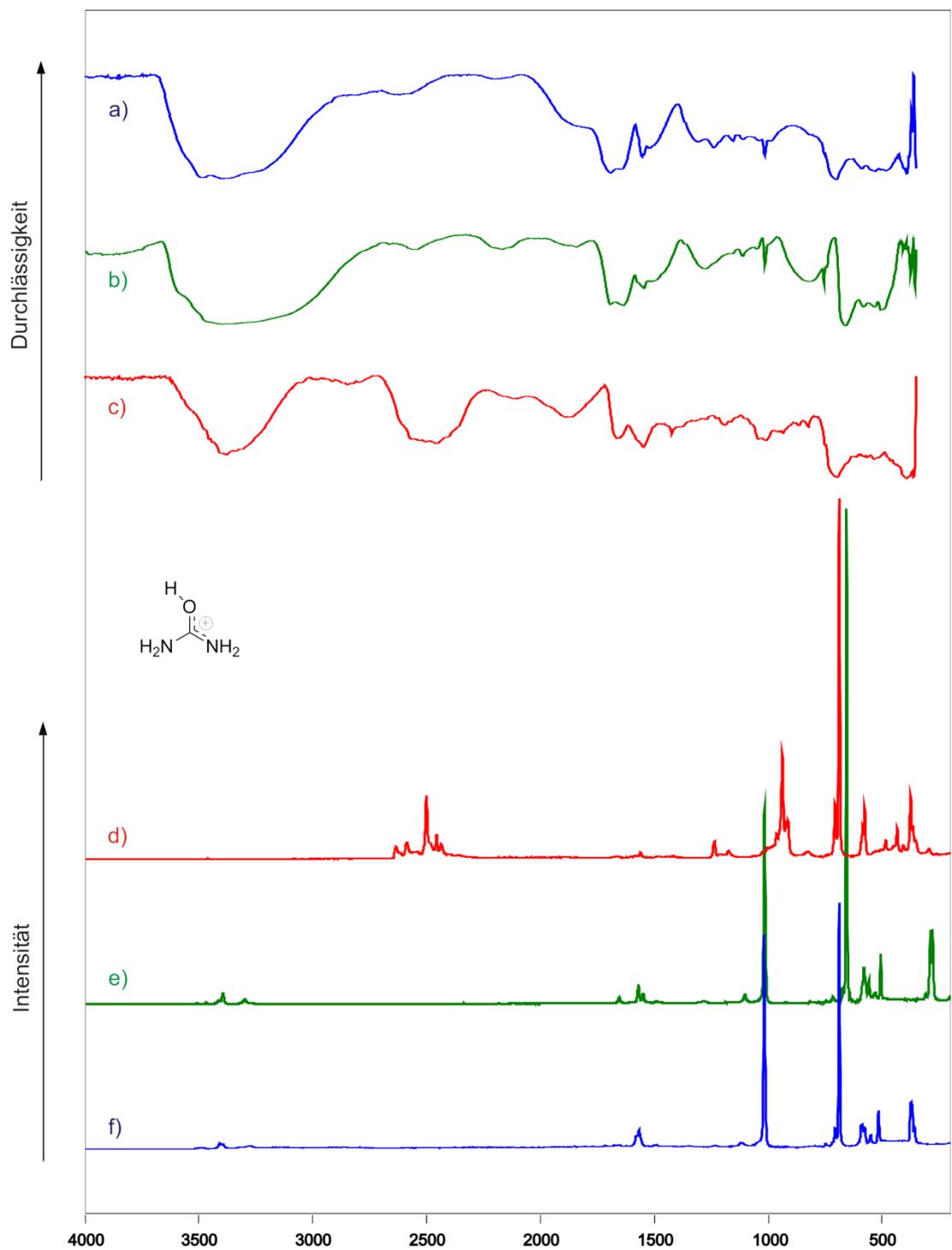


Abbildung 4.1: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (a) und (f); $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (b) und (e); $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Tabelle 4.1: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für [H₂NC(OH)NH₂]⁺[AsF₆]⁻ (A= H,D) und [H₂NC(OH)NH₂]⁺[SbF₆]⁻

| [H ₂ NC(OH)NH ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [D ₂ NC(OD)ND ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(OH)NH ₂] ⁺ [SbF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(OH)NH ₂] ⁺ | [D ₂ NC(OD)ND ₂] ⁺ | Zuordnung |
|---|-----------|---|--------------|---|-----------|--|--|--------------------------------------|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | calc (IR/Raman) | |
| | | | 2633 (4) | | | 3682 (206/52) | 2684 (113/27) | v(OA) |
| 3490 w | | 2507 s, br | 2587 (5) | 3469 vs, br | 3468 (1) | 3581 (175/29) | 2656 (116/15) | v _{as} (NA ₂) |
| | 3483 (1) | (3381 vs, br)* | 2456 (7) | | | 3572 (93/23) | 2649 (37/10) | v _{as} (NA ₂) |
| 3398 vs, br | 3408 (1) | | 2501 (18) | 3389 vs, br | 3395 (2) | 3471 (51/136) | 2514 (44/61) | v _s (NA ₂) |
| | | | 2435 (4) | 3359 w | 3300 (1) | 3457 (313/1) | 2500 (239/0.4) | v _s (NA ₂) |
| 1693 s, br | | 1663 s, br | | 1660 s, br | | 1697 (515/1) | 1652 (412/0.3) | v(CN) + δ(NA ₂) |
| 1555 m | 1579 (6) | 1546 m | 1560 (2) | 1566 m | 1570 (2) | 1635 (204/1) | 1556 (277/1) | v(CO) + δ(NA ₂) |
| | 1567 (8) | | | | 1550 (2) | 1548 (98/2) | 1222 (1/2) | δ(NA ₂) |
| | | (1421 w)* | 1235 (5) | 1493 w, br | | 1538 (8/4) | 1143 (25/1) | δ(NA ₂) |
| | | | | 1276 m | | | | 2x v(SbF ₆ ⁻) |
| 1110 w | | 1105 w | | 1111 w | 1102 (2) | 1162 (152/3) | 899 (14/10) | δ(COA) |
| | | | (963 (7))* | | | 1072 (4/1) | 937 (53/9) | δ(NA ₂) |
| 1016 m | 1018 (87) | 934 w, (1009 w)* | 938 (30, br) | 1015 s | 1016 (40) | 1017 (20/7) | 878 (6/2) | δ(NA ₂) |
| | | 862 w (824 m)* | | | | 1000 (3/14) | 775 (14/1) | δ(NA ₂) |
| | | 751 w | | 756 w | | 724 (2/0.1) | 718 (19/0.1) | δ(NCN) _{oop} |
| | | | | | 671 (4) | 601 (0.3/0.4) | 435 (0.4/0.1) | δ(NA ₂) _{oop} |
| | 515 (16) | | | | | 530 (12/1) | 460 (12/1) | δ(NCO) |
| | | | | 509 w | 506 (10) | 492 (431/0.5) | 364 (253/0) | δ(NA ₂) + δ(COA) |
| 483 w | | | (484 (6))* | | | 481 (1/1) | 403 (0.2/0.6) | δ(NCN) _{ip} |
| | | (465 w)* | | 455 w | | 473 (97/0.4) | 358 (13/0.1) | δ(NA ₂) |
| | | | 433 (9) | | | 411 (25/0) | 316 (8/0.2) | δ(NA ₂) |
| | | | | | | 172 (11/0.2) | 123 (6/0) | δ(NA ₂) + δ(COA) |

| | | | | | | |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|
| 700 vs, br | 706 (9) | 701 s, br | 707 (15) | | 685 (3) | } [MF ₆] ⁻ (M = As,Sb) |
| | 688 (100) | | 688 (100) | 664 s, br | 656 (100) | |
| 588 w | 587 (10) | | 585 (9) | 584 w | 579 (7) | |
| | 577 (9) | | 576 (15) | | 557 (5) | |
| | 550 (6) | | | | | |
| 532 w | | 519 m | | | | |
| 391 m | 367 (19) | 387 m | 373 (18) | | 287 (15) | |
| | 357 (9) | | 363 (9) | | 278 (15) | |

Berechnungen für [H₂NC(OH)NH₂]⁺ und [D₂NC(OH)ND₂]⁺ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.96, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

3.4.1.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur von O-protonierten Harnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ wurde theoretisch auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet. Unterstützend für die Zuordnung der IR- und Raman-Spektren wurden zusätzlich zur Optimierung der Geometrie auch die Schwingungsfrequenzen für die Kationen $[\text{H}_3\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ und $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+$ in harmonischer Näherung kalkuliert. Die quantenchemisch berechnete Struktur ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

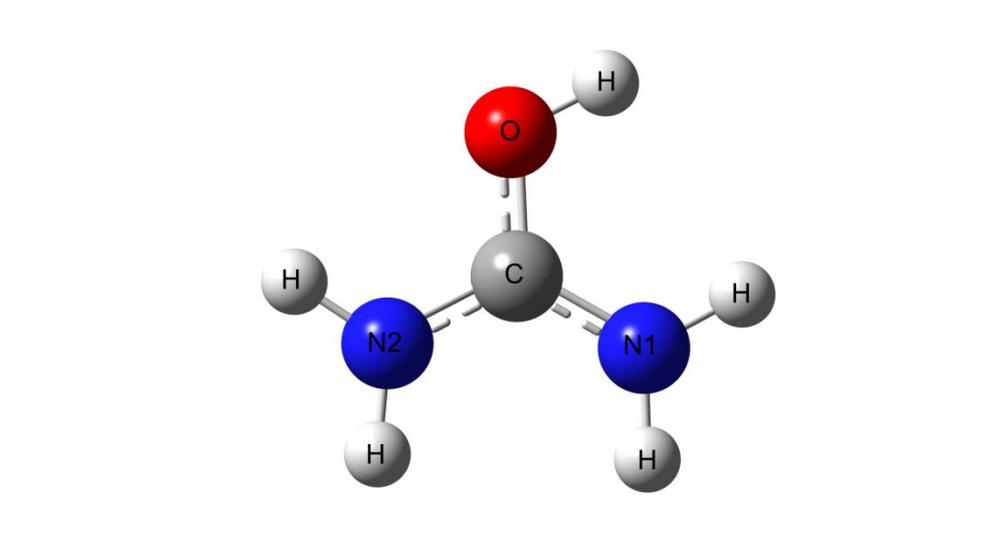


Abbildung 4.2: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ (PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)).

Die berechneten Bindungsabstände $d(\text{CO}) = 1.3011\text{\AA}$, $d(\text{CN1}) = 1.3188\text{\AA}$ und $d(\text{CN2}) = 1.3127\text{\AA}$ stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten der Einkristallstrukturanalyse von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ überein (vgl. Abschnitt 3.4.1.2.3). Die beobachteten Schwingungsfrequenzen der CN- und CO-Valenzschwingungen stimmen ebenfalls sehr gut mit den theoretischen Werten überein. Für das deuterierte Kation $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^+$ sind Abweichungen zwischen 50 und 150 cm^{-1} bei ND- bzw. OD-Valenzschwingungen festzustellen. Diese sind wahrscheinlich auf Wasserstoffbrückenbindungen der Festkörperstruktur zurückzuführen.

3.4.1.2.3 Einkristallröntgenstruktur

Protonierter Harnstoff wurde als $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 4.3 zeigt das Kation zusammen mit dem SbF_6^- -Anion. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung gibt Tabelle 4.5 an.

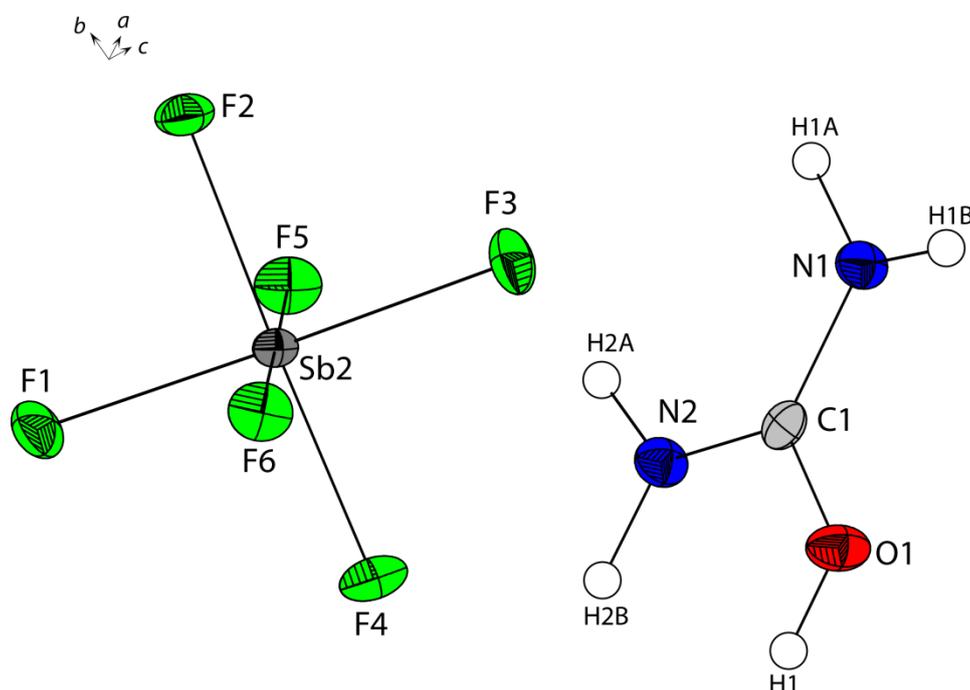


Abbildung 4.3: $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|----------|----------|----------|
| C1-N1 | 1.321(1) | C1-O1 | 1.316(1) |
| C1-N2 | 1.313(1) | O1-H1 | 0.87(5) |
| Winkel [°] | | | |
| C1-O1-H1 | 109.0(3) | N1-C1-O1 | 115.4(1) |
| N1-C1-N2 | 123.3(2) | N2-C1-O1 | 121.4(1) |

Das $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ -Kation hat eine CN1-Bindungslänge von 1.321(1)Å und eine CN2-Bindungslänge von 1.313(1)Å. Beide liegen damit im Bereich zwischen einer formalen CN-Einfachbindung (1.47Å) und CN-Doppelbindung (1.22Å).^[20] Die CO-Bindungslänge beträgt 1.316(1)Å und nimmt ebenfalls eine Bindungslänge zwischen formaler Einfach- und Doppelbindung an.^[20] Vergleicht man die Bindungslängen in $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ mit den Bindungslängen im Harnstoff, fällt auf, dass sich durch die Protonierung am Sauerstoff der Abstand d(CO) von 1.243(6)Å auf 1.3164(2)Å vergrößert, während sich der Abstand d(CN) von 1.351(7)Å auf d(CN1) = 1.3164(2)Å bzw. d(CN2) = 1.3131(2)Å verkleinert. Die quantenchemisch berechnete Struktur zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. In Tabelle 4.3 sind die Geometrieparameter aus der Einkristallröntgenstrukturbestimmung, der theoretischen Rechnung, sowie die Literaturwerte des Edukts zusammengestellt.

Tabelle 4.3: Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / Å und Winkel (α) / °.

| | $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ | $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) | $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NH}_2$ exp. ^[8] |
|-------------------------|--|---|---|
| d(O-H) | 0.68(6) | 0.9639 | / |
| d(N1-H) | 0.9006(1) / 1.0283(2) | 1.0065 / 1.0071 | 0.988(20) / 0.995(7) |
| d(N2-H) | 0.9760(2) / 0.8401(2) | 1.0081 / 1.0057 | 0.988(20) / 0.995(7) |
| d(C-O) | 1.3164(2) | 1.3011 | 1.243(6) |
| d(C-N1) | 1.3212(2) | 1.3188 | 1.351(7) |
| d(C-N2) | 1.3131(2) | 1.31274 | 1.351(7) |
| $\alpha(\text{C-O-H})$ | 104(5) | 114.7928 | / |
| $\alpha(\text{C-N1-H})$ | 119.24(2) / 117.89(1) | 118.8664 / 122.5440 | 119.8(9) / 118.1(10) |
| $\alpha(\text{H-N1-H})$ | 122.45(2) | 118.5897 | 122.1* |
| $\alpha(\text{C-N2-H})$ | 122.50(1) / 120.91(2) | 121.6449 / 121.4715 | 119.8(9) / 118.1(10) |
| $\alpha(\text{H-N2-H})$ | 113.10(2) | 116.8836 | 122.1* |
| $\alpha(\text{O-C-N2})$ | 121.4(1) | 122.2220 | 121.5(3) |

* = keine Angabe der Standardabweichung [8],

N1 und N2 liegen im Edukt sich auf symmetrieequivalenten Positionen.

Das drei-dimensionale Netzwerk wird durch Wasserstoffbrückenbindungen der Protonen an den Stickstoffatomen N1 und N2 sowie am Sauerstoff O1 aufgebaut. Die Struktur kann als

Kette von Ringen $C_2^2(8)[R_1^2(4)][R_2^2(6)]^{[22]}$ entlang der c -Achse beschrieben werden. Ein vieratomiger Ring $R_1^2(4)$ wird über die Wasserstoffbrücken $N1-H1B \cdots F6$ und $N1-H1B \cdots F3$ aufgebaut. Die Wasserstoffbrücken $N2-H2B \cdots F1$ und $N2-H2A \cdots F5$ führen zu einem zweiten Ring, welcher aus sechs Atomen besteht. Zusätzlich liegt entlang der b -Achse eine Kette aus Ringen $C_2^2(8)[R_2^1(6)]$ vor. Die sechsatomige Ringstruktur $R_2^1(6)$ entsteht durch die beiden Wasserstoffbrücken $N1-H1A \cdots F4$ und $N2-H2A \cdots F4$. Die entlang der b -Achse verlaufende Kette wird über die Wasserstoffbrückenbindung $O1-H1 \cdots F2$ des am Sauerstoff befindlichen Protons ausgebildet. Abbildung 4.4 zeigt einen größeren Ausschnitt aus der Kristallpackung. Wasserstoffbrückenbindungen sind darin als gestrichelte Linien gezeichnet. Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 4.4 an.

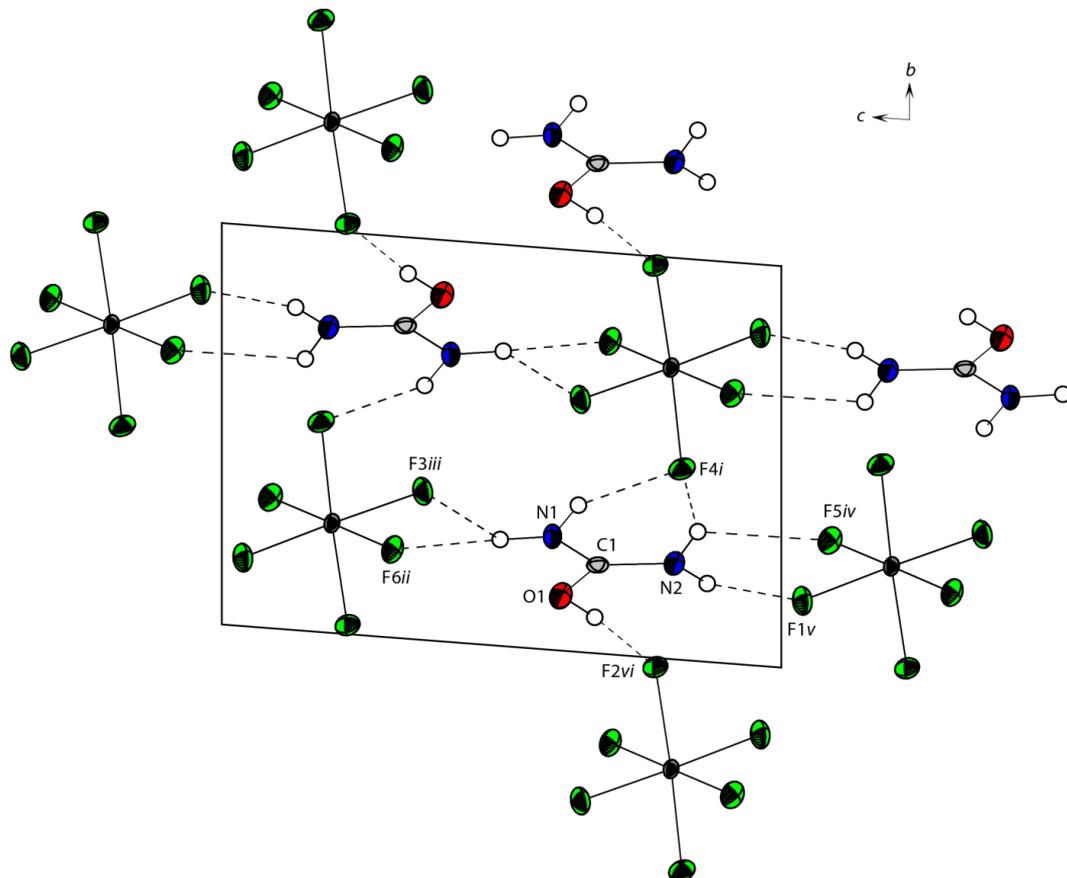


Abbildung 4.4: Blick entlang der a -Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von $[H_2NC(OH)NH_2]^+ [SbF_6]^-$; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen: $i = 1+x, y, z$; $ii = 1-x, 1-y, 1-z$; $iii = 2-x, 1-y, 1-z$; $iv = 2-x, 1-y, -z$; $v = 1-x, 1-y, -z$; $vi = x, -1+y, z$].

Tabelle 4.4: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von [H₂NC(OH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻. [Symmetrietransformationen: *i* = 1+x, y, z; *ii* = 1-x, 1-y, 1-z; *iii* = 2-x, 1-y, 1-z; *iv* = 2-x, 1-y, -z; *v* = 1-x, 1-y, -z; *vi* = x, -1+y, z]

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | <(D-H...A) |
|------------------------|---------------|-----------------|-------------------|----------------------|
| N1-H1A...F4 <i>i</i> | 1.03 | 2.07(1) | 2.984(1) | 146.8 |
| N1-H1B...F6 <i>ii</i> | 0.90 | 2.09(1) | 2.947(1) | 157.4 |
| N1-H1B...F3 <i>iii</i> | 0.90 | 2.47(1) | 2.974(1) | 115.7 |
| N2-H2A...F4 <i>i</i> | 0.84 | 2.30(1) | 3.000(1) | 140.2 |
| N2-H2A...F5 <i>iv</i> | 0.84 | 2.35(1) | 2.918(1) | 125.1 |
| N2-H2B...F1 <i>v</i> | 0.98 | 1.97(1) | 2.895(1) | 158.4 |
| O1-H1...F2 <i>vi</i> | 0.86 | 1.75(5) | 2.616(1) | 174.0 |

3.4.1.3 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei -196 °C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF; 3.00g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf 10 °C das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und 1.00 mmol Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$; 60 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf -40 °C erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf -78 °C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei -78 °C entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute.

Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{OA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei -196 °C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF, A= H, D; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf 10 °C das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und 1.00 mmol Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 60 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf -40 °C erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf -78 °C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei -78 °C entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute.

Tabelle 4.5: Strukturdaten von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

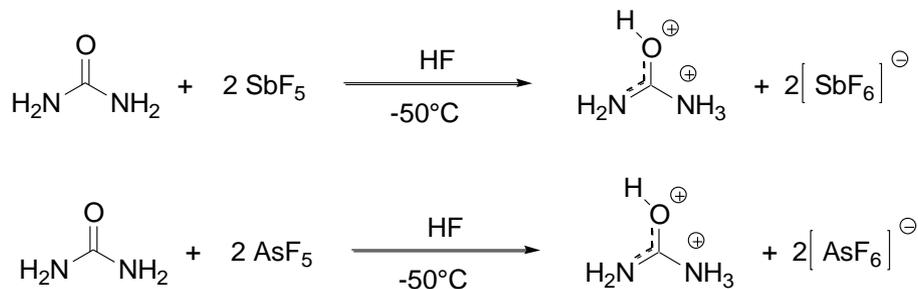
| $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{CH}_5\text{F}_6\text{N}_2\text{OSb}$ |
| Molare Masse [g/mol] | 296.82 |
| Abmessungen [mm] | 0.16 x 0.06 x 0.05 |
| Kristallsystem | $P\bar{1}$ |
| Raumgruppe | Triklin |
| a [Å] | 5.3020(3) |
| b [Å] | 7.0305(4) |
| c [Å] | 9.6460(5) |
| α [°] | 84.555(5) |
| β [°] | 84.094(4) |
| γ [°] | 79.125(4) |
| V [Å ³] | 350.18(3) |
| Z | 2 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 2.815 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 4.007 |
| $F(000)$, e | 276 |
| T [K] | 100(2) |
| Indizierungsbereiche h, k, l | $-6 \leq h \leq +6$ $-8 \leq k \leq +8$ $-11 \leq l \leq +11$ |
| gesammelte Reflexe | 3236 |
| unabhängige Reflexe | 1369 |
| R_{int} | 0.0155 |
| Parameter | 74 |
| $R(F)/wR(F^2)$ ^a (alle Daten) | 0.0201/0.0479 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0336/0.1454 |
| GoF (F^2) ^c | 1.089 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 0.824/ -1.038 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

^{a)} $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^{b)} $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ ^{c)} $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (n = Anzahl der Reflexe; p = Gesamtzahl der Parameter).

3.4.2 N,O-diprotonierter Harnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

3.4.2.1 Darstellung

Die Salze $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$ werden quantitativ aus Harnstoff in den Supersäuren HF/MF₅ (M = As, Sb) gebildet, wenn das Stoffmengenverhältnis Harnstoff zu Pnikogenpentafluorid 1 zu 2 beträgt. Die Bildung wird durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben:



Bei den Reaktionen wird Fluorwasserstoff im Überschuss als Lösungsmittel eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Es kristallisieren hydrolyseempfindliche Salze der N,O-diprotonierten Spezies $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$ aus, die bei einer Temperatur unterhalb von -40°C stabil sind.

3.4.2.2 Charakterisierung

3.4.2.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

N,O-diprotonierter Harnstoff wurde mit Tieftemperatur-FT-IR- und Tieftemperatur-FT-Raman-Spektroskopie charakterisiert. Abbildung 4.5 zeigt Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$. Für die Zuordnung der Schwingungen wurden die Dikationen $[\text{H}_3\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^{2+}$ und $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_2]^{2+}$ quantenchemisch unterstützend berechnet. In Tabelle 4.6 ist die Zuordnung der experimentellen und theoretischen Schwingungsfrequenzen zusammengefasst.

Die IR-Spektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$ zeigen im Bereich zwischen 3100 cm^{-1} und 3700 cm^{-1} sehr intensive Banden. Im Unterschied zu den IR-Spektren des einfachprotonierten Harnstoffs werden für $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ einzelne

Schwingungsmoden beobachtet. Die OH-Valenzschwingung tritt als Schulter bei 3501 cm^{-1} auf und wird mit 3613 cm^{-1} von der theoretischen Berechnung deutlich überschätzt. Die Banden der NH_2 -Valenzschwingungen liegen bei 3398 cm^{-1} (antisymmetrisch) bzw. bei 3244 cm^{-1} (symmetrisch). Auch für die NH_2 -Valenzschwingungen sind die berechneten Frequenzen mit $\nu_{\text{as}} = 3496\text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{s}} = 3373\text{ cm}^{-1}$ zu hoch. Die Berechnung zeigt zwei antisymmetrische NH-Steckschwingungen bei 3315 cm^{-1} und 3273 cm^{-1} , sowie eine symmetrische NH-Steckschwingung bei 3226 cm^{-1} der NH_3 -Gruppe. Die beobachteten NH_3 -Valenzschwingungsbanden überlagern, so dass es nicht möglich ist sie differenziert einzelnen Frequenzen zuzuordnen. Keine der Valenzschwingungen von OH-, NH_2 - und der NH_3 -Gruppe ist in den Raman-Spektren beobachtbar.

Die CN-Valenzschwingung wird bei 1652 cm^{-1} (AsF_6^-) und 1655 cm^{-1} (SbF_6^-) registriert. Der berechnete Wert bei 1817 cm^{-1} ist deutlich zu hoch. Die Differenz ist vermutlich auf Kopplung mit einer NH_2 -Deformationsschwingung zurückzuführen, die in der berechneten Gasphasenstruktur weniger ausgeprägt ist als im realen Festkörper. Bei 1015 cm^{-1} (IR) und 1014 cm^{-1} (Ra) tritt die CO-Valenzschwingung von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ auf. In den Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$ wird die CO-Valenzschwingung bei 1015 cm^{-1} (IR) und 1016 cm^{-1} (Ra) detektiert. Die theoretisch berechnete Frequenz liegt bei 1088 cm^{-1} über den experimentellen Werten. Die Schwingungsfrequenz liegt im Bereich einer isolierten CO-Einfachbindung.^[19] Die Raman-Spektren von O-protoniertem und N,O-diprotoniertem Harnstoff lassen sich anhand der Deformationsschwingungen im Bereich um 1500 cm^{-1} unterscheiden. Im N,O-diprotonierten Harnstoff beobachtet man ca. 150 cm^{-1} breite, sich überlagernde Linien, wohingegen im O-protonierten Harnstoff einzelne Linien zu sehen sind. Der Grund ist, dass nur im N,O-diprotonierten Harnstoff neben den NH_2 -Deformationsschwingungen auch NH_3 -Deformationsschwingungen auftreten. Die Zuordnung der übrigen Deformationsschwingungen erfolgte durch Vergleich mit der theoretischen Rechnung.

Die OD-Valenzschwingung von $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ ist bei 2626 cm^{-1} (IR) und 2630 cm^{-1} (Ra) zu sehen. Die Schwingungsfrequenz stimmt damit sehr gut mit dem quantenchemisch berechneten Wert von 2639 cm^{-1} überein. Die Zuordnung der ND-Valenzschwingungen der ND_2 - und ND_3 -Gruppe wird durch den unvollständigen H/D-Isotopenaustausch erschwert. Die antisymmetrische ND_2 -Valenzschwingung ist bei 2538 cm^{-1}

(IR) und die symmetrische ND₂-Valenzschwingung ist bei 2497 cm⁻¹ (IR) bzw. 2502 cm⁻¹ (Ra) zu beobachten.

Die symmetrische ND₃-Valenzschwingung tritt bei 2366 cm⁻¹ (Ra) und 2232 cm⁻¹ (IR) auf. Die IR-Bande bei 2446 cm⁻¹ sowie die Raman-Linie bei 2456 cm⁻¹ zeigen die antisymmetrischen ND₃-Valenzschwingungen. In den Schwingungsspektren von [D₂NC(OD)ND₃]²⁺ 2[AsF₆]⁻ tritt die CN-Valenzschwingung bei 1678 cm⁻¹ (IR) und die CO-Valenzschwingung bei 1016 cm⁻¹ (IR) bzw. 1006 cm⁻¹ (Ra) auf. Vergleicht man die berechneten Frequenzen der CN-Valenzschwingungen von deuterierten (1775 cm⁻¹) und protonierten Harnstoff (1817 cm⁻¹), erwartet man in Folge der Deuterierung eine Rotverschiebung der ν(CN)-Bande. Die experimentellen Frequenzen zeigen jedoch eine Blauverschiebung um 26 cm⁻¹. Auch die CO-Valenzschwingung wird im deuterierten Harnstoff um 157 cm⁻¹ rotverschoben zur CO-Valenzschwingung im protonierten Harnstoff berechnet. Man beobachtet jedoch nahezu keine Verschiebung der ν(CO)-Bande.

Die IR-Banden bei 706 cm⁻¹, 513 cm⁻¹ und 390 cm⁻¹ sowie die Linien bei 709 cm⁻¹, 689 cm⁻¹, 571 cm⁻¹ und 374 cm⁻¹ sind Schwingungen der AsF₆⁻-Anionen. Die Schwingungen der SbF₆⁻-Anionen werden im Raman-Spektrum bei 670 cm⁻¹, 655 cm⁻¹, 568 cm⁻¹, 285 cm⁻¹ und im IR-Spektrum bei 668 cm⁻¹ beobachtet.

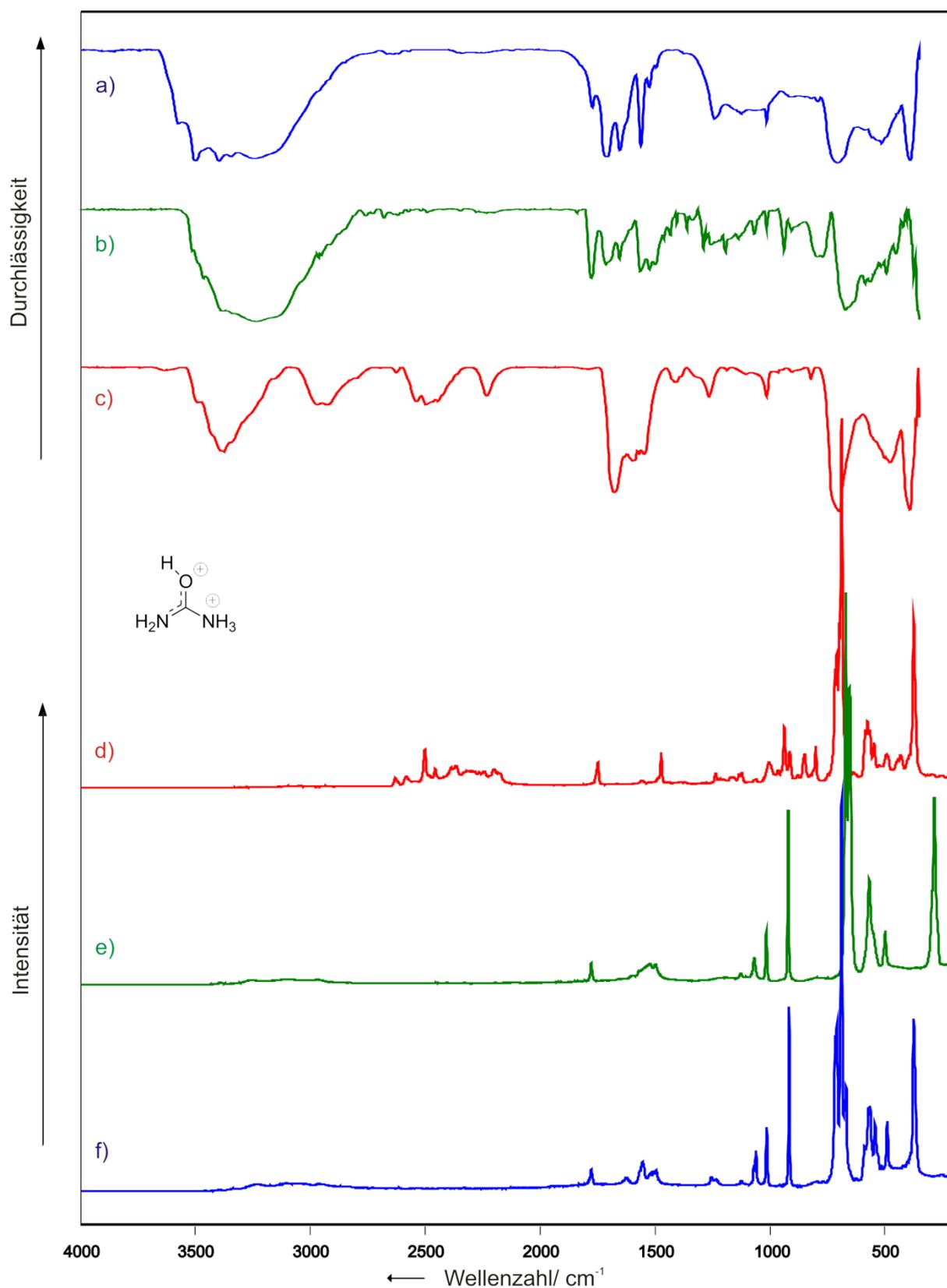


Abbildung 4.5: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ (a) und (f); $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$ (b) und (e); $[\text{D}_2\text{NC}(\text{OD})\text{ND}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Tabelle 4.6: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für [H₂NC(OH)NH₃]²⁺ 2[AsF₆]⁻ (A= H,D) und [H₂NC(OH)NH₃]²⁺ 2[SbF₆]⁻

| [H ₂ NC(OH)NH ₃] ²⁺ 2[AsF ₆] ⁻ | | [D ₂ NC(OD)ND ₃] ²⁺ 2[AsF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(OH)NH ₃] ²⁺ 2[SbF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(OH)NH ₃] ²⁺ | [D ₂ NC(OD)ND ₃] ²⁺ | Zuordnung |
|---|-----------|---|--------------------|---|-----------|---|---|---|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | calc (IR/Raman) | |
| 3501 w,br | | 2626 w | 2630 (2) | | | 3613 (449/55) | 2639 (241/27) | v(OA) |
| 3398 vs, br | | 2538 m | (2582 (6))* | | | 3496 (299/25) | 2591 (184/10) | v _{as} (NA ₂) |
| 3244 w, br | | 2497 m (3376 s)* | 2502 (11) | 3234 vs,br | | 3373 (384/66) | 2452 (304/27) | v _s (NA ₂) |
| | | | 2456 (5) | | | 3315 (159/18) | 2444 (49/9) | v _{as} (NA ₃) |
| | | 2446 m (2927 m)* | | | | 3273 (250/21) | 2413 (123/11) | v _{as} (NA ₃) |
| | | 2232 w | 2366 (6) | | | 3226 (227/63) | 2315 (125/31) | v _s (NA ₃) |
| 1774 w | 1778 (6) | | (1749 (7))* | 1776 w | 1778 (6) | | | δ(NA ₂) |
| 1710 s, br | | | | 1712 w | | | | δ(NA ₂) |
| 1652 m | | 1678 s, br | | 1655 w | | 1817 (328/2) | 1775 (280/4) | v(CN) + δ(NA ₂) |
| | 1625 (4) | (1597 w)* | 937 (17) | | | | | δ(NA ₂) vgl.[20] |
| 1561 s | 1556 (7) | (1571 w)* | 1236 (4) | 1562 w | | 1611 (73/0.4) | 919 (12/6) | δ(NA ₂) |
| 1526 w | | | | | 1523 (5) | 1585 (61/3) | 1138 (23/1) | δ(NA ₃) |
| | | | 1122 (4) | | | 1570 (75/5) | 1201 (51/1) | δ(NA ₂) + δ(NA ₃) |
| | 1495 (6) | | 1473 (10) | | | 1526 (206/3) | 1147 (37/2) | δ(NA ₃) |
| 1243 w | 1254 (4) | 1266 w | | 1287 w | | 1453 (112/11) | 1448 (160/9) | v(CN) |
| | | 1186 w | | 1197 w | | | | δ(NA ₂) vgl. [20] |
| 1127 w | | | | | 1127 (3) | 1113 (85/7) | 767 (74/1) | δ(COA) + δ(NA ₂) |
| | 1061 (10) | | | 1066 w | 1068 (7) | 1103 (29/0) | 1130 (29/2) | δ(NA ₃) |
| 1015 m | 1014 (16) | 1016 w | 1006 (7) | 1015 w | 1016 (14) | 1088 (65/0.5) | 931 (12/6) | v(CO)+ δ(NA ₂) |
| | 916 (47) | | 914 (10) | 935 w | 920 (45) | 1013 (116/1) | 868 (45/3) | δ(COA) |
| 791 w | | 822 w | 848 (9) 801(12) | 795 w | | | | δ(NA ₂)* |
| | | | 801 (12) | | | | | δ(NA ₂)* |
| | 717 (40) | | (717 (32))* | | | 835 (7/8) | 738 (0.2/5) | δ(CNH) |
| | 675 (23) | | 433 (9) (671(31))* | | | 800 (150/0.1) | 641 (48/0.4) | δ(NA ₂) |
| | 564 (22) | | 565 (16) | 562 w | | 696 (122/0) | 425 (3/1) | δ(COA) |
| | 542 (17) | | 547 (12) | | | 554 (0.2/1) | 542 (71/0.1) | δ(NCN) |
| | 490 (18) | | 493 (9) | 491 w | 499 (14) | 526 (10/1) | 453 (9/1) | δ(NCO) |
| | 211 (6) | | | | | 458 (1/2) | 391 (0.2/1) | δ(NCN) |
| | 148 (13) | | | | 132 (22) | 356 (97/1) | 270 (59/0.1) | δ(COA) |
| | | | | | | 109 (2/0.1) | 78 (1/0.2) | δ(NA ₃) |

| | | | | | | |
|-------|-----------|--------|-----------|-------|-----------|---|
| 706 s | 709 (42) | | 710 (37) | | | } [MF ₆] ⁻ (M = As, Sb) |
| | 689 (100) | 698 vs | 698 (45) | 668 m | 670 (100) | |
| 513 m | 571 (21) | | 688 (100) | | 655 (76) | |
| 390 s | | | 575 (18) | | 568 (27) | |
| | 374 (44) | 476 m | | | | |
| | | | 373 (46) | | 285 (48) | |

Berechnungen für [H₂NC(OH)NH₃]²⁺ und [D₂NC(OH)ND₃]²⁺ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.96, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet vgl. [20]

3.4.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur des freien Dikations von N,O-diprotoniertem Harnstoff $[\text{H}_2\text{N}(\text{COH})\text{NH}_3]^{2+}$ wurde quantenchemisch mit der DFT-Methode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G(3df,3dp) berechnet. Unterstützend für die Auswertung der Schwingungsspektren wurden in harmonischer Näherung die Schwingungsfrequenzen (einschließlich ihrer Raman- und IR-Aktivität) der beiden Dikationen $[\text{H}_2\text{N}(\text{COH})\text{NH}_3]^{2+}$ und $[\text{D}_2\text{N}(\text{COD})\text{ND}_3]^{2+}$ berechnet. Die berechnete Struktur von N,O-diprotoniertem Harnstoff zeigt Abbildung 4.6.

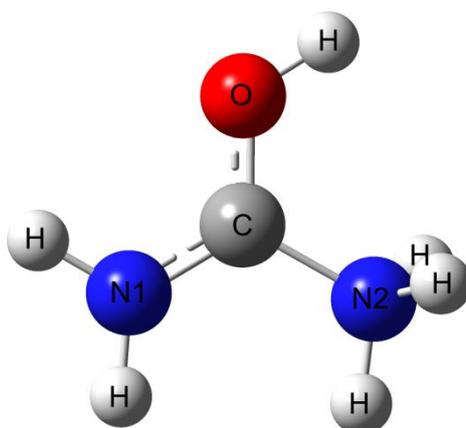


Abbildung 4.6: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{H}_2\text{N}(\text{COH})\text{NH}_3]^{2+}$ (PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)).

Der CO-Abstand wird mit 1.2639 berechnet. Die beiden CN-Abstände liegen bei $d(\text{CN1}) = 1.2820\text{\AA}$ und $d(\text{CN2}) = 1.4747\text{\AA}$. Die Bindungswinkel $\alpha(\text{O-C-N1})$, $\alpha(\text{O-C-N2})$ und $\alpha(\text{N1-C-N2})$ um das Kohlenstoffatom werden alle bei $120\pm 1^\circ$ berechnet, was die planare Struktur der Gerüst-atome widerspiegelt.

3.4.2.2.3 Einkristallröntgenstruktur

Die Verbindung $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ kristallisiert aus Fluorwasserstoff in der orthorhombischen Raumgruppe $P212121$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 4.11 wiedergegeben. Abbildung 4.7 zeigt einen Ausschnitt der Struktur. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Alle SbF-Bindungslängen liegen zwischen $1.858(1)\text{\AA}$ und $1.892(1)\text{\AA}$ und sind im normalen Bereich für SbF_6^- -Anionen.

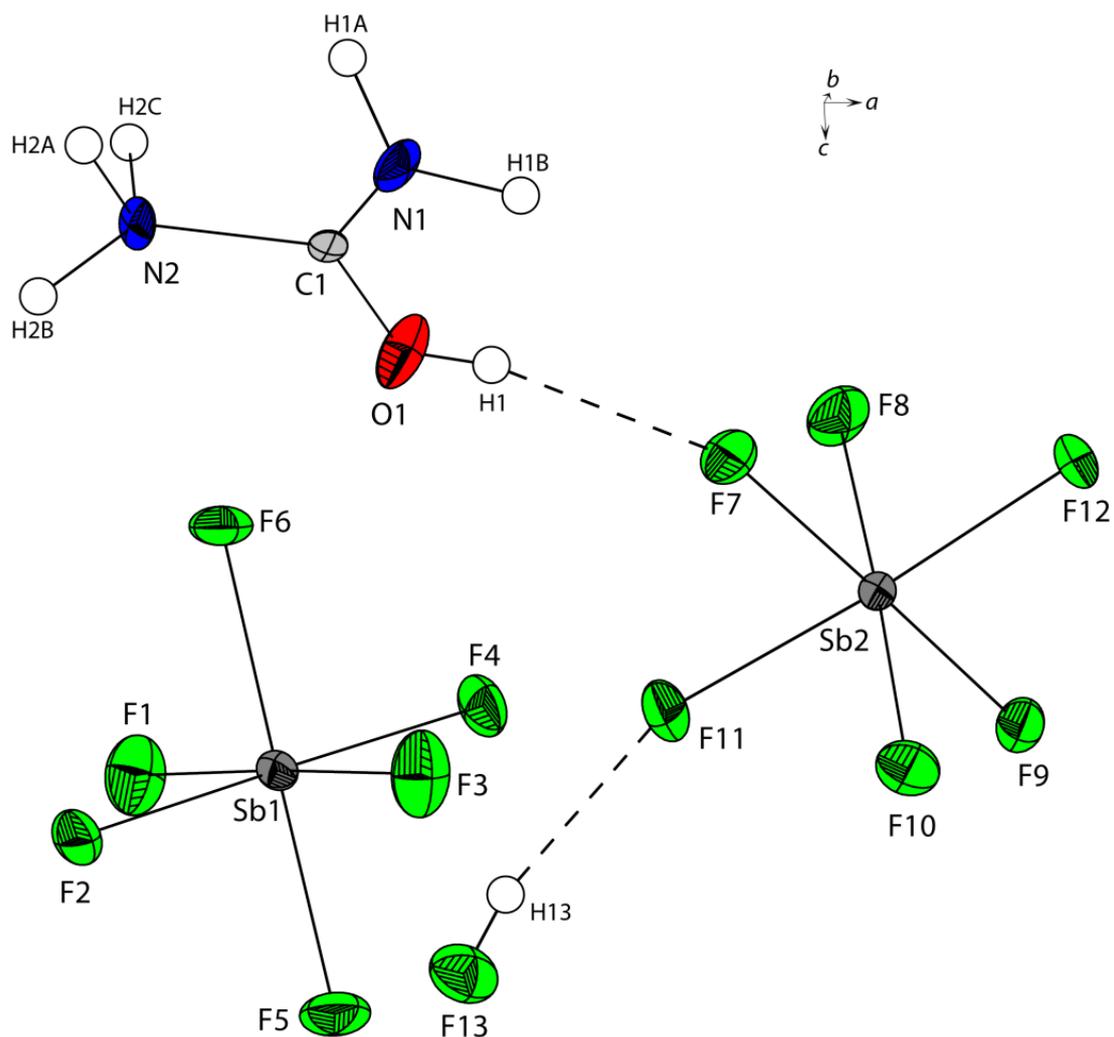


Abbildung 4.7: $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet.

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$.

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|----------|----------|----------|
| C1-N1 | 1.269(1) | Sb1-F6 | 1.880(1) |
| C1-N2 | 1.444(1) | Sb2-F7 | 1.887(1) |
| C1-O1 | 1.268(1) | Sb2-F8 | 1.875(1) |
| Sb1-F1 | 1.868(1) | Sb2-F9 | 1.858(1) |
| Sb1-F2 | 1.878(1) | Sb2-F10 | 1.881(1) |
| Sb1-F3 | 1.892(1) | Sb2-F11 | 1.888(1) |
| Sb1-F4 | 1.873(1) | Sb2-F12 | 1.870(1) |
| Sb1-F5 | 1.879(1) | | |
| Winkel [°] | | | |
| N1-C1-N2 | 119.5(1) | O1-C1-N2 | 111.2(1) |
| O1-C1-N1 | 129.2(1) | | |

Im $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+}$ -Dikation wird ein CO-Abstand von 1.269(1)Å beobachtet. Der CO-Abstand ist damit kleiner als im O-protonieren Harnstoff $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ mit 1.316(1)Å und größer als im Harnstoff mit 1.243(6)Å. Der CN1-Bindungsabstand (NH₂-Gruppe) wird mit 1.269(1)Å bestimmt. Die CN1-Bindung ist damit kürzer als im O-protonieren Harnstoff mit 1.321(1)Å und kürzer als im Edukt mit 1.351(7)Å. Der CN2-Bindungsabstand (NH₃-Gruppe) ist mit 1.444(1)Å deutlich länger als die CN1-Bindung. Im Edukt haben beide CN-Abstände, bedingt durch die Symmetrie, die gleiche Länge von 1.151(7)Å. Die verschiedenen CO- und CN-Bindungslängen von Harnstoff, O-protoniertem Harnstoff und N,O-diprotoniertem Harnstoff sind in Abbildung 4.8 zusammengefasst.

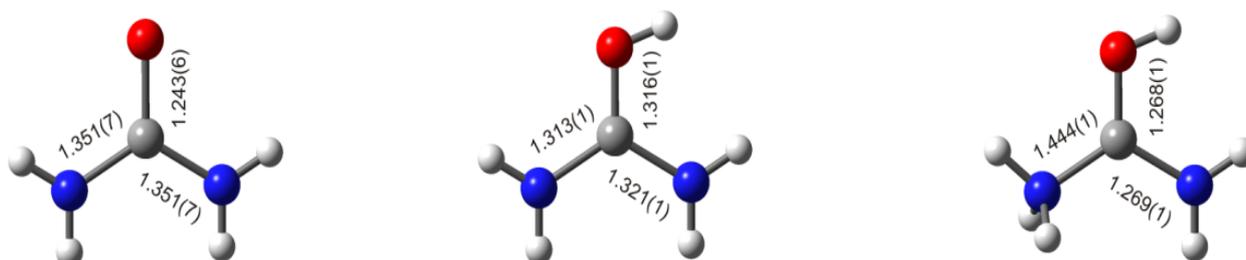
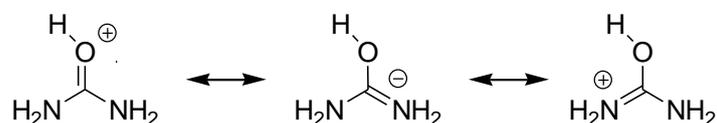


Abbildung 4.8: Vergleich der CO- und CN-Bindungslängen (Å) von Harnstoff (links), O-protonierter Harnstoff (Mitte), N,O-diprotonierter Harnstoff (rechts).

Es fällt auf, dass die größte CO-Bindungslänge im O-protonierten Harnstoff zu finden ist. Die CO-Bindung ist länger als im neutralen Harnstoffmolekül, was durch die zusätzliche OH-Bindung im Kation erklärt wird. Im Unterschied zum Dikation des N,O-diprotonierten Harnstoffs nehmen aber beide CN-Bindungen an einer Resonanzstabilisierung teil:



Durch die Protonierung am Stickstoff bildet sich eine NH₃-Gruppe, so dass das Elektronenpaar am Stickstoff nicht mehr an der Resonanzstabilisierung teilnehmen kann. Somit ist die Resonanz auf die zweite CN-Bindung und die CO-Bindung beschränkt, wodurch die verkürzten Abstände für diese Bindungen resultieren. Die Geometrieparameter der quantenchemisch berechneten Struktur stimmen sehr gut mit den experimentellen Bindungslängen und -winkeln überein. In Tabelle 4.8 sind die Geometrieparameter der Einkristallröntgenstrukturanalyse, der quantenchemischen Rechnung sowie die Literaturwerte des Edukts zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / Å und Winkel (a) / °.

| | [H ₂ N(COH)NH ₃] ²⁺ 2[SbF ₆] ⁻ • HF exp. | [H ₂ N(COH)NH ₃] ²⁺ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) | H ₂ N(COH)NH ₂ exp. ^[8] |
|-------------|---|---|---|
| d(O-H) | 0.6804(2) | 0.9747 | / |
| d(N1-H) | 0.9438(2) / 0.9409(2) | 1.0242 / 1.0174 | 0.988(20) / 0.995(7) |
| d(N2-H) | 0.9487(2) / 0.9477(2) / 0.9454(2) | 1.0316 / 1.0359/ 1.0359 | 0.988(20) / 0.995(7) |
| d(C-O) | 1.2681(3) | 1.2639 | 1.243(6) |
| d(C-N1) | 1.2694(3) | 1.2820 | 1.351(7) |
| d(C-N2) | 1.4443(3) | 1.4747 | 1.351(7) |
| a(C-O-H1) | 111.88(2) | 122.2509 | / |
| a(C1-N1-H1) | 109.43(2) / 121.69(2) | 118.7070 / 124.9510 | 119.8(9) / 118.1(10) |
| a(H-N1-H) | 123.46(2) | 116.3419 | 122.1* |
| a(C-N2-H) | 128.78(2) / 106.89(2) / 110.00(2) | 113.2771 / 111.0108 /111.0008 | 119.8(9) / 118.1(10) |
| a(H-N2-H) | 122.04(2) / 95.94(2) / 80.74(1) | 106.8405 / 107.5789 / 106.8384 | 122.1* |
| a(O-C-N1) | 129.22(2) | 120.9743 | 121.5(3) |
| a(O-C-N2) | 111.23(2) | 119.81910 | 121.5(3) |
| a(N1-C-N2) | 119.54(2) | 119.2066 | 117.0(4) |

Bezeichnung der Stickstoffatome: N1: NH₂-Gruppe; N2: NH₃-Gruppe.

Im Kristall von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ werden die Ionen durch ein dreidimensionales Netzwerk von $\text{N-H}\cdots\text{F}$, $\text{O-H}\cdots\text{F}$ und $\text{F-H}\cdots\text{F}$ Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen eine Ansicht aus unterschiedlichen Blickrichtungen. Entlang der b -Achse bildet sich eine zick-zack förmige Kette („Kette aus Ringen“ $C_2^2(8)[R_1^2(6)]^{[22]}$, bei der die Wasserstoffbrücken $\text{N1-H1A}\cdots\text{F10}$, $\text{N2-H2A}\cdots\text{F10}$ und $\text{N2-H2C}\cdots\text{F8}$ involviert sind [$\text{N}\cdots\text{F} = 2.863(1) \text{ \AA}$, $3.023(1) \text{ \AA}$ und $2.673(1)^\circ \text{ \AA}$]. Parallel dazu verläuft eine weitere Kette helixartig entlang der b -Achse [$C_3^3(8)$], welche durch die Wasserstoffbrücken $\text{N2-H2B}\cdots\text{F12}$, $\text{N2-H2A}\cdots\text{F13}$ und $\text{F13-H13}\cdots\text{F11}$ [$\text{N}\cdots\text{F} = 2.729(1) \text{ \AA}$, $2.763(1) \text{ \AA}$ und $\text{F}\cdots\text{F} = 2.547(1)^\circ \text{ \AA}$] gebildet wird. Zwei weitere Ketten verlaufen entlang der a -Achse [$C_2^2(8)$]. Eine wird durch die Wasserstoffbrücken $\text{O1-H1}\cdots\text{F7}$ und $\text{N1-H1B}\cdots\text{F9}$ [$\text{O}\cdots\text{F} = 2.529(1) \text{ \AA}$ und $\text{N}\cdots\text{F} = 2.761(1) \text{ \AA}$] die andere durch $\text{N1-H1B}\cdots\text{F5}$ und $\text{N2-H2A}\cdots\text{F2}$ [$\text{N}\cdots\text{F} = 2.954(1) \text{ \AA}$ und $2.704(1) \text{ \AA}$] gebildet. Angaben über Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 4.10 an.

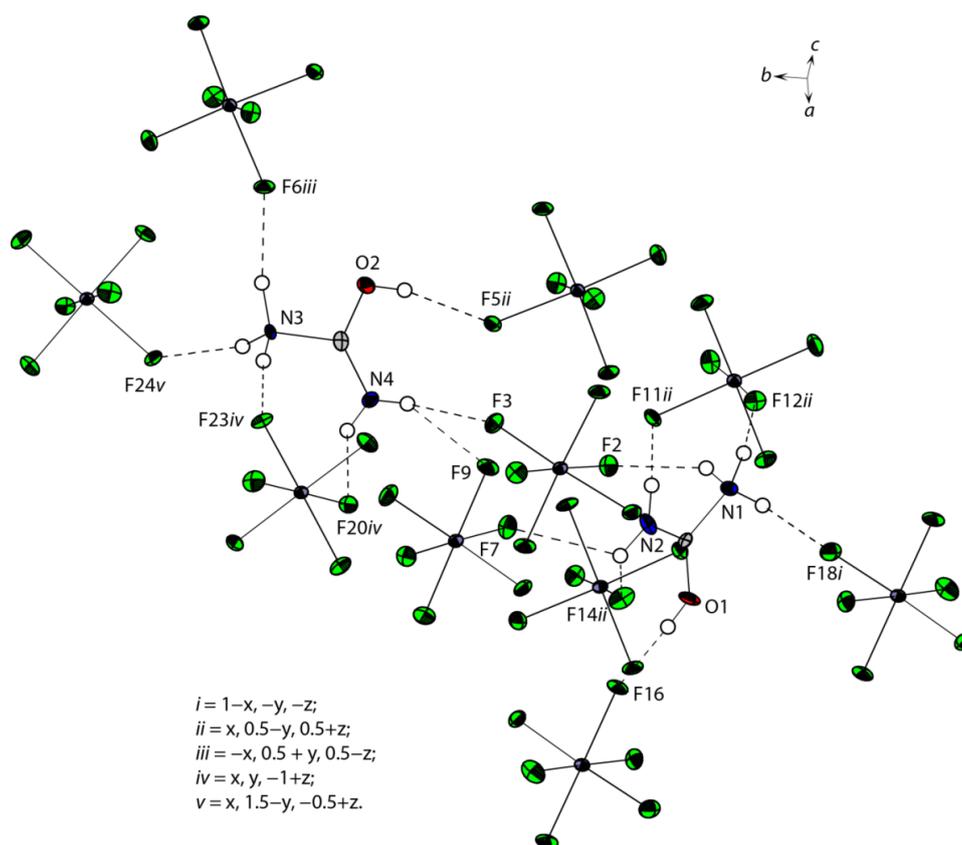


Abbildung 4.9: $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen: $i = 1-x, -y, -z$; $ii = x, 0.5-y, 0.5+z$; $iii = -x, 0.5+y, 0.5-z$; $iv = x, y, -1+z$; $v = x, 1.5-y, -0.5+z$].

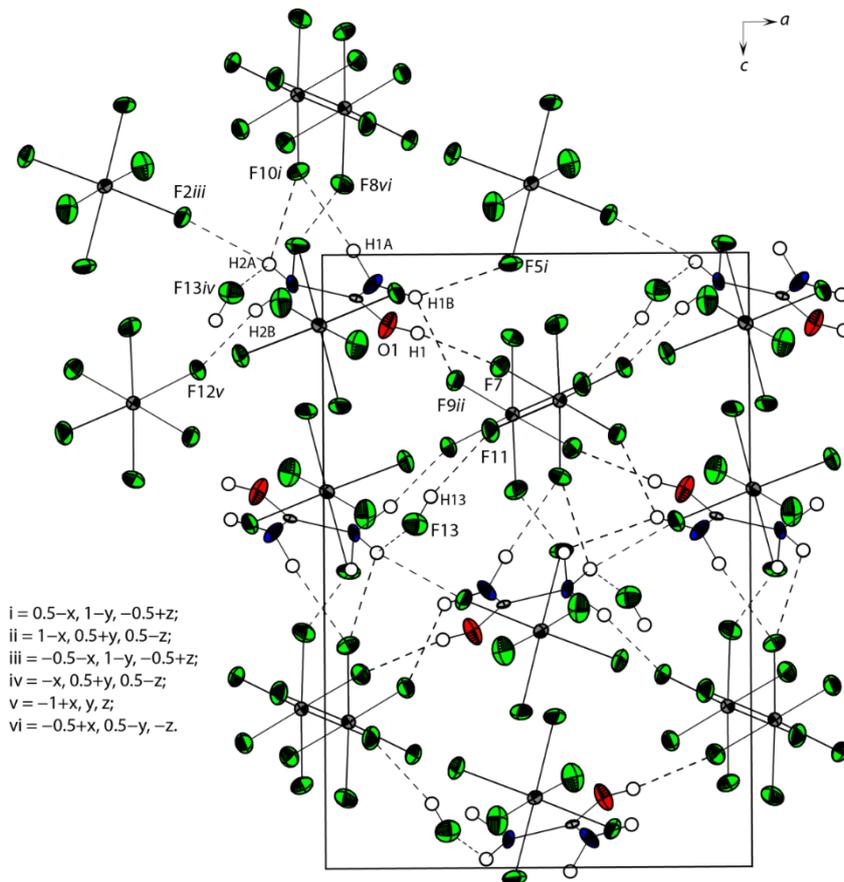


Abbildung 4.10: Blick entlang der *a*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von $[H_2NC(OH)NH_2]^+ 2[SbF_6]^- \cdot HF$; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. [Symmetrietransformationen: $i = 1-x, -y, -z$; $ii = x, 0.5-y, 0.5+z$; $iii = -x, 0.5+y, 0.5-z$; $iv = x, y, -1+z$; $v = x, 1.5-y, -0.5+z$].

Tabelle 4.10: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[H_2NC(OH)NH_2]^+ 2[SbF_6]^- \cdot HF$; [Symmetrietransformationen: $i = 1-x, -y, -z$; $ii = x, 0.5-y, 0.5+z$; $iii = -x, 0.5+y, 0.5-z$; $iv = x, y, -1+z$; $v = x, 1.5-y, -0.5+z$].

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | <(D-H...A) |
|----------------|--------|----------|------------|------------|
| O1-H1...F16 | 0.74 | 1.89 | 2.607 | 164.8 |
| N1-H1A...F18i | 0.80 | 2.03 | 2.809 | 166.1 |
| N1-H1B...F12ii | 1.07 | 1.77 | 2.827 | 169.9 |
| N1-H1C...F2 | 0.87 | 2.07 | 2.804 | 142.0 |
| N2-H2A...F14ii | 0.89 | 2.11 | 2.768 | 130.2 |
| N2-H2A...F7 | 0.89 | 2.29 | 2.837 | 119.7 |
| N2-H2B...F11ii | 0.83 | 2.09 | 2.859 | 153.6 |
| O2-H2...F5ii | 0.82 | 1.81 | 2.585 | 157.4 |
| N3-H3A...F6iii | 0.97 | 1.86 | 2.812 | 168.8 |
| N3-H3B...F23iv | 1.16 | 1.17 | 2.848 | 164.8 |
| N3-H3C...F24v | 0.79 | 1.99 | 2.748 | 161.1 |
| N4-H4A...F9 | 0.72 | 2.27 | 2.889 | 144.5 |
| N4-H4A...F3 | 0.72 | 2.30 | 2.793 | 126.4 |
| N4-H4B...F20iv | 0.80 | 2.15 | 2.819 | 140.9 |

3.4.2.3 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei -196 °C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf 10 °C das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und 0.50 mmol Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$; 60 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf -50 °C erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf -78 °C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei -78 °C entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis -40 °C beständig sind.

Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{OA})\text{NA}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei -196 °C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF , $\text{A} = \text{H}, \text{D}$; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf 10 °C das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und 0.50 mmol Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 60 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf -50 °C erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf -78 °C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei -78 °C entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis -40 °C beständig sind.

Tabelle 4.11: Strukturdaten von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$

| $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- [\text{HF}]$ | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{CH}_7\text{F}_{13}\text{N}_2\text{OSb}_2$ |
| Molare Masse [g/mol] | 553.59 |
| Abmessungen [mm] | 0.2 x 0.07 x 0.05 |
| Kristallsystem | $P212121$ |
| Raumgruppe | orthorhombisch |
| a [Å] | 8.9742(5) |
| b [Å] | 10.1036(5) |
| c [Å] | 12.9746(6) |
| α [°] | 90.0 |
| β [°] | 90.0 |
| γ [°] | 90.0 |
| V [Å ³] | 1176.43(10) |
| Z | 4 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 3.126 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 4.759 |
| $F(000)$, e | 1016 |
| T [K] | 100(2) |
| Indizierungsbereiche h, k, l | $-11 \leq h \leq +12$ $-14 \leq k \leq +14$ $-18 \leq l \leq +16$ |
| gesammelte Reflexe | 8212 |
| unabhängige Reflexe | 3374 |
| R_{int} | 0.0385 |
| Parameter | 118 |
| $R(F)/wR(F^2)$ ^a (alle Daten) | 0.0360/0.0352 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0061/0.0 |
| GoF (F^2) ^c | 0.840 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 0.908/-1.072 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

^{a)} $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; ^{b)} $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum [w(F_o^2)]]^{1/2}}{w}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ^{c)} $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$ (n = Anzahl der Reflexe; p = Gesamtzahl der Parameter)

3.4.3 Fazit

Bei der Umsetzung von Harnstoff in den Supersäuren HF/SbF₅ und AF/AsF₅ (A = H; D) hängt das Reaktionsprodukt vom stöchiometrischen Verhältnis Harnstoff zu Pnikogenpentafluorid ab. Setzt man identische Stoffmengen von Harnstoff und Pnikogenpentafluorid ein, erhält man die hydrolyseempfindlichen Salze von O-protoniertem Harnstoff ($[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$). Erhöht man den Anteil von Pnikogenpentafluorid, bildet sich bei einem Verhältnis von 1 zu 2 das Dikation von N,O-diprotoniertem Harnstoff. Auf diese Weise wurden die Salze $[\text{H}_3\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$ und $[\text{H}_3\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_2]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ erhalten. Alle Verbindungen wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Besonders herauszustellen ist das Dikation, von dem trotz der hohen thermischen Instabilität (-40°C), auch eine röntgenographische Aufklärung der Struktur gelang. Zum Vergleich wurden die freien Kationen $[\text{A}_2\text{NC}(\text{OA})\text{NA}_2]^+$ und $[\text{A}_3\text{NC}(\text{OA})\text{NA}_2]^{2+}$ (A = H; D) quantenchemisch auf PBE1PBE/6-311G(3df,pd)-Niveau berechnet. Hinweise auf das Vorliegen eines triprotonierten Harnstoffs konnten auch bei weiterer Erhöhung des Verhältnisses von Harnstoff zu Pnikogenpentafluorid (bis 1 zu 25) nicht gefunden werden. Die hygroskopischen Salze des O-protonierten Harnstoffs sind bei Raumtemperatur beständig. Die Salze des N,O-diprotonierten Harnstoffs sind stark hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -40°C stabil.

3.4.4 Literatur

- [1] Cohen P. S., Cohen S. M., *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 883–886.
- [2] Liebig J., Wöhler F., *Ann. Phys. Chem.* **1830**, *96*, 369–400.
- [3] Vollhardt K. P. C., Schore N. E., *Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, 4. Auflage **2005**, Weinheim.
- [4] Falbe J., Regitz M., *Römpp Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage **1990**, Stuttgart – New York.
- [5] Keller W. E., *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1003–1004.
- [6] Waldron D., Badger R. M., *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 566–567.
- [7] Pryor A. W., Sanger P. L., *Acta Cryst.* **1970**, *A26*, 543–558.
- [8] Worsham J. E., Levi H. A., Peterson S. W., *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 319–323
- [9] Estiu G., Merz Jr. K. M., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10263–10274.
- [10] Karplus P. A., Pearson M. A., Hausinger R. P., *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 330–337.
- [11] Spinner E., *Spectrochim. Acta* **1959**, *15*, 95–109.
- [12] Janssen M. J., *Spectrochim. Acta* **1961**, *17*, 475–485.
- [13] Harkema S., Feil D., *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 589–591.
- [14] Sundera-Rao R. V. G., Turley J. K., Perpinsky R., *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 435–436.
- [15] Valentine B., Amour T. E. St., Fiat D., *Magn. Reson. Chem.* **1984**, *22*, 697–700.
- [16] Olah A. G., White A. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6087–6091.
- [17] Rasul G., Prakash G.K.S., Olah, G. A., *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2552–2556.
- [18] Olah A. G., Prakash G.K.S., Rasul G., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7895–7899.
- [19] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2. Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [20] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin – New York, **2007**.
- [21] Grdadolnik J., Maréchal Y., *J. Molec. Struc.* **2002**, *615*, 177–189.
- [22] J. Berstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573.

3.5 Protonierter Thioharnstoff

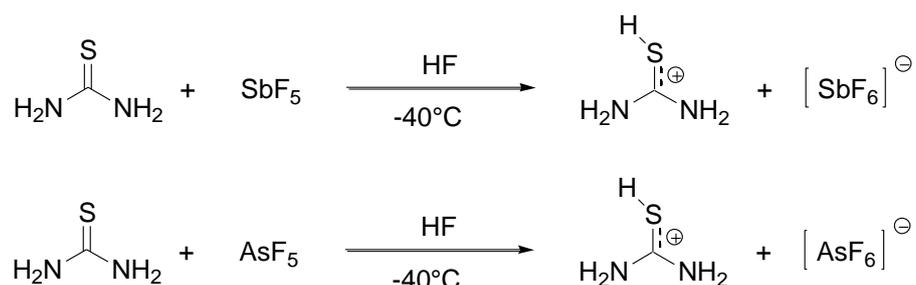


Thioharnstoff ist eines der einfachsten Moleküle mit einer Thiocarbonyl- und Aminogruppe. Schon Mitte des 19ten Jahrhunderts war bekannt, dass Thioharnstoff mit Mineralsäuren, wie z.B. Salpetersäure, Verbindungen in einem Äquivalentverhältnis von 1:1 eingeht.^[1] Etwa ein Jahrhundert später veröffentlichte *Spinner* IR-spektroskopische Messungen an Thioharnstoffsalzen und interpretierte daraus fälschlicherweise, dass eine N-protonierte Spezies des Typs $[\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NH}_3]^+$ als Kation vorliegt.^[2] Darauf folgende NMR-Studien^[3], sowie die 1967 von *Feil* und *Song Loong* veröffentlichte Einkristallröntgenstruktur von Thioharnstoffnitrat^[4], zeigten jedoch eine Protonierung am Schwefel. Die erste Untersuchung von Thioharnstoff in Supersäuren wurde von *Olah* durchgeführt.^[5,6] Die ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -NMR-Spektren von Thioharnstoff in Fluorsulfonsäure, sowie die DFT-Rechnungen deuten ebenfalls auf eine einfache Protonierung am Schwefel hin. Im Gegensatz dazu vertraten *Brichall* und *Gillespie*^[7] die Auffassung, dass bereits in reiner Fluorsulfonsäure eine Mehrfachprotonierung beobachtet werden kann, welche laut *Olah* erst bei Zugabe von Lewisäuren erfolgt und wahrscheinlich ein S,N-diprotoniertes Kation $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+}$ vorliegt. Vor dem Hintergrund, dass es in den Supersäuren HF/MF_5 (M = As, Sb) möglich ist Harnstoff (vgl. Abschnitt 3.4) zum Dikation $[\text{H}_2\text{NC}(\text{OH})\text{NH}_3]^{2+}$ zu protonieren, stellt sich die Frage, wie sich weniger basischer Thioharnstoff verhält.

3.5.1 S-protonierter Thioharnstoff

3.5.1.1 Darstellung

S-protonierter Thioharnstoff bildet sich quantitativ bei der Reaktion in den supersauren Systemen HF/MF₅ (M = As, Sb), wenn die Stoffmengen von MF₅ und Thioharnstoff äquimolar gewählt werden. Die Darstellung der Salze [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ und [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ wird durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben:



Bei den Reaktionen wird Fluorwasserstoff im Überschuss eingesetzt, da es sowohl als Brønstedt-Säure, als auch als Lösungsmittel, dient. Der Überschuss wird nach der Umsetzung entfernt, wobei hydrolyseempfindliche Salze kristallisieren. Sowohl [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ als auch [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻, ist bei Raumtemperatur beständig und zersetzt sich oberhalb von 60°C.

3.5.1.2 Charakterisierung

3.5.1.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 5.1 sind die IR- und Ramanspektren von [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻, [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ und [D₂NC(SD)ND₂]⁺ [AsF₆]⁻ wiedergegeben. In Tabelle 5.1 sind die beobachteten und die für die Kationen [H₂NC(SH)NH₂]⁺ und [D₂NC(SD)ND₂]⁺ quantenchemisch berechneten Frequenzen zusammengefasst. Die SH-Valenzschwingung wird in den Spektren von [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ bei 2590 cm⁻¹ (IR) und 2592 cm⁻¹ (Ra) beobachtet. In den Spektren von [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ tritt die SH-Valenzschwingung bei 2596 cm⁻¹ und 2599 cm⁻¹ auf. Die Banden bzw. Linien haben eine hohe Intensität und werden mit einer theoretischen Frequenz von 2635 cm⁻¹ um ca. 40 cm⁻¹ von der Rechnung überschätzt. Die SH-Valenzschwingung belegt eindeutig die Protonierung von Thioharnstoff am Schwefelatom.

Die NH₂-Steckschwingungen sind im IR-Spektrum von [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ bei 3356 cm⁻¹, 3271 cm⁻¹, 3184 cm⁻¹ und 3127 cm⁻¹ zu sehen. Im Raman-Spektrum wird eine Linie bei 3279 cm⁻¹ beobachtet. [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ zeigt eine intensive Bande zwischen 3100 cm⁻¹ und 3600 cm⁻¹ mit den geringsten Intensität bei 3277 cm⁻¹ und Schultern bei 3181 cm⁻¹ und 3115 cm⁻¹. Im Raman-Spektrum treten NH₂-Steckschwingungen bei 3389 cm⁻¹ und 3274 cm⁻¹ auf. Die quantenchemische Rechnung liefert zwei antisymmetrische NH₂-Valenzschwingungen bei 3606 cm⁻¹ und 3598 cm⁻¹ und zwei symmetrische NH₂-Valenzschwingungen bei 3492 cm⁻¹ und 3480 cm⁻¹. Die quantenchemische Rechnung überschätzt die experimentellen Frequenzen, eine Zuordnung der einzelnen NH₂-Valenzschwingungen ist aber wegen die Bandenbreite und der damit verbundenen Überlagerung nur teilweise möglich. Bei 1659 cm⁻¹ (IR) und 1649 cm⁻¹ (Ra) wird die CN-Streckschwingung von [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ detektiert. In den Schwingungsspektren von [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ tritt die CN-Streckschwingung bei 1628 cm⁻¹ (IR) und 1640 cm⁻¹ (Ra) auf. Die berechnete Frequenz der CN-Streckschwingung bei 1660 cm⁻¹ stimmt sehr gut mit den beobachteten Werten überein. Die CS-Valenzschwingung von [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ wird bei 1445 cm⁻¹ (IR) und 1442 cm⁻¹ (Ra) und von [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ bei 1441 cm⁻¹ (IR) und 1443 cm⁻¹ (Ra) beobachtet. Der quantenchemisch berechnete Wert liegt bei 1422 cm⁻¹ und somit ca. 20 cm⁻¹ unter den beobachteten Frequenzwerten. Die Deformationsschwingungen des [H₂NC(SH)NH₂]⁺-Kations wurden durch Vergleich mit den berechneten Schwingungsmoden zugeordnet. Bei den Banden 698 cm⁻¹ und 570 cm⁻¹ und Linien 702 cm⁻¹, 682 cm⁻¹, 576 cm⁻¹ und 370 cm⁻¹ handelt es sich um charakteristische Schwingungen des AsF₆⁻-Anions. Die Schwingungen des Anions von [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ sind im IR-Spektrum bei 658 cm⁻¹ und im Raman-Spektrum bei 660 cm⁻¹, 574 cm⁻¹ und 281 cm⁻¹ zu sehen.

Die Schwingungsspektren von [D₂NC(SD)ND₂]⁺ [AsF₆]⁻ zeigen die SD-Valenzschwingung bei 1881 cm⁻¹ (IR) und 1883 cm⁻¹ (Ra). Der quantenchemisch berechnete Wert stimmt mit 1892 cm⁻¹ sehr gut überein. Die CN-Streckschwingung wird im IR-Spektrum bei 1600 cm⁻¹ detektiert und bei 1605 cm⁻¹ berechnet. Bei 1418 cm⁻¹ (IR) bzw. 1421 cm⁻¹ (Ra) ist die CS-Valenzschwingung zu beobachten und stimmt wiederum sehr gut mit der quantenchemisch berechneten Frequenz von 1411 cm⁻¹ überein. Der D/H-Isotopenaustausch führte zu auch zu teilweise deutereierten Isotopomeren. In Tabelle 5.1 sind diese Schwingungen in Klammer mit Stern (*) gekennzeichnet.

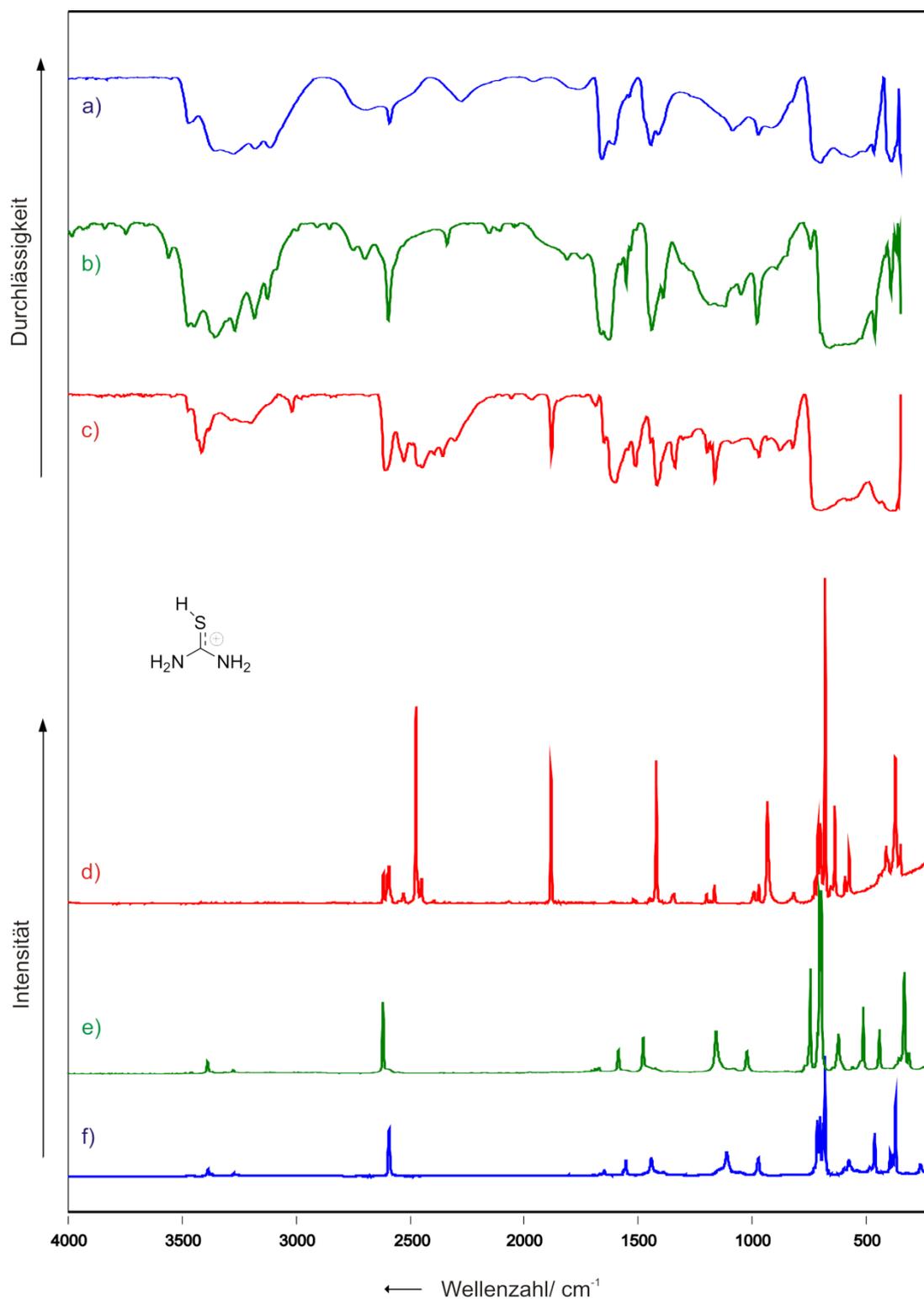


Abbildung 5.1: Tieftemperatur- FT-Schwingungsspektren von $[H_2NC(SH)NH_2]^+ [AsF_6]^-$ (a) und (f); $[H_2NC(SH)NH_2]^+ [SbF_6]^-$ (b) und (e); $[D_2NC(SD)ND_2]^+ [AsF_6]^-$ (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Tabelle 5.1: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für [H₂NC(SH)NH₂]⁺[AsF₆]⁻ (A= H,D) und [H₂NC(SH)NH₂]⁺[SbF₆]⁻

| [H ₂ NC(SH)NH ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [D ₂ NC(SD)ND ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(SH)NH ₂] ⁺ [SbF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(SH)NH ₂] ⁺ | [D ₂ NC(OD)ND ₂] ⁺ | Zuordnung |
|---|------------|---|------------------------------------|---|-----------|--|--|------------------------------------|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | calc (IR/Raman) | |
| 3277 vs, br | 3389 (15) | 2611 s (3416 m)* | | 3356 vs | | 3606 (112/36) | 2673 (75/25) | v _{as} (NA ₂) |
| | 3274 (5) | 2527 w | 2530 (3) | 3271 w | 3279 (5) | 3598 (115/31) | 2667 (50/11) | v _{as} (NA ₂) |
| | | 2449 m | | | | | | |
| 3181 w | | (3201 w)* | 2476 (61) | 3184 m | | 3492 (18/168) | 2529 (78/74) | v _s (NA ₂) |
| 3115 w | | (3020 w)* | | 3127 w | | 3480 (242/15) | 2516 (194/6) | v _{as} (NA ₂) |
| | | | | 2910 w | | | | 2x v(CS) |
| | | | 1883 (41), (2602 (6),2593(12))* | | | | | |
| 2590 s | 2592 (100) | 1881 m | | 2596 s | 2599 (41) | 2635 (17/82) | 1892 (8/41) | v(SA) |
| 2277 m, br | | | | | | | | Kombinations-/Oberton |
| 1659 vs | 1649 (10) | 1600 s | | 1628 w | 1640 (2) | 1660 (387/1) | 1605 (274/0) | v(CN) |
| 1607 w | | 1197 w | 1201 (3) | | | 1634 (87/2) | 1185 (4/1) | δ(NA ₂) |
| | 1557 (17) | 1179 w | 1166 (6) | 1553 w | 1553 (8) | 1538 (0/4) | 1146 (32/2) | δ(NA ₂) |
| | | (1511 m)* | | | | | | |
| 1445 s | 1442 (18) | 1418 vs | 1421 (45) | 1441 s | 1443 (3) | 1422 (143/8) | 1411 (196/10) | v(CS) |
| | | 1339 m | 1343 (3) | | | | | δ(NA ₂)* |
| | | 1163 m | | | | | | δ(NA ₂)* |
| | | | 992 (3) | | | 1085 (1/13) | 906 (1/12) | δ(NA ₂) |
| 1086 w | 1111 (23) | | 934 (32) | 1120 ,br | 1119 (13) | 1039 (5/2) | 809 (1/2) | δ(NA ₂) |
| 973 s | 974 (14) | (970 m)* | 711 (16) (971 (6))* | 977 s | 981 (8) | 943 (20/6) | 712 (7/2) | δ(CSA) |
| | 727 (8) | 822 w, (878 m)* | 817 (3) | 745 w | 720 (1) | 703 (12/9) | 389 (35/1) | δ(NCN) |
| | 714 (30) | | 725 (5) | | 719 (24) | 659 (1/0) | 609 (9/1) | δ(NCN) + δ(NA ₂) |
| | | | 637 (28) | | 699 (11) | 548 (32/0) | 635 (10/8) | δ(NA ₂) |
| | 600 (7) | | 592 (5) | | | 506 (347/0) | 410 (6/0) | δ(NA ₂) |
| 466 w | 463 (39) | | 412 (9) | 462 m | 464 (25) | 466 (8/0) | 380 (138/0) | δ(NA ₂) |
| | 394 (18) | | 349 (7) | 392 m | 392 (10) | 449 (10/1) | 365 (12/0) | δ(NA ₂) |
| | 384 (18) | | | | | 434 (1/3) | 314 (4/1) | δ(NA ₂) |
| | 261 (10) | | | | 260 (4) | 362 (4/1) | 322 (3/1) | δ(SCN) |
| | | | (190 (7))* | | | | | δ(NA ₂)* |
| | | | | | | 182 (14/1) | 132 (7/0) | δ(CSH) |

| | | | | | | |
|-------|----------|-------|-----------|--------|-----------|--|
| 698 s | 702 (48) | 696 m | 701 (19) | 658 vs | 660 (100) | } [MF ₆] ⁻ (M = As,Sb) |
| | 682 (99) | | 680 (100) | | 574 (16) | |
| 570 m | 576 (10) | | 574 (13) | | 281 (40) | |
| | 370 (59) | | 372 (39) | | | |

Berechnungen für [H₂NC(SH)NH₂]⁺ und [D₂NC(SH)ND₂]⁺ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.96, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

3.5.1.2.2 Theoretische Berechnungen

Abbildung 5.2 zeigt die quantenchemisch berechnete Struktur des $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+$ -Kations. Die Optimierung der Geometrie, sowie die Berechnung von Schwingungsmoden (einschließlich ihrer Raman und IR-Aktivität), erfolgen mit der DFT-Methode PBE1PBE sowie dem Basissatz 6-311G(3df,3pd). Der CS-Bindungsabstand wird mit 1.7303\AA berechnet. Die CN-Bindungsabstände sind mit $d(\text{CN1}) = 1.3717\text{\AA}$ und $d(\text{CN2}) = 1.3176\text{\AA}$ annähernd gleich lang.

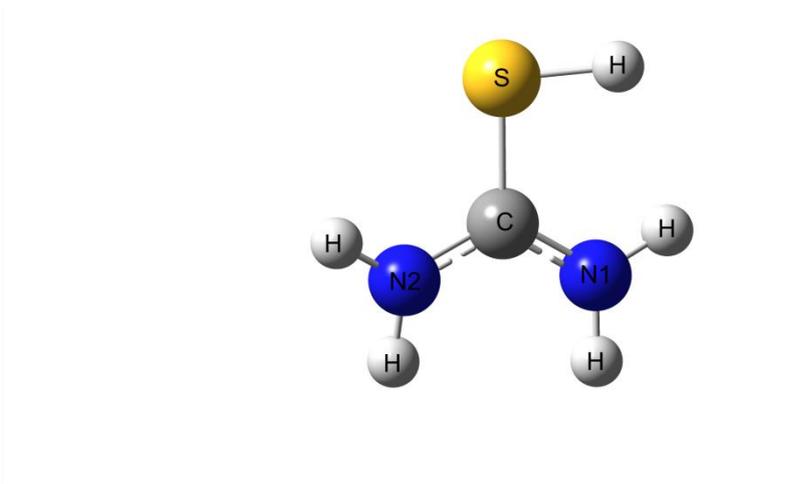


Abbildung 5.2: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+$ (PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)).

3.5.1.2.3. Einkristallröntgenstrukturen

S-protonierter Thioharnstoff wurde als $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 5.5 zeigt Anion und Kation der Verbindung. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung gibt Tabelle 5.5 an.

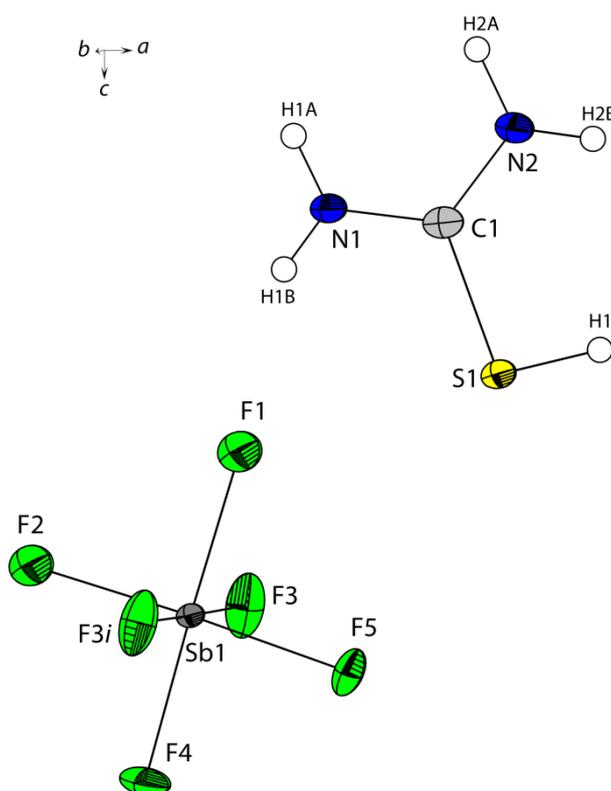


Abbildung 5.5: $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|----------|----------|----------|
| C1-N1 | 1.308(7) | C1-S1 | 1.751(5) |
| C1-N2 | 1.317(7) | S1-H1 | 1.18(7) |
| Winkel [°] | | | |
| C1-S1-H1 | 97(3) | N1-C1-S1 | 116.8(4) |
| N1-C1-N2 | 122.1(5) | N2-C1-S1 | 121.1(4) |

Der CS-Bindungsabstand wird mit 1.751(5)Å bestimmt, was zwischen einer formalen Einfachbindung mit 1.61Å und einer Doppelbindung mit 1.81Å liegt. Die CN-Bindungen haben die Abstände $d(\text{CN1}) = 1.317(7)\text{Å}$ und $d(\text{CN2}) = 1.308(7)\text{Å}$ und befinden sich damit auch im Bereich zwischen formalen CN-Doppel- (1.22Å) und CN-Einfachbindungen (1.47Å). Die SbF-Abstände liegen im normalen Bereich für SbF_6^- -Anionen.

Die quantenchemisch berechneten Bindungslängen und Bindungswinkel zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Geometrieparametern. Vergleicht man den CS-Abstand mit dem Edukt, fällt auf, dass durch die Protonierung der CS-Abstand von 1.708(9)Å auf 1.751(5)Å vergrößert wird. Im Thioharnstoff haben symmetriebedingt beide CN-Bindungen mit 1.323(5)Å eine identische Länge, die in Folge der Protonierung auf $d(\text{CN1}) = 1.317(7)\text{Å}$ und $d(\text{CN2}) = 1.308(7)\text{Å}$ nur geringfügig verkürzt werden. Tabelle 5.4 fasst die Geometrieparameter von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$, der quantenchemischen Berechnung und von Thioharnstoff zusammen.

Tabelle 5.4: Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / Å und Winkel (α) / °

| | $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ | $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+$ | $\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2$ |
|-------------------------|--|---|---|
| | exp. | PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) | exp. ^[10] |
| d(S-H) | 1.18(7) | 1.3434 | / |
| d(N1-H) | 0.82(7) / 0.94(5) | 1.0058 / 1.0088 | 1.004(7) / 1.003(8) |
| d(N2-H) | 0.87(7) / 0.86(6) | 1.0074 / 1.0083 | 1.004(7) / 1.003(8) |
| d(C-S) | 1.751(5) | 1.7303 | 1.708(9) |
| d(C-N1) | 1.317(7) | 1.3171 | 1.323(5) |
| d(C-N2) | 1.308(7) | 1.3176 | 1.323(5) |
| $\alpha(\text{C-S-H})$ | 97(3) | 95.8451 | / |
| $\alpha(\text{C-N1-H})$ | 123(5) / 115(3) | 121.3513 / 121.550766 | 119.5(4) / 120.9(4) |
| $\alpha(\text{H-N1-H})$ | 122(6) | 117.0337 | 119.5(5) |
| $\alpha(\text{C-N2-H})$ | 119(5) / 121(4) | 120.8005 / 121.9715 | 119.5(4) / 120.9(4) |
| $\alpha(\text{H-N2-H})$ | 120(6) | 117.2278 | 119.5(5) |
| $\alpha(\text{S-C-N1})$ | 121.1(4) | 122.4327 | 121.1(2) |
| $\alpha(\text{S-C-N2})$ | 116.8(4) | 116.5185 | 121.1(2) |
| $\alpha(\text{N-C-N})$ | 122.1(5) | 121.0349 | 117.8(2) |

Im Kristall von $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ werden die Ionen durch ein drei-dimensionales Netzwerk von $\text{N-H}\cdots\text{F}$ und $\text{S-H}\cdots\text{F}$ Wasserstoffbrücken zusammengehalten. In Abbildung 5.5 ist ein größerer Ausschnitt aus der Kristallpackung dargestellt, in dem Wasserstoffbrückenbindungen als gestrichelte Linien eingezeichnet sind.

Es bilden sich mehrere Ketten entlang der b -Achse. Eine Kette^[11] $[C_2^2(8)]$ wird durch die Wasserstoffbrücken $\text{N1-H1B}\cdots\text{F3}$ und $\text{N2-H2B}\cdots\text{F3}$ [$\text{N}\cdots\text{F} = 2.983(5) \text{ \AA}, 3.062(5) \text{ \AA}$] gebildet. Eine weitere $C_2^2(8)$ -Kette wird durch die Wasserstoffbrücken $\text{N1-H1B}\cdots\text{F3}$ und $\text{S1-H1}\cdots\text{F3}$ [$\text{N}\cdots\text{F} = 2.983(5) \text{ \AA}, 3.391(3) \text{ \AA}$] gebildet. Ebenfalls entlang der b -Achse bildet sich eine Kette $[C_2^1(6)]$ durch die Wasserstoffbrücken $\text{N1-H1A}\cdots\text{F4}$ und $\text{S1-H1}\cdots\text{F4}$ [$\text{N}\cdots\text{F} = 3.019(6) \text{ \AA}, 3.304(4) \text{ \AA}$]. Entlang der c -Achse wird eine zick-zack förmige Kette („Kette aus Ringen“) $C_2^2(8)[R_2^2(8)]$ durch die Wasserstoffbrücken $\text{N2-H2A}\cdots\text{F5}$, $\text{N1-H1A}\cdots\text{F4}$ und $\text{N2-H2B}\cdots\text{F3}$ [$\text{N}\cdots\text{F} = 3.124(6) \text{ \AA}, 3.019(6) \text{ \AA}$ und $3.062(5) \text{ \AA}$] gebildet.

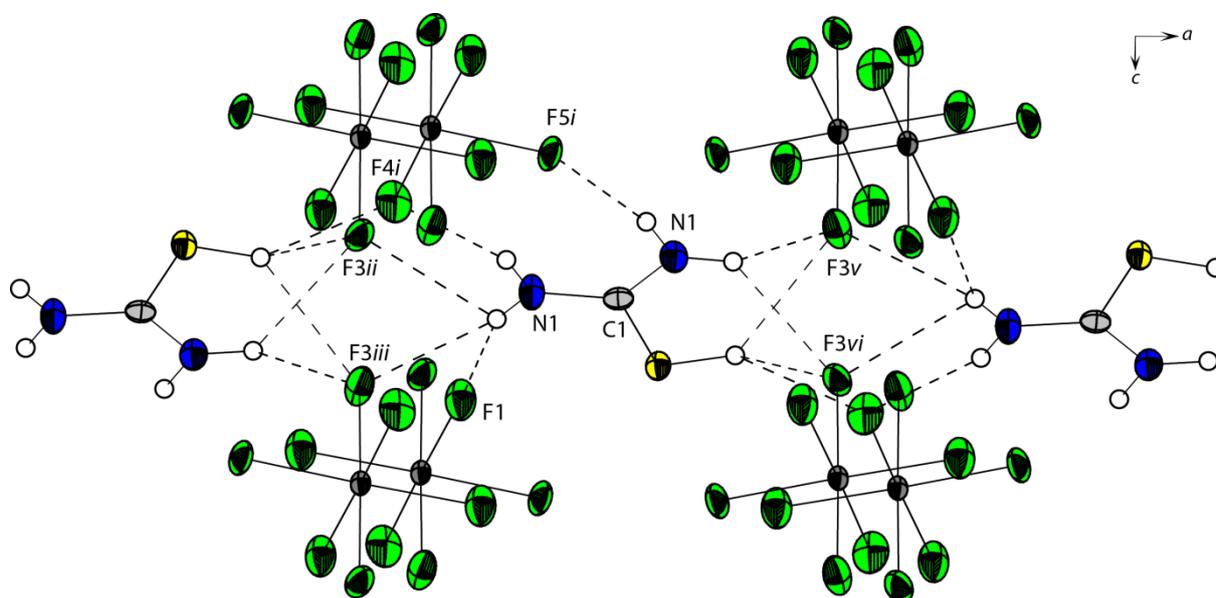


Abbildung 5.5: Blick entlang der b -Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet [Symmetrietransformationen: $i = x, y, -1+z$; $ii = -x, -y, 1-z$; $iii = -x, 0.5+y, 1-z$; $iv = 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z$; $v = 0.5-x, 0.5+y, -0.5+z$; $vi = 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z$].

Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ [Symmetrietransformationen: $i = x, y, -1+z$; $ii = -x, -y, 1-z$; $iii = -x, 0.5+y, 1-z$; $iv = 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z$; $v = 0.5-x, 0.5+y, -0.5+z$; $vi = 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z$].

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | $\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$ |
|----------------|--------|----------|------------|------------------------------------|
| N1-H1A...F4i | 0.87 | 2.21(6) | 3.019(6) | 156.0 |
| N1-H1B...F1 | 0.84 | 2.05(7) | 2.841(6) | 157.0 |
| N1-H1B...F3ii | 0.84 | 2.52(6) | 2.983(5) | 116.0 |
| N1-H1B...F3iii | 0.84 | 2.52(6) | 2.983(5) | 116.0 |
| S1-H1...F4vi | 1.18 | 2.41(7) | 3.304(4) | 131.0 |
| S1-H1...F3v | 1.18 | 2.44(5) | 3.391(3) | 136.0 |
| S1-H1...F3vi | 1.18 | 2.44(5) | 3.391(3) | 136.0 |
| N2-H2A...F5i | 0.94 | 2.20(8) | 3.124(6) | 165.0 |
| N2-H2B...F3v | 0.90 | 2.36(6) | 3.062(5) | 135.0 |
| N2-H2B...F3vi | 0.90 | 2.36(6) | 3.062(5) | 135.0 |

3.5.1.3 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$; 76 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche, Kristalle in quantitativer Ausbeute.

Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{SA})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF , $\text{A} = \text{H}, \text{D}$; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 76 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche, Kristalle in quantitativer Ausbeute.

Tabelle 5.5: Strukturdaten von $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

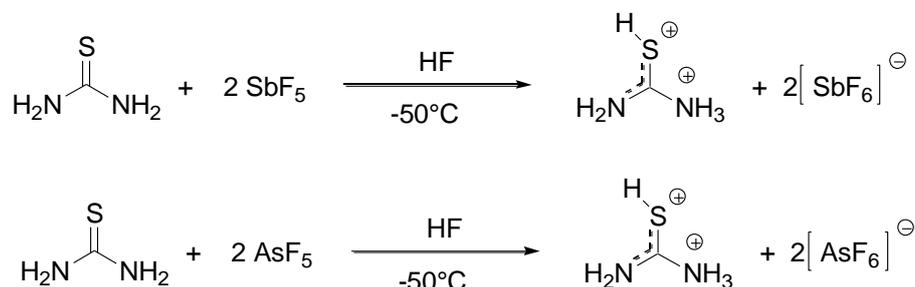
| $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ | |
|--|--|
| Summenformel | $\text{CH}_5\text{F}_6\text{N}_2\text{SSb}$ |
| Molare Masse [g/mol] | 312.88 |
| Abmessungen [mm] | 0.15 x 0.09 x 0.06 |
| Kristallsystem | <i>Pnma</i> |
| Raumgruppe | orthorhombisch |
| <i>a</i> [Å] | 14.267(2) |
| <i>b</i> [Å] | 6.6098(10) |
| <i>c</i> [Å] | 8.4122(12) |
| α [°] | 90.0 |
| β [°] | 90.0 |
| γ [°] | 90.0 |
| <i>V</i> [Å ³] | 793.3(2) |
| <i>Z</i> | 4 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 2.620 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 3.789 |
| <i>F</i> (000), e | 584 |
| <i>T</i> [K] | 100(2) |
| Indizierungsbereiche <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> | $-11 \leq h \leq +17$ $-8 \leq k \leq +7$ $-9 \leq l \leq +10$ |
| gesammelte Reflexe | 3663 |
| unabhängige Reflexe | 835 |
| R_{int} | 0.0343 |
| Parameter | 75 |
| $R(F)/wR(F^2)$ ^a (alle Daten) | 0.0265/0.0587 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0178/4.2905 |
| GoF (F^2) ^c | 1.178 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 1.609/-1.385 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

^{a)} $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; ^{b)} $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum [w(F_o^2)]]^{1/2}}{w}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ^{c)} $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$ (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter).

3.5.2 N,S-diprotonierter Thioharnstoff

3.5.2.1 Darstellung

Thioharnstoff wird in den supersauren Systemen HF/MF₅ (M = As, Sb) zu N,S-diprotoniertem Thioharnstoff [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ protoniert, wenn das stöchiometrische Verhältnis von Thioharnstoff zu Pnikogenpentafluorid einem Stoffmengenverhältnis von 1 zu 2 entspricht. Die Salze [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[AsF₆]⁻ und [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[SbF₆]⁻ entstehen nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im Überschuss eingesetzt. Die hydrolyseempfindlichen Salze bleiben nach Entfernen von überschüssigem Fluorwasserstoff zurück. Die Salze der N,S-diprotonierten Spezies [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[AsF₆]⁻ und [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[SbF₆]⁻ sind nur bei Temperaturen unterhalb von -45 °C stabil.

2.5.2.2 Charakterisierung

3.5.2.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Abbildung 5.6 zeigt die IR- und Raman-Spektren von [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[AsF₆]⁻, [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[SbF₆]⁻ und [D₂NC(SD)ND₃]²⁺ 2[AsF₆]⁻. Die beobachteten Schwingungen und quantenchemisch berechneten Frequenzen (einschließlich ihrer Aktivitäten) für die Kationen [H₃NC(SH)NH₂]²⁺ und [D₃NC(SD)ND₂]²⁺ werden in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Im IR-Spektrum von [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[SbF₆]⁻ sind die NH-Valenzschwingungen im Bereich zwischen 3000 cm⁻¹ und 3500 cm⁻¹ zu sehen. Die intensiven und breiten Banden werden bei 3362 cm⁻¹ und 3159 cm⁻¹ beobachtet.

In den Schwingungsspektren von $[\text{D}_2\text{NC}(\text{SD})\text{ND}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ liegen die Banden der NH-Valenzschwingungen bei 3474 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} , 3357 cm^{-1} , 3272 cm^{-1} und 3127 cm^{-1} . Bei 3474 cm^{-1} handelt es sich um die antisymmetrische und bei 3450 cm^{-1} um die symmetrische Valenzschwingung der NH_2 -Gruppe. Bei den beiden Schwingungen bei 3357 cm^{-1} und 3272 cm^{-1} handelt es sich um die antisymmetrischen NH_3 -Valenzschwingungen, die auch im Raman-Spektrum bei 3378 cm^{-1} und 3183 cm^{-1} auftreten. Die symmetrische NH_3 -Valenzschwingung zeigt die Bande bei 3127 cm^{-1} .

Die SH-Streckschwingung wird sowohl in den Raman-, als auch in den IR-Spektren, detektiert. In den Spektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ tritt eine Linie bei 2595 cm^{-1} und eine ca. 300 cm^{-1} breite Bande bei 2590 cm^{-1} auf. Die Bande der SH-Valenzschwingung zeigt eine Aufspaltung, die vermutlich durch Packungseffekte im Festkörper zu Stande kommt. Deutlicher wird die Aufspaltung in den Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$. Die Banden bei 2598 cm^{-1} , 2558 cm^{-1} und 2521 cm^{-1} , sowie die Linien bei 2598 cm^{-1} , 2560 cm^{-1} und 2526 cm^{-1} zeigen die SH-Valenzschwingung. Die CN-Valenzschwingungen von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ werden bei 1647 cm^{-1} (IR) und 1651 cm^{-1} (Ra), sowie bei 1324 cm^{-1} (IR) beobachtet. $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$ zeigt für die CN-Valenzschwingung eine aufgespaltene IR-Bande bei 1662 cm^{-1} , bzw. bei 1649 cm^{-1} . Die zweite CN-Valenzschwingung tritt bei 1316 cm^{-1} (IR) und 1328 cm^{-1} (Ra) auf. Die CN-Streckschwingungen werden mit 1671 cm^{-1} und 1276 cm^{-1} berechnet. Damit liegen die theoretischen Werte einmal über und einmal unter den beobachteten Frequenzen. Die CS-Valenzschwingung wird nur in den Raman-Spektren beobachtet und tritt bei 712 cm^{-1} (AsF_6^-), bzw. 718 cm^{-1} (SbF_6^-) auf. Die theoretisch berechnete Schwingung bei 695 cm^{-1} unterschätzt die experimentellen Werte um ca. 20 cm^{-1} . Auffällig sind in den Raman-Spektren im Bereich zwischen 1700 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} die Linien der Deformationsschwingungen von NH_2 - und NH_3 -Gruppe. Die Linien zeigen eine breite Form und überlagern im genannten Bereich. Das ist ein Unterschied zu den Raman-Spektren des S-protonierten Thioharnstoffs $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (vgl. Abbildung 5.1), in denen schmale getrennte Linien zu sehen sind. Ein weiterer Unterschied von S-protoniertem und N,S-diprotoniertem Thioharnstoff ist die Intensität der $\nu(\text{SH})$ -Linie in den Ramanspektren. Im S-protonierten Thioharnstoff besitzt die $\nu(\text{SH})$ -Linie die höchste Intensität aller Schwingungen des Kations, wohingegen die $\nu(\text{SH})$ -Linie in den Spektren von N,S-diprotoniertem Thioharnstoff weniger intensiv auftritt.

Die Schwingungen der AsF_6^- -Anionen werden bei 700 cm^{-1} (IR), 702 cm^{-1} (Ra), 680 cm^{-1} (Ra), 571 cm^{-1} (Ra) und 370 cm^{-1} (Ra) beobachtet. Die Schwingungen bei 660 cm^{-1} (IR), 658 cm^{-1} (Ra) und 570 cm^{-1} (Ra) zeigen Schwingungen der SbF_6^- -Anionen.

Die Schwingungsspektren von $[\text{D}_2\text{NC}(\text{SD})\text{ND}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$ zeigen die fünf erwarteten ND-Valenzschwingungen. Die antisymmetrische ND-Valenzschwingung der ND_2 -Gruppe tritt bei 2564 cm^{-1} (Ra) und die symmetrische ND-Valenzschwingung bei 2527 cm^{-1} auf. Die ND_3 -Gruppe zeigt zwei antisymmetrische Streckschwingungen bei 2476 cm^{-1} (Ra) und 2397 cm^{-1} (Ra) und eine symmetrische Streckschwingungen bei 2202 cm^{-1} (Ra). Die theoretischen Werte überschätzen die experimentellen Frequenzen nur geringfügig. Die SD-Valenzschwingung ist, wie auch die SH-Valenzschwingung, aufgespalten. Das Raman-Spektrum zeigt für die $\nu(\text{SD})$ -Schwingung zwei etwa gleich intensive Linien bei 1884 cm^{-1} und 1863 cm^{-1} . Im IR-Spektrum wird die Bande bei 1882 cm^{-1} beobachtet. Die experimentellen Frequenzen liegen über dem quantenchemisch berechneten Wert bei 1834 cm^{-1} und der Abschätzung durch die Teller-Redlich-Regel^[9] bei 1837 cm^{-1} .

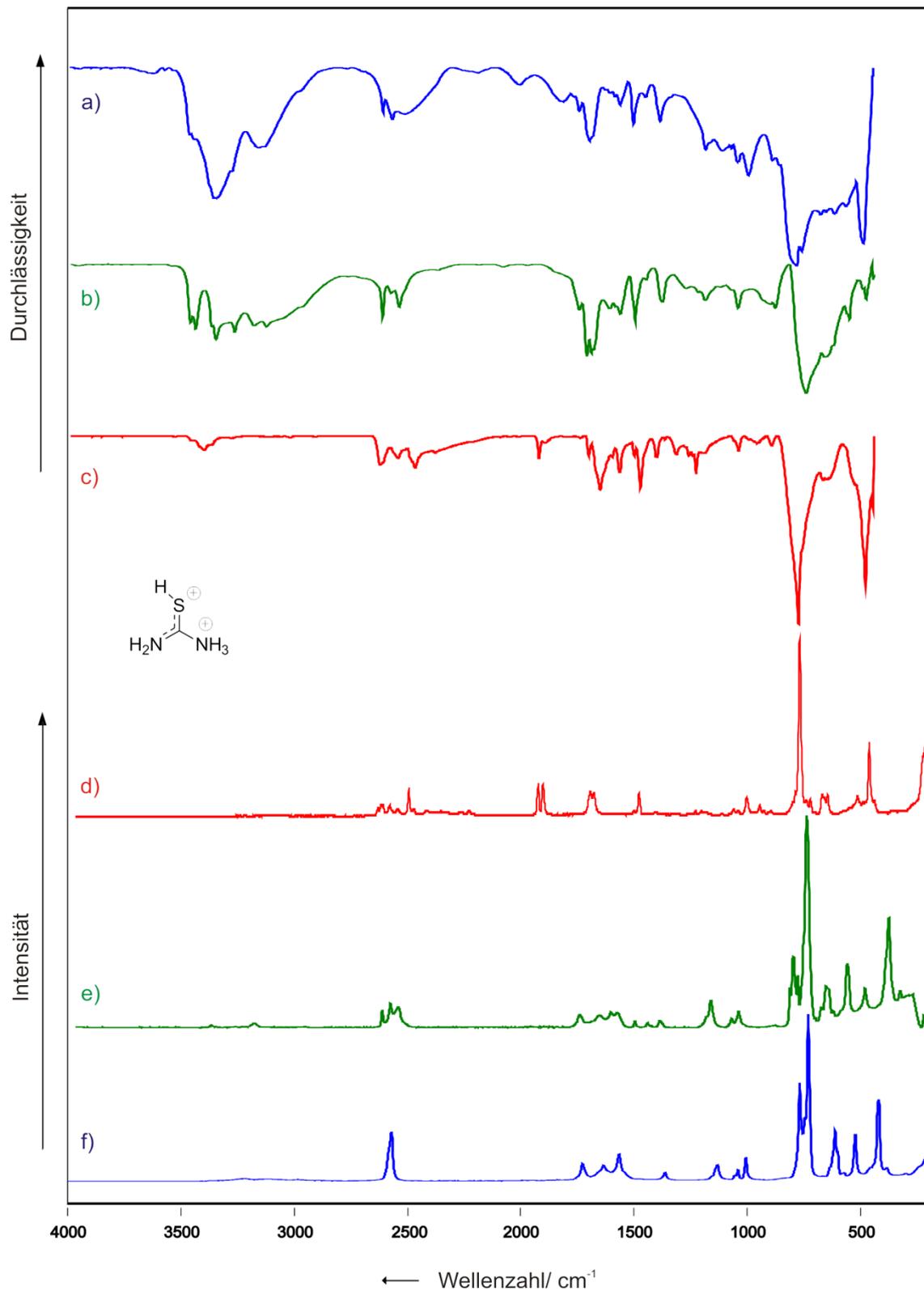


Abbildung 5.6: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $[H_2NC(SH)NH_3]^{2+} 2[AsF_6]^-$ (a) und (f); $[H_2NC(SH)NH_3]^{2+} 2[SbF_6]^-$ (b) und (e); $[D_2NC(SD)ND_3]^{2+} 2[AsF_6]^-$ (c) und (d); (a), (b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Tabelle 5.6: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[AsF₆]⁻ (A= H,D) und [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[SbF₆]⁻

| [H ₂ NC(SH)NH ₃] ²⁺ 2[AsF ₆] ⁻ | | [D ₂ NC(SD)ND ₃] ²⁺ 2[AsF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(SH)NH ₃] ²⁺ 2[SbF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(SH)NH ₃] ²⁺ | [D ₂ NC(OD)ND ₃] ²⁺ | Zuordnung |
|---|-----------|---|--------------|---|-----------|---|---|---|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | calc (IR/Raman) | |
| | | | 2564 (4) | 3474 w | | 3468 (197/34) | 2571 (108/17) | v _{as} (NA ₂) |
| | | 2526 w (3412 w) | 2527 (3) | 3450 m | | 3375 (399/88) | 2447 (277/36) | v _s (NA ₂) |
| 3362 s,br | | | 2476 (16) | 3357 m | 3378 (1) | 3288 (159/16) | 2424 (77/9) | v _{as} (NA ₃) |
| | | 2448 w | 2397 (2) | 3272 w | 3183 (2) | 3271 (220/25) | 2411 (107/13) | v _{as} (NA ₃) |
| 3159 w | | | 2202 (2) | 3127 w | | 3215 (202/82) | 2305 (113/40) | v _s (NA ₃) |
| 2590 w | 2595 (32) | 1882 w | 1884 (19) | 2596 m | 2598 (6) | 2552 (88/85) | 1834 (42/42) | v(SA) |
| 2548 m | | | 1863 (16) | 2558 w | 2560 (12) | | | v(SA) |
| | | (2608 w) | (2603 (5))* | 2521 w | 2526 (4) | | | v(SA) |
| 1768 w | | | | | | | | δ(NA ₂) ^[8] |
| 1693 w | | | | 1697 w | 1696 (5) | | | δ(NA ₂) ^[8] |
| 1647 m | 1651 (5) | 1654 w | 1648 (13) | 1662 s, 1649 s | | 1671 (251/4) | 1598 (237/14) | v(CN)+δ(NA ₂) |
| | | (1602 m)* | (1630 (2))* | 1644 w | 1604 (2) | 1575 (56/3) | 1131 (22/1) | δ(NA ₃) |
| | 1559 (12) | 1198 w | | 1555 w | 1553 (7) | 1573 (99/4) | 1176 (3/1) | δ(NA ₃)+δ(NA ₂) |
| 1507 w | | (1513 w)* | 1139 (2) | 1510 w | 1524 (2) | 1546 (74/14) | 1116 (37/2) | δ(NA ₃)+δ(NA ₂) |
| | | 1164 w | 1166 (3) | | | | | |
| 1445 w | 1446 (15) | (1418 m)* | (1425 (12))* | 1442 m | 1443 (3) | 1504 (174/3) | 1121 (37/2) | δ(NA ₃) |
| 1324 w | | | | 1316 w | 1328 (4) | 1276 (58/5) | 1218 (115/2) | v(CN)+δ(NA ₃) |
| 1116 w | 1129 (20) | | 934 (10) | 1122 w | 1096 (13) | 1073 (13/0) | 873 (1/0) | δ(NA ₃) |
| | | 884 w | 872 (5) | | 1002 (3) | 1042 (1/3) | 829 (0/4) | δ(NA ₃) |
| 920 w | | | | | | 945 (5/3) | 773 (3/2) | δ(NA ₂) |
| 973 w | 969 (14) | 970 w | 972 (2) | 971 m | 970 (8) | 913 (25/4) | 693 (10/3) | δ(CSA) |
| | | 819 w | 822 (2) | | 735 (4) | 733 (179/0) | 581 (66/0) | δ(NA ₂) |
| | 712 (29) | | 660 (2) | | 718 (23) | 695 (7/16) | 627 (6/14) | v(CS) |
| | 689 (23) | | (643 (5))* | | 699 (11) | 571 (6/0) | 403 (1/1) | δ(NA ₂) |
| | 598 (2) | (584 w)* | (588 (7))* | | | 526 (17/1) | 475 (31/0) | δ(NCN) |
| | 474 (34) | | | 463 w | 473 (24) | 432 (4/4) | 372 (2/3) | δ(NCN) |
| 395 m | 391 (14) | 389 s | | 386 w | 391 (10) | 358 (34/1) | 258 (15/0) | δ(CSA) |
| | | | | | 283 (51) | 350 (20/1) | 314 (14/1) | δ(NCS) |
| | 257 (8) | | | | 231 (7) | 75 (1/0) | 54 (0/0) | δ(NA ₃) |

| | | | | | | |
|------------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|---|
| 700 vs, br | 702 (38) | 697 vs | 690 (100) | 660 vs | 658 (100) | } [MF ₆] ⁻ (M = As, Sb) |
| | 680 (100) | | 563 (11) | | 570 (16) | |
| | 571 (12) | | 372 (40) | | | |
| | 370 (16) | | | | | |

Berechnungen für [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ und [D₂NC(SH)ND₃]²⁺ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.96, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

3.5.2.2.2 Theoretische Berechnungen

Die quantenchemisch berechnete Struktur des Dikations von S,N-diprotonierten Thioharnstoff ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Strukturoptimierung und die Berechnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte mit der DFT-Methode PBE1PBE und dem Basissatz 6-311G(3df,3pd). Die Schwingungsfrequenzen und ihre Raman-, bzw. IR-Aktivität wurde in harmonischer Näherung berechnet.

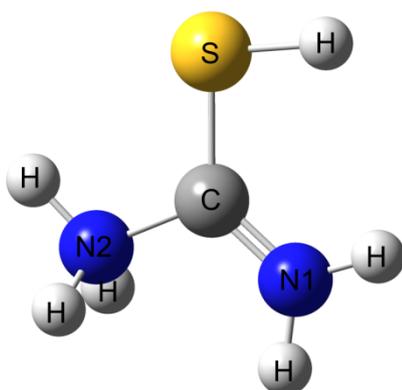


Abbildung 5.7: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{H}_2\text{N}(\text{CSH})\text{NH}_3]^{2+}$ (PBE1PBE/6-311G(3df,3dp)).

Der CS-Abstand wird mit 1.6827\AA berechnet. Die CN2-Bindung zur NH_3 -Gruppe ist erwartungsgemäß mit 1.4792\AA länger als die CN1-Bindung zur NH_2 -Gruppe mit 1.2932\AA . Der CS-Abstand und der CN1-Abstand liegt damit im normalen Bereich zwischen formalen Einfach- und Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Schwefel, bzw. Kohlenstoff und Stickstoff. Die CN2-Bindungslänge entspricht einer formalen Einfachbindung zwischen den Atomen.^[10]

3.5.2.2.3 Einkristallröntgenstruktur

Die Verbindung $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ kristallisiert aus wasserfreiem Fluorwasserstoff in der monoklinen Raumgruppe $P21/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 5.8 zeigt die dazugehörige Struktur. Das SbF_6^- -Anion mit dem zentralen Antimonatom Sb1 liegt fehlgeordnet vor. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung gibt Tabelle 5.10 an.

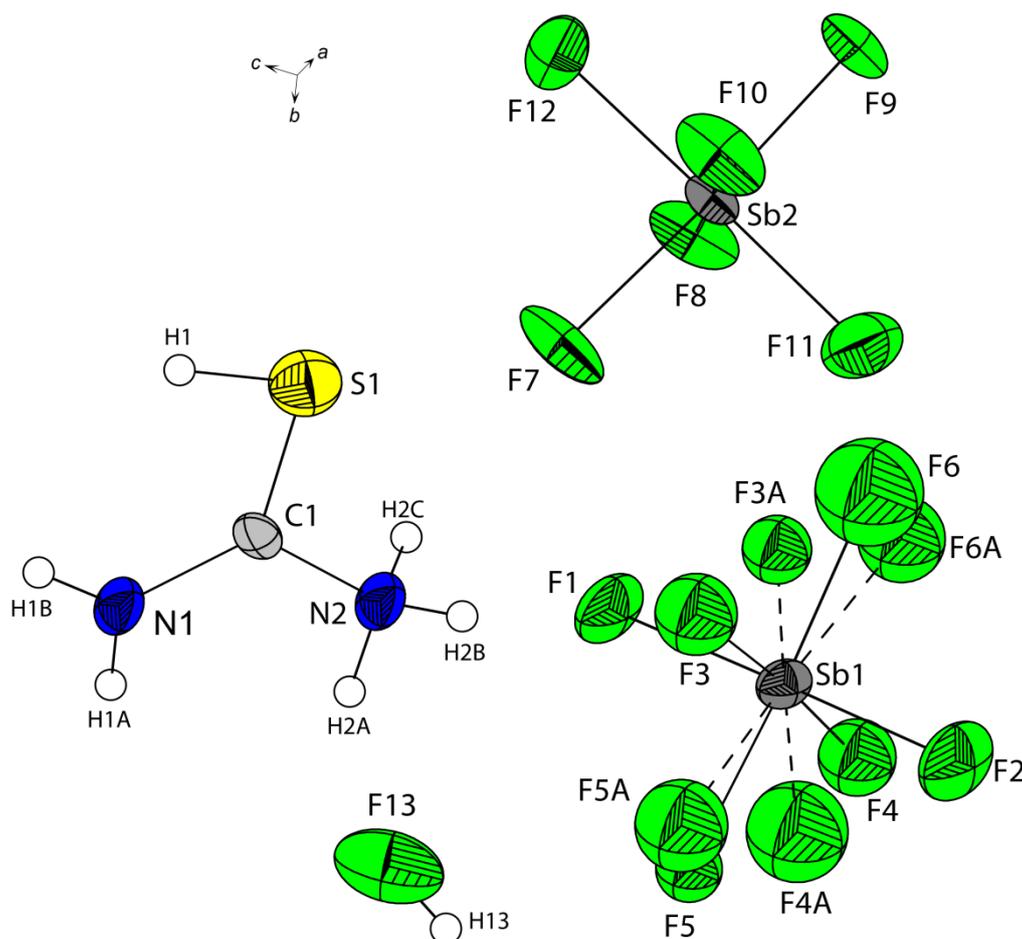


Abbildung 5.8: $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 5.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|----------|----------|----------|
| S1-C1 | 1.695(2) | C1-N1 | 1.375(1) |
| S1-H1 | 1.20(8) | C1-N2 | 1.441(1) |
| Winkel [°] | | | |
| S1-C1-N1 | 129.9(1) | N1-C1-N2 | 114.8(1) |
| S1-C1-N2 | 115.4(1) | C1-S1-H1 | 94.0(1) |

Der CS-Bindungsabstand wird mit $1.695(2)\text{\AA}$ bestimmt und liegt im Bereich zwischen einer formalen CS-Einfach- und CS-Doppelbindung.^[10] Der theoretisch berechnete Abstand mit 1.6827\AA ist geringfügig kleiner als der experimentelle Wert. Die CN1-Bindung zur NH_2 -Gruppe besitzt eine Länge von $1.375(1)\text{\AA}$. Die CN2-Bindung zur NH_3 -Gruppe ist $1.441(1)\text{\AA}$ lang. Die CN1-Bindung nimmt damit eine Länge zwischen einer Einfach- und Doppelbindung an, wohingegen die CN2-Bindung mehr einer formalen Einfachbindung mit 1.47\AA entspricht. Die quantenchemische Rechnung ergibt mit $d(\text{CN1}) = 1.2932\text{\AA}$ für die CN1-Bindung einen zu kleinen Abstand und mit $d(\text{CN2}) = 1.4792\text{\AA}$ einen zu großen Abstand.

Vergleicht man die Geometrieparameter von Thioharnstoff, S-protoniertem Thioharnstoff, sowie N,S-diprotoniertem Thioharnstoff fallen insbesondere die Änderungen der Bindungsabstände von Kohlenstoff-Schwefel und Kohlenstoff-Stickstoff auf. Der größte CS-Abstand mit $1.751(5)\text{\AA}$ wird in S-protoniertem Thioharnstoff beobachtet. Im N,S-diprotonierten Thioharnstoff ist der CS-Abstand mit $1.695(2)\text{\AA}$ geringfügig kürzer als im Edukt mit $1.708(9)\text{\AA}$. Die CN-Bindungslängen zeigen einen gegenläufigen Trend mit dem Grad der Protonierung. Im Thioharnstoff sind beide CN-Bindungen mit $1.323(5)\text{\AA}$ gleich lang. Die CN-Bindungslängen im S-protoniertem Thioharnstoff sind mit $d(\text{CN1}) = 1.317(7)\text{\AA}$ und $d(\text{CN2}) = 1.308(7)$ geringfügig kürzer. Im S,N-diprotonierten Thioharnstoff zeigen $d(\text{CN1}) = 1.375(1)\text{\AA}$ und $d(\text{CN2}) = 1.441(1)\text{\AA}$ das größte Wertepaar der Reihe. In Tabelle 5.7 werden die Geometrieparameter zusammengefasst. Abbildung 5.9 vergleicht die Bindungslängen von Thioharnstoff, S-protoniertem Thioharnstoff und N,S-diprotoniertem Thioharnstoff.

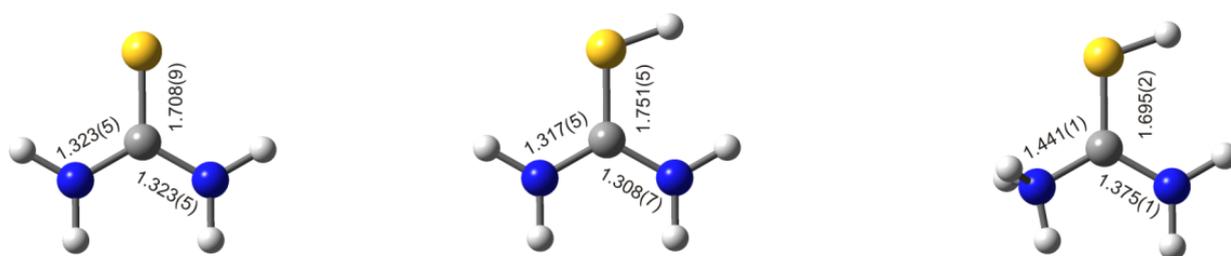


Abbildung 4.8: Vergleich der CS- und CN-Bindungslängen (\AA) von Thioharnstoff (links), S-protoniertem Thioharnstoff (Mitte), N,S-diprotoniertem Thioharnstoff (rechts).

Tabelle 5.7: Vergleich der Geometrieparameter: Abstände (d) / Å und Winkel (a) / °.

| | [H ₂ N(CSH)NH ₃] ²⁺ 2[SbF ₆] ⁻ exp. | [H ₂ N(CSH)NH ₃] ²⁺ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) | [H ₂ N(CSH)NH ₂] ⁺ [SbF ₆] ⁻ exp. | H ₂ N(CSH)NH ₂ exp. ^[10] |
|------------|--|---|--|--|
| d(S-H) | 1.20(8) | 1.3551 | 1.18(7) | / |
| d(N1-H) | 0.93(3) / 0.94(5) | 1.0182 / 1.0184 | 0.82(7) / 0.94(5) | 1.004(7) / 1.003(8) |
| d(N2-H) | 0.95(4) / 0.95(7) / 0.95(4) | 1.0310 / 1.0333/ 1.0333 | 0.87(7) / 0.86(6) | 1.004(7) / 1.003(8) |
| d(C-S) | 1.695(2) | 1.6827 | 1.751(5) | 1.708(9) |
| d(C-N1) | 1.375(1) | 1.2932 | 1.317(7) | 1.323(5) |
| d(C-N2) | 1.441(1) | 1.4792 | 1.308(7) | 1.323(5) |
| a(C-S-H) | 94.0(1) | 96.7518 | 97(3) | / |
| a(C-N1-H) | 106(2) / 116(4) | 121.4290 / 123.7867 | 123(5) / 115(3) | 119.5(4) / 120.9(4) |
| a(H-N1-H) | 124(4) | 114.7843 | 122(6) | 119.5(5) |
| a(C-N2-H) | 105(3) / 111(5) / 129(5) | 112.0300/ 111.5073 / 111.5091 | 119(5) / 121(4) | 119.5(4) / 120.9(4) |
| a(H-N2-H) | 97(6) / 114(6) / 97(8) | 106.7186/ 106.7179 / 108.0828 | 120(6) | 119.5(5) |
| a(S-C-N1) | 129.9(1) | 130.9315 | 121.1(4) | 121.1(2) |
| a(S-C-N2) | 115.4(1) | 113.6741 | 116.8(4) | 121.1(2) |
| a(N1-C-N2) | 114.8(1) | 115.3944 | 122.1(5) | 117.8(2) |

Bezeichnung der Stickstoffatome: N1: NH₂-Gruppe; N2: NH₃-Gruppe.

Im Kristall von [H₂NC(SH)NH₃]²⁺ 2[SbF₆]⁻ • HF werden die Ionen durch ein dreidimensionales Netzwerk von N-H...F, S-H...F und F-H...F Wasserstoffbrücken zusammengehalten. In Abbildung 5.9 ist ein größerer Ausschnitt aus der Kristallpackung dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind darin als gestrichelte Linien gezeichnet. Die Anionen und Kationen sind in alle Raumrichtungen stark vernetzt.

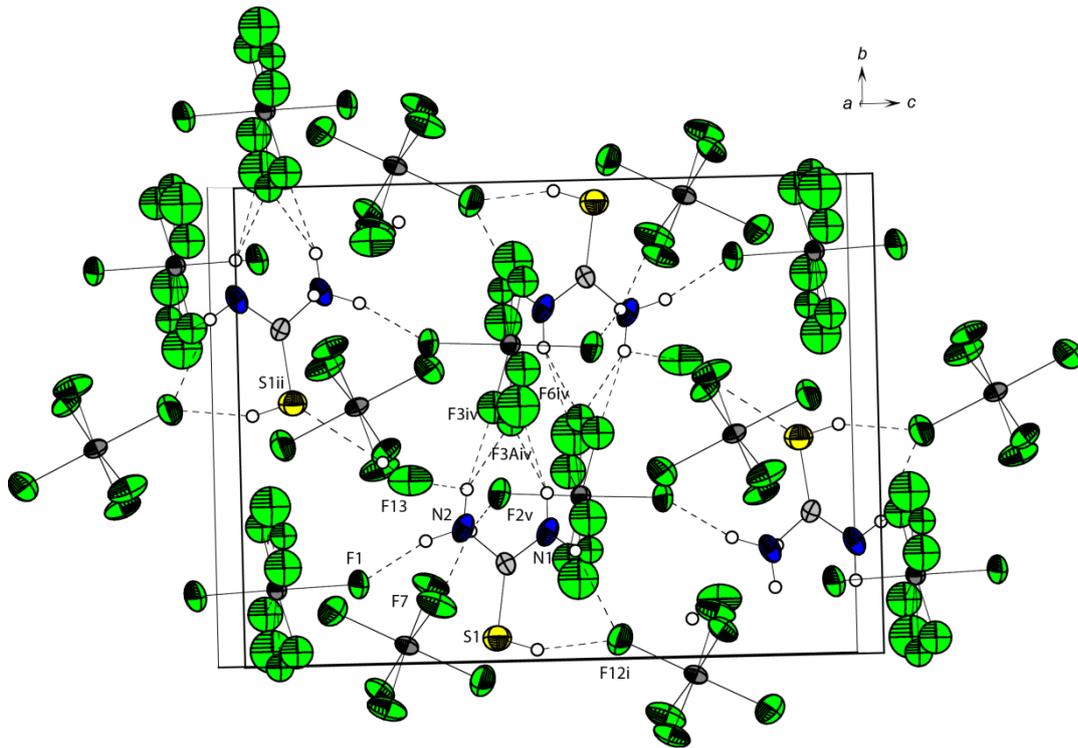


Abbildung 5.9: Blick entlang der *a*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$; Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet [Symmetrietransformationen: *i* = $1-x, -y, 1-z$; *ii* = $0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$; *iii* = $-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$; *iv* = $0.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; *v* = $0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$].

3.5.2.3 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 0.50 mmol Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$; 76 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf $78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis $-45\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{SA})\text{NA}_3]^{2+} 2[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF , $\text{A} = \text{H}, \text{D}$; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 0.50 mmol Thioharnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 76.12 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis $-45\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 5.10: Strukturdaten von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$

| $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})\text{NH}_3]^{2+} 2[\text{SbF}_6]^- \cdot \text{HF}$ | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{CH}_7\text{F}_{13}\text{N}_2\text{SSb}_2$ |
| Molare Masse [g/mol] | 569.65 |
| Abmessungen [mm] | 0.15 x 0.1 x 0.05 |
| Kristallsystem | $P21/n$ |
| Raumgruppe | monoklin |
| a [Å] | 8.3312(7) |
| b [Å] | 10.7965(13) |
| c [Å] | 14.3230(16) |
| α [°] | 90.0 |
| β [°] | 96.169(9) |
| γ [°] | 90.0 |
| V [Å ³] | 1280.9(2) |
| Z | 4 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 2.954 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 4.527 |
| $F(000)$, e | 1048 |
| T [K] | 100(2) |
| Indizierungsbereiche h, k, l | $-10 \leq h \leq +9$ $-13 \leq k \leq +8$ $-14 \leq l \leq +17$ |
| gesammelte Reflexe | 6449 |
| unabhängige Reflexe | 2510 |
| R_{int} | 0.0134 |
| Parameter | 138 |
| $R(F)/wR(F^2)$ ^a (alle Daten) | 0.0390/0.0946 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0526/9.1164 |
| GoF (F^2) ^c | 1.074 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 2.038/-1.311 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

^{a)} $R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; ^{b)} $wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\sum [w(F_o^2)]]^{1/2}}{w}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ^{c)} $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$ (n = Anzahl der Reflexe; p = Gesamtzahl der Parameter)

3.5.3 Fazit

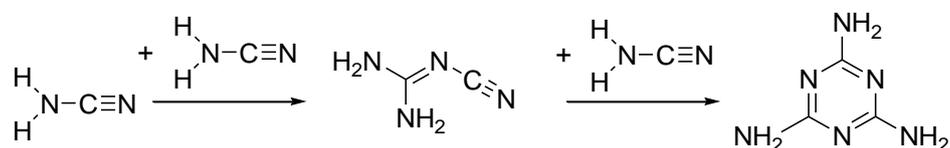
Thioharnstoff wurde in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF₅ und AF/AsF₅ (A = H; D) protoniert. Analog zu Harnstoff (vgl. Abschnitt 3.4) entsteht entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis von Thioharnstoff zu Pnikogenpentafluorid der S-protonierter oder N,S-diprotonierter Thioharnstoff. Trotz der geringeren Basizität von Schwefel, verglichen mit Sauerstoff, gelang auch bei Thioharnstoff eine Diprotonierung. Eine Monoprotonierung von Thioharnstoff erfolgt am Schwefel unter Bildung der Salze [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ und [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻. Die zweite Protonierung erfolgt am *trans* zur SH-Gruppe stehenden Stickstoffatom, so dass ein S,N-diprotoniertes Kation der Form [H₃NC(SH)NH₂]²⁺ resultiert. Die Verbindungen konnten schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden. Die SH-Streckschwingung kann in den IR- und Raman-Spektren als intensive Bande bzw. Linie beobachtet werden und belegt die Protonierung am Schwefelatom. Erstmals gelang eine röntgenographische Strukturaufklärung beider Kationen an den Salzen [H₂NC(SH)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ und [H₃NC(SH)NH₂]²⁺ 2[SbF₆]⁻ [HF]. Zum Vergleich wurden die freien Kationen [A₂NC(SA)NA₂]⁺ und [A₃NC(SA)NA₂]²⁺ (A = H; D) quantenchemisch berechnet.

3.5.4 Literatur

- [1] Reynolds J. E., *J. Chem. Soc.* **1869**, 22, 1–15.
- [2] Spinner E., *Spectrochim. Acta* **1959**, 15, 95–109.
- [3] Olah G. A., White A. M., *Chem. Rev.* **1970**, 70, 561–591.
- [4] Feil D., Loong W. S., *Acta Cryst.* **1968**, B24, 1334–1339.
- [5] Olah G. A., Prakash G. K. S., Rasul G., *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7895–7899.
- [6] Olah G. A., Burcher A., Rasul G., Christe K. O. et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4345–4352.
- [7] Birchall T., Gillespie R. J., *Can. J. Chem.*, **1963**, 41, 2642–2650.
- [8] Vijay A., Sathyanarayana D. N., *Spectrochim. Acta Part A*, **1993**, 49, 1565–1574.
- [9] Weidlein J., Müller U., Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, 2. Auflage **1988**, Stuttgart – New York.
- [10] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [11] Mullen D., Heger G., Treutmann W., *Zeitsch. f. Kristallographie* **1978**, 148, 95–100.
- [12] Berstein J., Davis R. E., Shimoni L., Chang N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1555–1573.

3.6 Cyanamid in HF/MF₅ (M = As, Sb)

Cyanamid H₂NCN ist ein sehr reaktives Molekül, welches unter starker Wärme- und Rauchentwicklung spontan di-, tri- bzw. polymerisiert. Aus diesem Grund wird Cyanamid häufig mit Stabilisatoren z.B. auf Phosphatbasis versetzt.^[1]

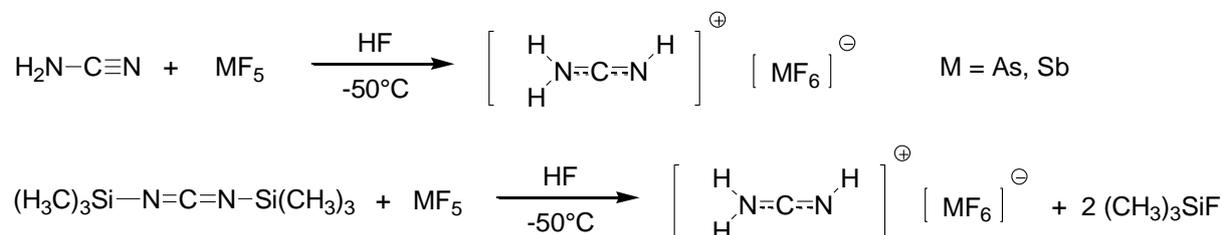


Analog zur Keto-Enol Tautomerie existiert neben der thermodynamisch stabileren Nitril-Form Cyanamid auch das tautomere Carbodiimid HNCNH zu geringen Anteilen (1:155 bei 110°C).^[2] Das Calciumsalz CaCN₂ wird als Mineraldünger („Kalkstickstoff“) in der Landwirtschaft und im Gartenbau verwendet und lässt sich aus Calcium und gasförmigem Stickstoff synthetisieren. Bereits 1895 wurde das Verfahren zur Stickstofffixierung von *Adolph Frank* und *Nikodem Caro* patentiert und ist damit älter als das Haber-Bosch-Verfahren.^[1,3,4] Cyanamid besitzt zwei Stickstoffatome, die formal unterschiedliche Hybridisierung aufweisen. Die Protonierung von Cyanamid ist dabei von besonderem Interesse, da beide Stickstoffatome (sp², sp³) für eine Protonierung in Frage kommen. Die beiden möglichen Kationen [H₃NCN]⁺ sowie [H₂NCNH]⁺ sind Gegenstand quantenchemischer Untersuchungen.^[5, 6] Das Verhalten von Cyanamid in einem Gemisch von SO₂/HF/MF₅ (M = As, Sb) wurde 1993 von *Klapötke* untersucht.^[7] Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie konnte das [H₂NCNH]⁺[AsF₆]⁻ belegen. Bis dato gelang es nicht die Verbindung röntgenographisch zu untersuchen. Dabei stellt sich ferner die Frage, ob in reinen Supersäuren ein Dikation isolierbar ist oder ob analog der Isocyansäure HNCO^[8] eine Fluorwasserstoffaddition stattfindet.

3.6.1 Protoniertes Cyanamid $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-$

3.6.1.1 Darstellung

Cyanamid bildet in supersauren Systemen HF/MF₅ (M = As, Sb) die Salze $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-$. Entscheidend ist die Reaktionstemperatur von -50°C, da bei höheren Temperaturen eine Addition von Fluorwasserstoff erfolgt (vgl. Abschnitt 3.6.2). Anstelle von Cyanamid kann auch Bis(trimethylsilyl)carbodiimid als Edukt für die Synthese eingesetzt werden, welches unter den Reaktionsbedingungen zu identischen Reaktionsprodukten führt. Die Darstellung wird durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die hydrolyseempfindlichen Salze aus. Die Salze $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ zersetzen sich oberhalb von -40 °C.

3.6.1.2 Charakterisierung

3.6.1.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Abbildung 6.1 zeigt die IR- und Raman-Spektren von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb). Die beobachteten Schwingungen und die quantenchemisch berechneten Frequenzen für die Kationen $[\text{H}_2\text{NCNH}(3\text{HF})]^+$ und $[\text{D}_2\text{NCND}(3\text{HF})]^+$ werden in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die Tieftemperatur-IR-Spektren von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb) zeigen Schwingungsbanden für die symmetrische und antisymmetrische NH₂-Valenzschwingung. Die antisymmetrische NH₂-Valenzschwingung wird bei 3384 cm⁻¹ (AsF₆⁻) und 3576 cm⁻¹ (SbF₆⁻) beobachtet. Im Spektrum von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{AsF}_6]^-$ liegt die Bande der symmetrischen NH₂-Valenzschwingung bei 3384 cm⁻¹ und im IR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ bei 3440 cm⁻¹. Die NH-Valenzschwingung wird, sowohl in den IR-, als auch in den Raman-Spektren

beobachtet. In den Spektren von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{AsF}_6]^-$ wird die NH-Valenzschwingung bei 3265 cm^{-1} (Ra) und 3331 cm^{-1} (IR) detektiert. In den Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{SbF}_6]^-$ tritt die NH-Valenzschwingung bei 3265 cm^{-1} (Ra) und 3356 cm^{-1} (IR) auf. Die NH-Streckschwingungen der NH_2 -Gruppe werden von der quantenchemischen Rechnung um ca. 100 cm^{-1} unterschätzt. Die einzelne NH-Streckschwingung wird um etwa 50 cm^{-1} überschätzt. Das Molekül besitzt zwei CN-Valenzschwingungen. Die Streckschwingung der CN-Gruppe, an die am Stickstoff nur ein Wasserstoffatom gebunden ist, wird bei höherer Frequenz (2357 cm^{-1}) berechnet als die Streckschwingung der CN-Gruppe, bei welcher am Stickstoff zwei Wasserstoffatome gebunden sind (1225 cm^{-1}). Die CN-Valenzschwingung bei niedrigerer Frequenz tritt zusammen mit einer Deformation der NH_2 -Gruppe auf. Die Rechnung überschätzt mit 2357 cm^{-1} die experimentellen Frequenzen um ca. 60 cm^{-1} . Die theoretische CN-Schwingungsfrequenz bei 1225 cm^{-1} stimmt sehr gut mit den Beobachtungen überein. Im Experiment treten die CN-Streckschwingungen von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{SbF}_6]^-$ bei 2268 cm^{-1} (IR) und 2281 cm^{-1} (Ra), sowie bei 1212 cm^{-1} (Ra) auf. Im IR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{AsF}_6]^-$ wird die CN-Valenzschwingung bei 2278 cm^{-1} beobachtet. Im Raman-Spektrum liegt eine Aufspaltung der CN-Valenzschwingung bei höherer Frequenz in die Linien bei 2281 cm^{-1} und 2306 cm^{-1} vor. Die CN-Valenzschwingung bei niedrigerer Frequenz tritt bei 1112 cm^{-1} auf. Die Zuordnung der Deformationsschwingungen $\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NCH})$ und $\delta(\text{NCN})$ erfolgte durch Vergleich mit der quantenchemischen Berechnung. Die Schwingungen des AsF_6^- -Anions werden im IR-Spektrum bei 697 cm^{-1} und 391 cm^{-1} und im Raman-Spektrum bei 688 cm^{-1} , 573 cm^{-1} , 560 cm^{-1} und 372 cm^{-1} beobachtet. Die Schwingungen bei 657 cm^{-1} (IR), 654 cm^{-1} (Ra), 570 cm^{-1} (Ra) und 281 cm^{-1} (Ra) werden dem SbF_6^- -Anion zugeordnet.

Für die deuterierte Verbindung $[\text{D}_2\text{NCND}]^+[\text{AsF}_6]^-$ werden beide CN-Valenzschwingungen bei höheren Wellenzahlen (2623 cm^{-1} bzw. 1304 cm^{-1}) berechnet. Sie treten im Experiment bei 2528 cm^{-1} (Ra) und 2535 cm^{-1} (IR), sowie bei 1262 cm^{-1} (Ra) und 1262 cm^{-1} (IR) auf. Neben den ND- und ND_2 -Valenzschwingungen treten Schwingungen unvollständig deuterierter Isotopomere auf. In Tabelle 6.1 sind diese in Klammern mit Stern (*) gekennzeichnet. In guter Übereinstimmung mit der quantenchemisch berechneten Frequenz bei 2417 cm^{-1} wird die symmetrische ND_2 -Steckschwingung bei 2392 cm^{-1} (IR) bzw. 2384 cm^{-1} (Ra) detektiert. Die ND-Valenzschwingung tritt bei 2163 cm^{-1} (IR) bzw. 2149 cm^{-1} (Ra) auf.

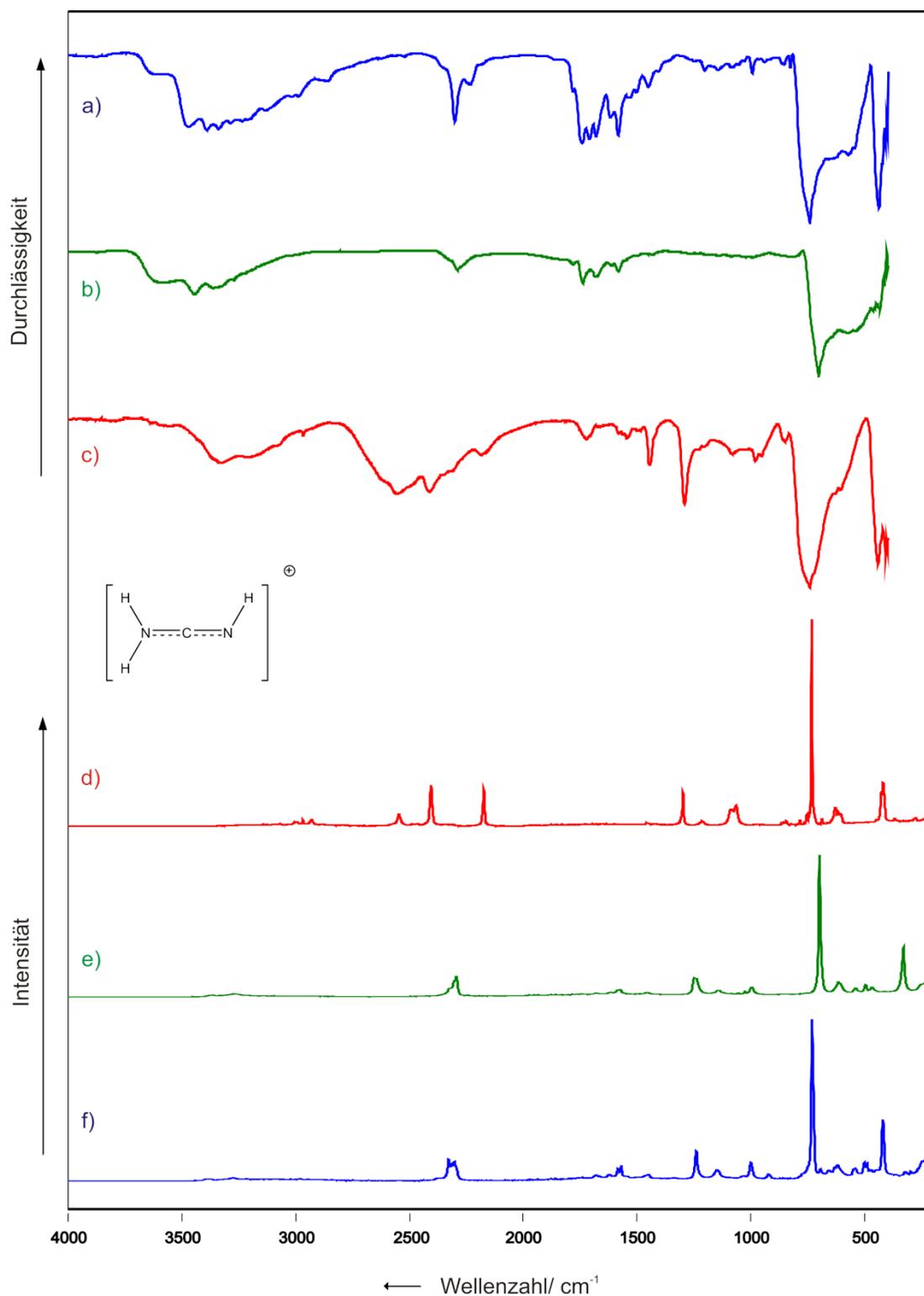


Abbildung 6.1: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von [H₂NCNH]⁺[AsF₆]⁻ (a) und (f); [H₂NCNH]⁺[SbF₆]⁻ (b) und (e); [D₂NCND]⁺[AsF₆]⁻ (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Tabelle 6.1: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für [A₂NCNA]⁺[AsF₆]⁻ (A= H,D) und [H₂NCNH]⁺[SbF₆]⁻

| [H ₂ NCNH] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [D ₂ NCND] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [H ₂ NCNH] ⁺ [SbF ₆] ⁻ | | [H ₂ NCNH(3HF)] ⁺ | [D ₂ NCND] ⁺ | Zuordnung |
|---|--------------------|---|---------------|---|-----------|---|------------------------------------|--|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | calc (IR/Raman) | |
| 3465 w | | (2954 vw)* | (2955 (3))* | 3576 w | | 3365 (1096/85) | 2551 (534/42) | v _{as} (NA ₂) |
| 3384 m | | 2392 w | 2384 (20) | 3440 m | | 3296 (62/258) | 2417 (570/111) | v _s (NA ₂) |
| 3331 vw | 3265 (2) | 2163 w (3320 m)* | 2149 (18) | 3356 vw | 3265 (2) | 3216 (2953/45) | 2212 (113/55) | v(NA) |
| 2278 m | 2281 (4), 2306(14) | 2535 m | 2528 (5) | 2268 w | 2281 (14) | 2357 (242/55) | 2623 (1295/9) | v(CN) |
| 1753 vw | | | | 1752 vw | | | | Kombinations/Oberton |
| 1712 m | | | | 1709 m | | | | 3x v(AsF ₆ ⁻) oder δ(NA ₂) ^[6] |
| 1551 m | 1538 (9), 1551 (3) | (1412 m)* | | 1550 w | 1543 (4) | 1587 (46/3) | 1080 (3/18) | v(NA ₂) |
| | 1204 (18) | 1255 m | 1262 (16) | | 1212 (13) | 1225 (34/29) | 1304 (59/15) | v(CN)+δ(NA ₂) |
| 1107 vw | 1112 (5) | | 1177 (2) | | 1105 (3) | 1169 (5/0) | 954 (0/0) | δ(NA ₂) |
| 1044 vw | | 1044 vw | 1047 (10), sh | | | | | 2x δ(NCN) |
| 955 w | 959 (10) | 940 w | | | 956 (5) | 875 (74/0) | 659 (38/1) | δ(CNA) |
| | 881 (3) | | | | | 747 (267/2) | 571 (59/0) | δ(CNA) |
| | | | | | | 654 (143/0) | 497 (94/0) | δ(NA ₂) |
| 526 m, br | | 528 m, br | | | | 547 (46/0) | 552 (133/1) | δ(NCN) |
| | 499 (4) | | | | 493 (3) | 507 (4/0) | 443 (25/0) | δ(NA ₂) |
| | 443 (3), 456 (7) | | | | 449 (5) | 482 (23/0) | 377 (17/0) | δ(NA ₂) |
| 697 vs, br | 688 (100) | 697 vs, br | 689 (100) | 657 vs,br | 654 (100) | | | } [MF ₆] ⁻ (M = As, Sb) |
| | 573 (7) | | 582 (8) | | 570 (7) | | | |
| 391 m | 560 (6) | 394 m | 371 (19) | | | | | |
| | 372 (20) | | | | 281 (32) | | | |

Berechnungen für [H₂NCNH(3HF)]⁺ und [D₂NCND(3HF)]⁺ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.98, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

3.6.1.2.2 Theoretische Berechnungen

Das $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+$ -Kation wurde auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet. Zusätzlich zur Geometrieoptimierung wurden die Schwingungsfrequenzen in harmonischer Näherung berechnet. Die quantenchemisch berechnete Struktur des $[\text{H}_2\text{NCNH}(\text{3HF})]^+$ -Kations ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Durch das Anfügen von drei HF-Molekülen wird analog zu Abschnitt 3.1.3.3 eine bessere Übereinstimmung mit den beobachteten NH-Valenzschwingungen erreicht. Die Strukturoptimierung ergibt, dass das einzelne Proton am Stickstoffatom N1 nicht in der Ebene der NH_2 -Gruppe angeordnet ist. Es stellt sich ein Torsionswinkel von 88.8° ein, welcher in Abbildung 6.2 rechts erkennbar ist. Beide CN-Bindungslängen $d(\text{CN1})$ und $d(\text{CN2})$ werden mit 1.1573\AA berechnet.

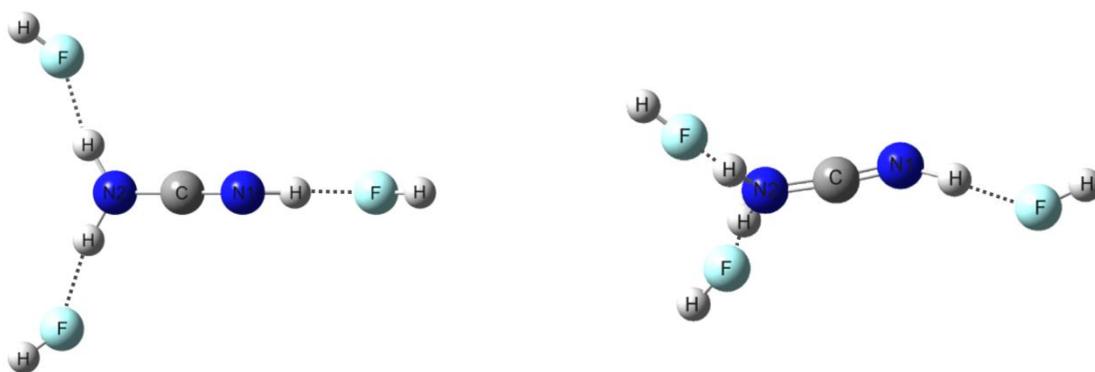


Abbildung 6.2: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{H}_2\text{NCNH}(\text{HF})_3]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3pd), in der gedrehten Darstellung rechts wird der Torsionswinkel erkennbar.

3.6.1.2.3 Einkristallröntgenstruktur

$[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ wurde aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung liegt kristallin in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle vor. Die Struktur weist eine Fehlordnung auf. Abbildung 6.3 zeigt die Struktur. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel werden in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Das Kation ist inversionssymmetrisch bezüglich dem Kohlenstoffatoms C1 und das Anion bezüglich dem verbrückenden Fluoratom F6.

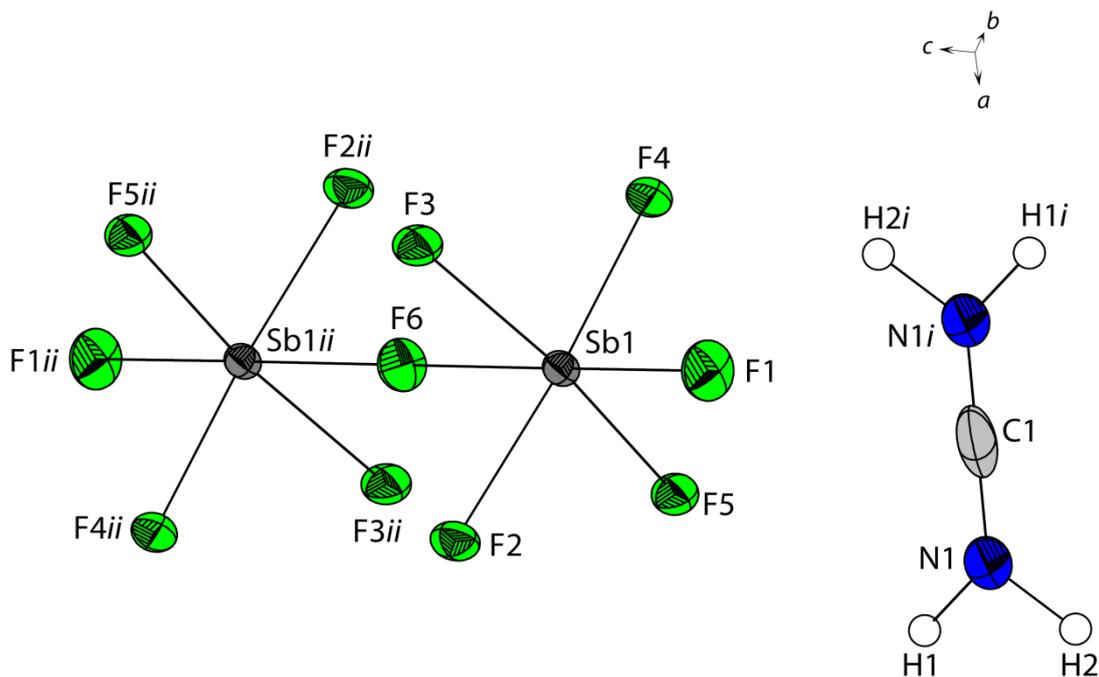


Abbildung 6.6: $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit [Symmetrietransformationen: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = -x, -y, 2-z$].

Tabelle 6.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å), in der Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

| Bindungslängen [Å] | |
|--------------------|----------|
| C1-N1 | 1.210(5) |
| Sb1-F1 | 1.852(1) |
| Sb1-F2 | 1.858(2) |
| Sb1-F5 | 1.867(2) |
| Sb1-F6 | 2.023(1) |

Durch die Inversionssymmetrie im Kation, ergibt sich eine Teilbesetzung der Protonenplätze. Im Mittel ist jede der vier Protonenplätze zu zwei Drittel besetzt. Das Inversionszentrum ist am Kohlenstoffatom positioniert, so dass beide CN-Bindungsabstände gleich groß (1.210(5) Å) sind. Das $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion besitzt ebenfalls ein Inversionszentrum, welches sich am Fluoratom F6 befindet, so dass Fxi ($x = 1$ bis 5) durch die Symmetrieeoperation erzeugt werden. Der Bindungswinkel über das verbrückende Fluoratom F6 ist auf Grund der Inversionssymmetrie 180° . Eine Abweichung von zwei idealen eckenverknüpften Oktaedern ergibt sich aus den Bindungslängen und -winkeln. Der Abstand F6-Sb1 bzw. F6-Sb1*i* ist mit 2.023(1) Å erwartungsgemäß größer als die Abstände der Antimonatome zu den übrigen Fluoratomen (1.852(1) bis 1.857(1) Å) des Anions. Der kürzeste SbF-Abstand mit 1.852(1) Å liegt für die Bindung F1-Sb1 bzw. F1*ii*-Sb1*ii* vor, welche jeweils den längsten Abständen F6-Sb1 bzw. F6-Sb1*i* am Antimonatom gegenüberliegt.

Die quantenchemisch berechneten Geometrieparameter stimmen gut mit den beobachteten Geometrieparametern des Kations in $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ überein. Die CN-Abstände werden mit 1.1573 Å etwas zu kurz berechnet. Im Experiment beträgt der NCN-Bindungswinkel $180.0(3)^\circ$, wohingegen das theoretisch berechnete Kation gewinkelt ist und einen NCN-Winkel von 174.7034° aufweist. In Tabelle 6.3 werden theoretische und experimentelle Geometrieparameter verglichen.

Tabelle 6.4: Vergleich experimentell erhaltener Abstände (d) und Winkel (α) von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ mit den quantenchemisch berechneten Werten für das Kation $[\text{H}_2\text{CNH}(3\text{HF})]^+$

| | $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ | $[\text{H}_2\text{NCNH}(3\text{HF})]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) |
|--------------------------|--|---|
| | exp. | |
| d(N1-H) | 0.95(8) / 0.9(1) | 1.0285 |
| d(N2-H) | 0.9(1) / 0.95(8) | 1.0237 / 1.0237 |
| d(C-N1) | 1.210(5) | 1.1573 |
| d(C-N2) | 1.210(5) | 1.1573 |
| $\alpha(\text{C-N1-H})$ | 141(6) / 122(5) | 148.8872 |
| $\alpha(\text{H-N1-H})$ | 96(8) | / |
| $\alpha(\text{C-N2-H})$ | 122(5) / 141(6) | 119.5400 / 119.5400 |
| $\alpha(\text{H-N2-H})$ | 96(8) | 120.7051 |
| $\alpha(\text{N1-C-N2})$ | 180.0(3) | 174.7034 |

Abstände (d) / Å und Winkel (α) / °.

Die Daten der Kristallstrukturbestimmung gibt Tabelle 6.6 an. In Abbildung 6.7 ist ein größerer Ausschnitt aus der Kristallpackung dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen sind darin als gestrichelte Linien gezeichnet. Die Struktur ist stark drei-dimensional durch mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt.^[8,9] Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 6.5 an.

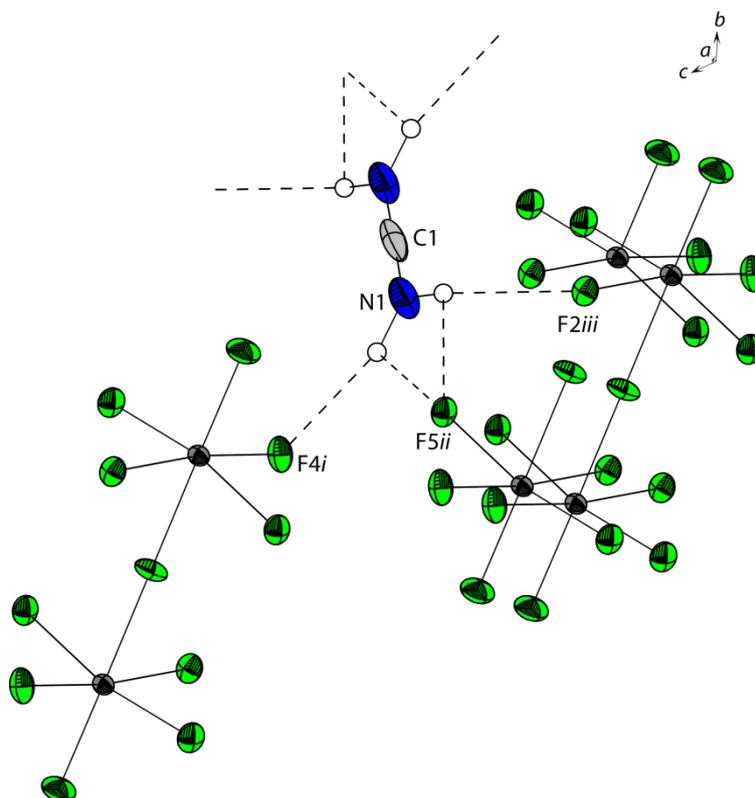


Abbildung 6.7: Blick entlang der *a*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet [Symmetrietransformationen: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = -x, -y, 2-z$].

Tabelle 6.5: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ [Symmetrietransformationen: $i = 1-x, 1-y, 1-z$; $ii = -x, -y, 2-z$].

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | $\angle(\text{D-H...A})$ |
|-----------------------|--------|----------|------------|--------------------------|
| N1-H1...F4 <i>i</i> | 0.94 | 2.12(4) | 3.027(5) | 160(10) |
| N1-H1...F5 <i>ii</i> | 0.94 | 2.29(9) | 2.830(5) | 112(7) |
| N1-H2...F2 <i>iii</i> | 0.95 | 2.13(7) | 2.875(5) | 135(7) |
| N1-H2...F5 <i>ii</i> | 0.95 | 2.29(9) | 2.830(5) | 116(7) |

3.6.1.3 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$; 186 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Trockeneis, $\text{CO}_{2(\text{s})}$) gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff und das gebildete Trimethylsilylfluorid werden über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Synthese $[\text{A}_2\text{NCNA}]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$; 186 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf $-55\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und danach auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Trockeneis, $\text{CO}_{2(\text{s})}$) gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff und das gebildete Trimethylsilylfluorid werden über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beständig sind.

Tabelle 6.5: Strukturdaten von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

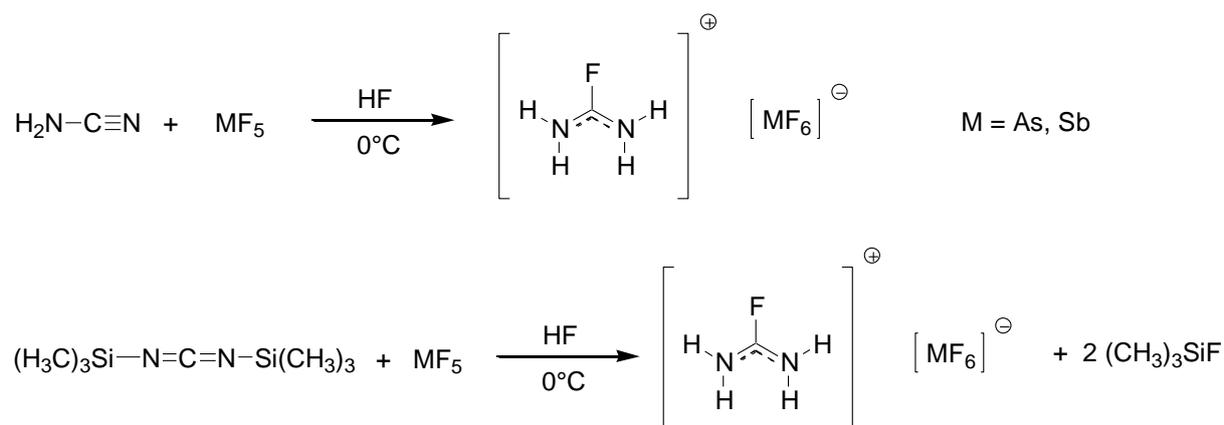
| $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{CH}_3\text{F}_{11}\text{N}_2\text{Sb}_2$ |
| Molare Masse [g/mol] | 495.55 |
| Abmessungen [mm] | 0.25 x 0.18 x 0.1 |
| Kristallsystem | $P \bar{1}$ |
| Raumgruppe | triklin |
| a [Å] | 5.1210(8) |
| b [Å] | 7.3720(8) |
| c [Å] | 7.4720(10) |
| α [°] | 109.188(11) |
| β [°] | 105.204(13) |
| γ [°] | 99.723(11) |
| V [Å ³] | 246.81(6) |
| Z | 1 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 3.334 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 5.615 |
| $F(000)$, e | 224 |
| T [K] | 103(2) |
| Indizierungsbereiche h, k, l | $-5 \leq h \leq +6$ $-9 \leq k \leq +9$ $-9 \leq l \leq +8$ |
| gesammelte Reflexe | 1880 |
| unabhängige Reflexe | 966 |
| R_{int} | 0.0360 |
| Parameter | 86 |
| $R(F)/wR(F^2)$ ^a (alle Daten) | 0.0242/0.0505 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0195/0.0 |
| GoF (F^2) ^c | 1.031 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 0.804/-1.042 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

^{a)} $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; ^{b)} $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ ^{c)} $\text{GoF} = \{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (n = Anzahl der Reflexe; p = Gesamtzahl der Parameter).

3.6.2 Protoniertes Fluoroformamid $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

2.6.2.1 Darstellung

Cyanamid bildet in Supersäuren HF/MF₅ (M = As, Sb) bei einer Reaktionstemperatur von 0°C die Salze $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{MF}_6]^-$. Neben der Protonierung findet eine Addition von Fluorwasserstoff statt, so dass protoniertes Fluoroformamid gebildet wird. Setzt man Bis(trimethylsilyl)carbodiimid anstelle von Cyanamid ein, so wird als Reaktionsprodukt das identische Salz erhalten. Folgende Reaktionsgleichungen veranschaulichen die Darstellung:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die Salze des protonierten Fluoroformamids $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ aus. Sowohl das Hexafluoridoantimonat als auch das Hexafluoridoarsenat ist hydrolyseempfindlich und bei Raumtemperatur beständig.

3.6.2.2 Charakterisierung

3.6.2.2.1 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

Abbildung 6.8 zeigt die IR- und Raman-Spektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$, $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. Für das, aus acht Atomen aufgebaute, Kation mit C_{2v} -Symmetrie werden 18 Schwingungen erwartet ($\Gamma_{\text{vib}} = 7A_1 + 2A_2 + 6B_1 + 3B_2$). Die beobachteten Schwingungen wurden mit Hilfe der quantenchemisch berechneten Frequenzen für die Kationen $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ und $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+$ zugeordnet. In Tabelle 6.5 werden die beobachteten und die berechneten Frequenzen aufgeführt.

Die für die Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ werden je zwei antisymmetrische und zwei symmetrische NH_2 -Valenzschwingungen berechnet. Das IR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ zeigt zwei intensive Banden bei 3427 cm^{-1} und bei 3350 cm^{-1} , die den beiden antisymmetrischen NH_2 -Valenzschwingungen zugeordnet werden. Bei 3299 cm^{-1} und bei 3191 cm^{-1} werden die symmetrischen NH_2 -Valenzschwingungen beobachtet. Im IR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ ist bei 3165 cm^{-1} lediglich eine etwa 500 cm^{-1} breite Bande zu beobachten. Die CN-Valenzschwingung wird im IR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ bei 1725 cm^{-1} beobachtet, im IR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ wird eine starke Bande bei 1754 cm^{-1} detektiert. Die zweite CN-Valenzschwingung ist im IR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ als intensive Bande bei 1635 cm^{-1} zu beobachten. An beiden CN-Valenzschwingungen ist laut Rechnung eine Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe beteiligt. Die theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen bei 1746 cm^{-1} und 1639 cm^{-1} stimmen gut mit den beobachteten Werten überein. Ein deutlicher Beleg für die HF-Addition ist das Auftreten einer CF-Valenzschwingung, welche in den $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+$ -Salzen nicht zu finden ist. Besonders intensiv kann diese in den Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ beobachtet werden. Die starke IR-Bande bei 982 cm^{-1} sowie die intensive Raman-Linie bei 990 cm^{-1} zeigen die CF-Valenzschwingung. $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ zeigt eine Raman-Linie bei 989 cm^{-1} . Die CF-Valenzschwingung wird theoretisch bei 1006 cm^{-1} vorhergesagt und überschätzt die experimentellen Frequenzen nur geringfügig. Die Deformationsschwingungen $\delta(\text{NH}_2)$, $\delta(\text{NCN})$ und $\delta(\text{NCF})$ wurden durch Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Werten zugeordnet. Schwingungen bei 673 cm^{-1} (Ra), 617 cm^{-1} (Ra), 398 cm^{-1} (Ra), 691 cm^{-1} (IR), 580 cm^{-1} (IR) und 372 cm^{-1} treten in den Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ auf und werden dem AsF_6^- -Anion zugeordnet. Dem $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anion werden die IR-Banden bei 685 cm^{-1} und 546 cm^{-1} sowie die Raman-Linien bei 660 cm^{-1} und 295 cm^{-1} zugeordnet.

Für die deuterierte Spezies $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ werden zwei symmetrische und zwei antisymmetrische ND_2 -Valenzschwingungen beobachtet. Die symmetrischen ND_2 -Schwingungen treten bei 2588 cm^{-1} (Ra), 2523 cm^{-1} (Ra) und 2532 cm^{-1} (IR) auf. Die antisymmetrischen ND_2 -Valenzschwingungen werden bei 2473 cm^{-1} (Ra), 2375 cm^{-1} (Ra) und 2391 cm^{-1} (IR) beobachtet. Die CF-Valenzschwingung wird für das $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+$ -Kation bei 926 cm^{-1} berechnet und der Raman-Linie bei 927 cm^{-1} bzw. der IR-Bande bei 940 cm^{-1} zugeordnet.

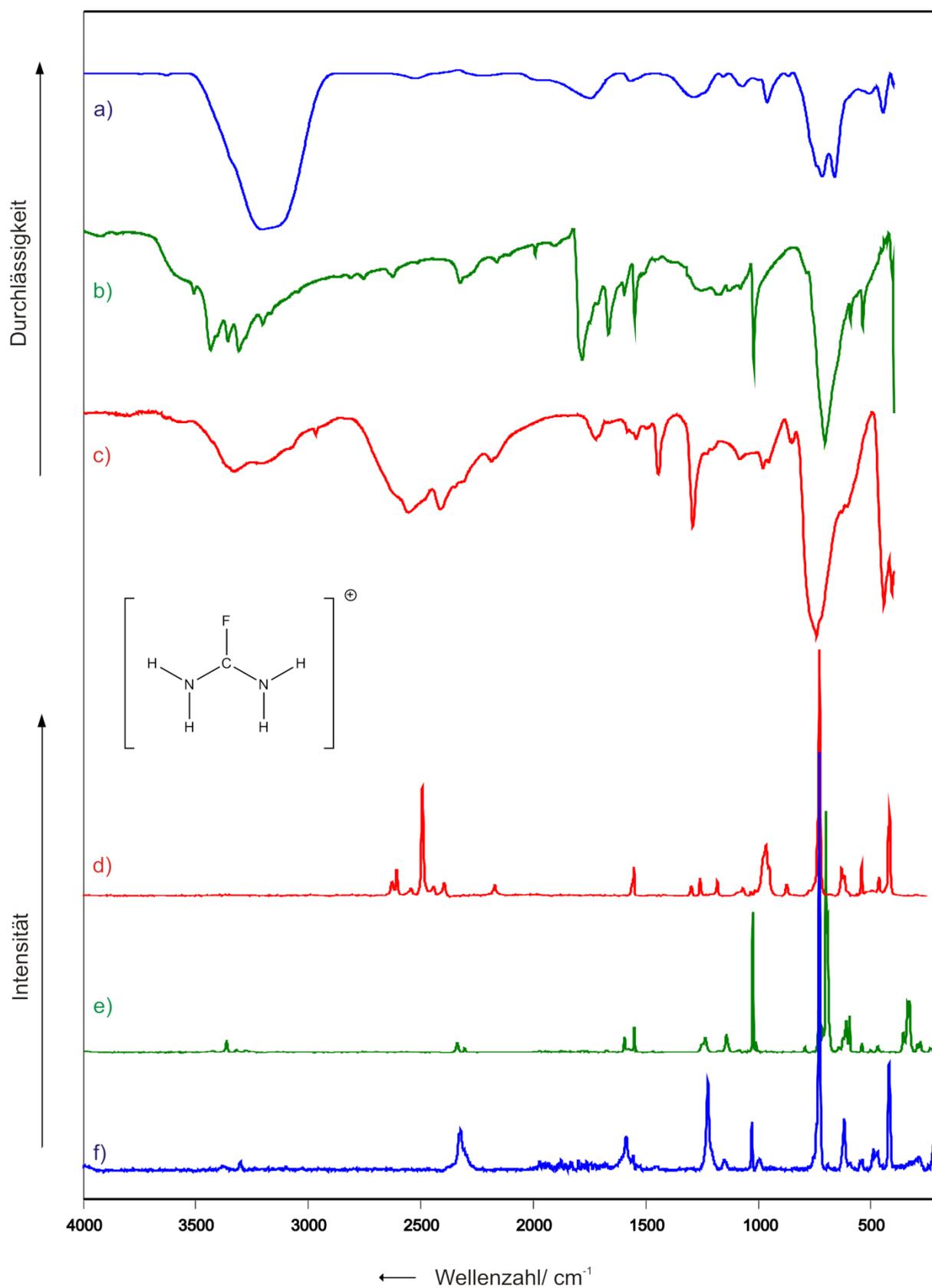


Abbildung 6.8: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von [H₂NC(F)NH₂]⁺ [AsF₆]⁻ (a) und (f); [H₂NC(F)NH₂]⁺ [Sb₂F₁₁]⁻ (b) und (e); [D₂NC(F)ND₂]⁺ [AsF₆]⁻ (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Tabelle 6.6: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Intensitäten für $[\text{A}_2\text{CC}(\text{F})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ (A= H,D) und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$

| $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ | | $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ | | $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ | $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+$ | Zuordnung |
|--|-----------|--|----------------------|--|-----------|--|--|--|
| IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | calc (IR/Raman) | |
| | | (3317 m)* | 2588 (11), 2611 (6) | 3427 s | | 3594 (392/27) | 2668 (153/14) | $\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$ |
| | | 2532 m | 2523 (3) | 3350 s | 3355 (5) | 3591 (45/23) | 2662 (27/11) | $\nu_{\text{as}}(\text{NA}_2)$ |
| | | | 2473 (44) | 3299 s | | 3487 (19/135) | 2527 (21/60) | $\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$ |
| 3165 vs, br | 3297 (2) | 2391 m | 2375 (6) | 3192 s | | 3469 (421/0) | 2508 (316/0) | $\nu_{\text{s}}(\text{NA}_2)$ |
| | 2303 (9) | 2181 m, sh | 2147 (5) | 2304 w, br | 2316 (4) | | | $\nu(\text{CN})^1$ |
| 1725 m, br | | 1693 w | | 1754 s | | 1746 (615/0) | 1717 (488/0) | $\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NA}_2)$ |
| | | 1511 w | 1521 (12) | 1635 s | | 1639 (166/1) | 1547 (206/3) | $\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NA}_2)$ |
| | 1556 (8) | 1411 w | | 1564 m | 1571 (7) | 1544 (17/3) | 1219 (1/2) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| 1533 w | | 1255 m | 1262 (5) (1223 (8))* | 1517 m | 1519 (10) | 1527 (69/5) | 1141 (22/1) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| 1247 m | | | | | | | | $2x \nu(\text{AsF}_6^-)$ |
| | 1188 (20) | | (1145 (6))* | 1138 w,br | 1199 (6) | 1079 (1/5) | 892 (1/3) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| 1033 w | 1113(2) | | 832 (5) | 1092 w,br | 1103 (8) | 1025 (0/1) | 813 (1/1) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| 920 m | 989 (11) | 940 m | 927 (21) | 982 s | 990 (58) | 1006 (24/16) | 926 (21/16) | $\nu(\text{CF})$ |
| | 956 (2) | | | | 751 (2) | 729 (15/0) | 726 (26/0) | $\delta(\text{NCN})$ |
| | | | | | 687 (19) | 639 (4/1) | 465 (1/0) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | | | | | | 539 (423/0) | 406 (204/0) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | | | | | | 532 (10/1) | 481 (9/1) | $\delta(\text{NCF})$ |
| | | | | | | 501 (0/0) | 392 (0/0) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| | 493 (2) | | 495 (12) | 490 m | | 469 (4/1) | 392 (2/1) | $\delta(\text{NCN})$ |
| | 430 (4) | | 417 (8) | | 423 (3) | 402 (0/0) | 285 (0/0) | $\delta(\text{NA}_2)$ |
| 673 vs | 691 (100) | 701 vs, br | 685 (100) | 685 vs,br | 660 (100) | | | } $[\text{AsF}_6]^-$ (bzw. $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$) |
| 617 vs | 580 (12) | | 585 (11) | 546 m | | | | |
| 398 m | 372 (25) | 394 vs | 371 (34) | | 295 (21) | | | |

Berechnungen für $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ und $[\text{D}_2\text{NC}(\text{F})\text{ND}_2]^+$ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F= 0.97, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [$\text{\AA}^4/\mu$] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen; in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet. ¹ = Schwingung von $[\text{H}_2\text{NCNH}]^+$, HF-Addition unvollständig.

3.6.2.2 Theoretische Berechnungen

Die Struktur des $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ -Kations wurde quantenchemisch berechnet. Dazu wurde die DFT-Methode PBE1PBE mit dem Basissatz 6-311G(3df, 3pd) verwendet. Zusätzlich wurden die Schwingungsfrequenzen sowie ihre IR- und Raman-Aktivitäten berechnet. Die Rechnung ergibt ein Kation mit C_{2v} -Symmetrie, in dem die Atome einen CF-Bindungsabstand von 1.2633Å und zwei identische CN-Bindungsabstände von 1.2936Å besitzen. Die Struktur des $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ -Kations ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

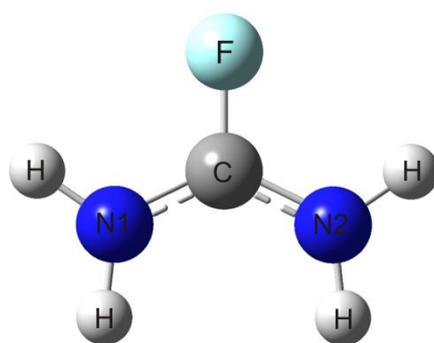


Abbildung 6.9: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+$ (PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)).

3.6.2.2.3 Einkristallröntgenstruktur

$[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ wurde aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 6.10 zeigt die Struktur. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst.

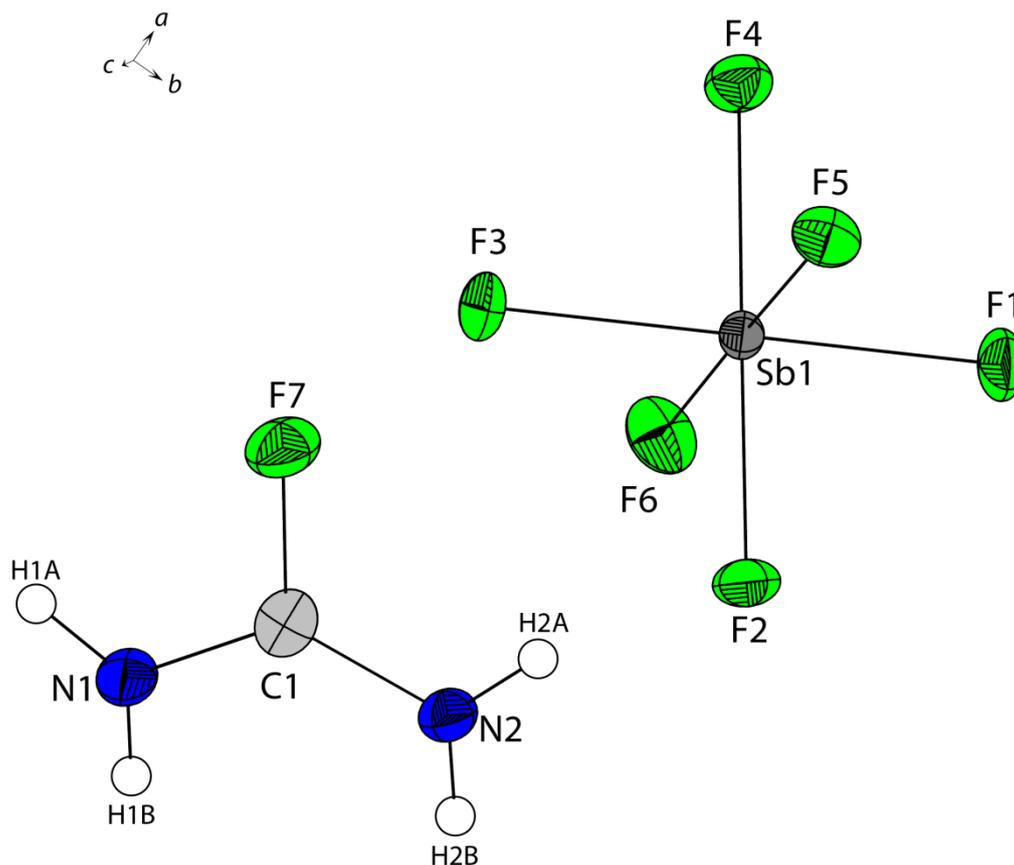


Abbildung 6.10: $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tabelle 6.7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$.

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|----------|----------|----------|
| C1-N1 | 1.283(6) | C1-F7 | 1.325(6) |
| C1-N2 | 1.288(6) | | |
| Winkel [°] | | | |
| N1-C1-N2 | 129.3(5) | N2-C1-F7 | 115.7(4) |
| N1-C1-F7 | 115.0(5) | | |

Das $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+$ -Kation hat eine CF-Bindungslänge von $1.325(6)\text{\AA}$ sowie zwei unterschiedliche CN-Bindungslängen $d(\text{CN}1) = 1.288(6)\text{\AA}$ und $d(\text{CN}2) = 1.283(7)\text{\AA}$. Der theoretisch berechnete CN-Abstand liegt bei 1.2936\AA und stimmt gut mit den experimentellen Werten überein. Die CF-Bindung wird mit 1.2633\AA zu kurz berechnet. Tabelle 6.8 fasst theoretische und experimentelle Geometrieparameter zusammen. Der beobachtete CF-Abstand von $1.325(6)\text{\AA}$ entspricht einer CF-Einfachbindung.^[7] Die SbF-Abstände liegen zwischen $d(\text{SbF}3) = 1.871(3)\text{\AA}$ und $d(\text{SbF}5) = 1.884(2)\text{\AA}$ im erwarteten Bereich eines SbF_6^- -Anions.

Tabelle 6.8: Vergleich experimentell erhaltener Abstände (d) und Winkel (α) von $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ mit den quantenchemisch berechneten Werten für das Kation $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+$

| | $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ | $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) |
|--------------------------|---|--|
| | exp. | |
| d(N1-H) | 0.82(7) / 0.78(6) | 0.9969 / 0.9948 |
| d(N2-H) | 0.82(7) / 0.73(5) | 0.9969 / 0.9948 |
| d(C-N1) | 1.288(6) | 1.2936 |
| d(C-N2) | 1.283(7) | 1.2936 |
| d(C-F) | 1.325(6) | 1.2633 |
| $\alpha(\text{C-N1-H})$ | 119(5) / 119(4) | 119.1927 / 122.1266 |
| $\alpha(\text{H-N1-H})$ | 122(6) | 118.6807 |
| $\alpha(\text{C-N2-H})$ | 117(4) / 115(4) | 119.1927 / 122.1266 |
| $\alpha(\text{H-N2-H})$ | 128(5) | 118.6807 |
| $\alpha(\text{N1-C-F})$ | 115.8(4) | 116.5062 |
| $\alpha(\text{N2-C-F})$ | 115.0(4) | 116.5062 |
| $\alpha(\text{N1-C-N2})$ | 129.3(5) | 126.9876 |

Abstände (d) / \AA und Winkel (α) / $^\circ$.

In Abbildung 6.11 ist ein größerer Ausschnitt aus der Kristallpackung dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen Wasserstoffbrückenbindungen. Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 6.9 an. Es handelt sich um mäßig starke Bindungen.^[8,9] Die Daten der Kristallstruktur sind in Tabelle 6.10 zusammenfasst.

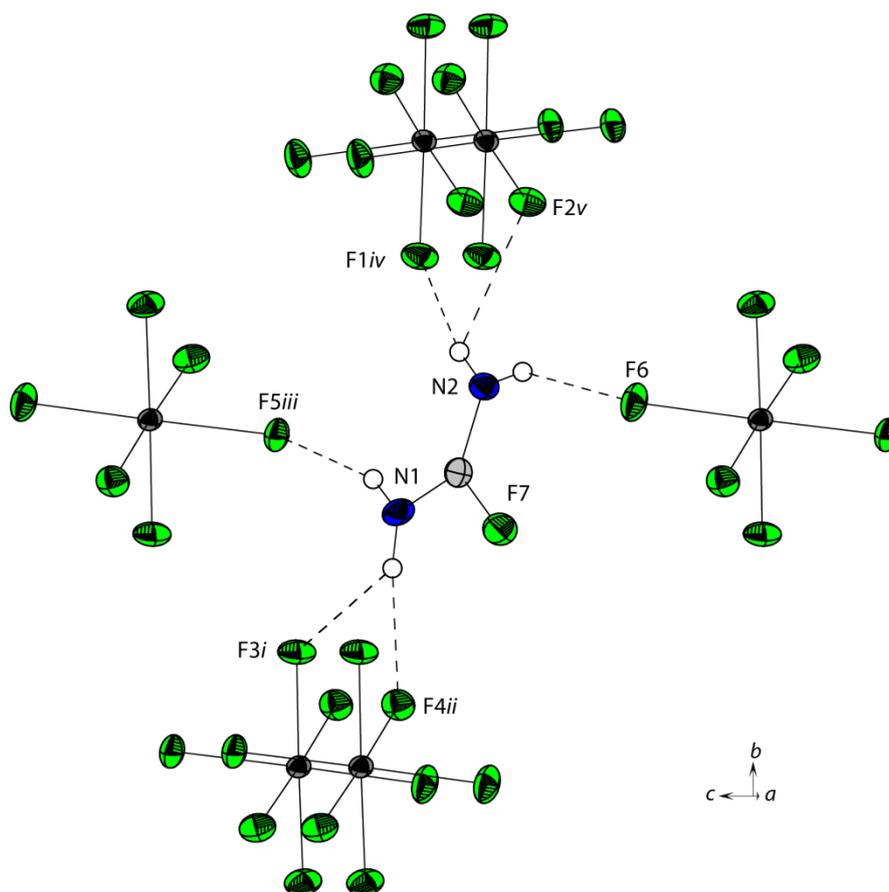


Abbildung 6.9: Blick entlang der *a*-Achse zeigt das drei-dimensionale Netzwerk der Kristallpackung von $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$. Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet [Symmetrietransformationen: $i = -x, -y, 1-z$; $ii = 1-x, -y, 1-z$; $iii = 1+x, y, 1+z$; $iv = -1+x, 0.5-y, 0.5+z$; $v = x, 0.5-y, 0.5+z$].

Tabelle 6.9: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$), in der Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{N}(\text{CF})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$. [Symmetrietransformationen: $i = -x, -y, 1-z$; $ii = 1-x, -y, 1-z$; $iii = 1+x, y, 1+z$; $iv = -1+x, 0.5-y, 0.5+z$; $v = x, 0.5-y, 0.5+z$]

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | $\angle(\text{D-H}\cdots\text{A})$ |
|------------------------|--------|----------|------------|------------------------------------|
| N1-H1A...F3 <i>i</i> | 0.81 | 2.40(5) | 2.882(5) | 120(4) |
| N1-H1A...F4 <i>ii</i> | 0.81 | 2.19(5) | 2.950(6) | 157(5) |
| N1-H1B...F5 <i>iii</i> | 0.76 | 2.12(5) | 2.835(5) | 158(5) |
| N2-H1A...F6 | 0.82 | 2.18(6) | 2.936(5) | 153(5) |
| N2-H2B...F1 <i>iv</i> | 0.78 | 2.11(6) | 2.877(5) | 168(5) |
| N2-H2A...F2 <i>v</i> | 0.82 | 2.43(6) | 2.768(4) | 106(4) |

3.6.2.3 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF ; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$; 186 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 15 min auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt (Eisbad) und danach auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Trockeneis, $\text{CO}_{2(\text{s})}$) gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff sowie das gebildete Trimethylsilylfluorid werden über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute, die raumtemperaturbeständig sind.

Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{F})\text{NA}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einem FEP-Reaktor wird bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF , $\text{A} = \text{H}, \text{D}$; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ das supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 1.00 mmol Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ($\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Si}$; 186 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 15 min auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ (Eisbad) erwärmt und danach auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (Trockeneis, $\text{CO}_{2(\text{s})}$) gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid sowie das gebildete Trimethylsilylfluorid werden über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute, die raumtemperaturbeständig sind.

Tabelle 6.10: Strukturdaten von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$

| $[\text{H}_2\text{NC}(\text{F})\text{NH}_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ | |
|---|---|
| Summenformel | $\text{CH}_4\text{F}_7\text{N}_2\text{Sb}$ |
| Molare Masse [g/mol] | 298.81 |
| Abmessungen [mm] | 0.4 x 0.4 x 0.1 |
| Kristallsystem | <i>P</i> 21/ <i>c</i> |
| Raumgruppe | monoklin |
| <i>a</i> [Å] | 5.1049(5) |
| <i>b</i> [Å] | 17.8814(17) |
| <i>c</i> [Å] | 7.8424(8) |
| α [°] | 90.0 |
| β [°] | 105.322(11) |
| γ [°] | 90.0 |
| <i>V</i> [Å ³] | 690.43(12) |
| <i>Z</i> | 4 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 2.875 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 4.075 |
| <i>F</i> (000), e | 552 |
| <i>T</i> [K] | 100(2) |
| Indizierungsbereiche <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> | $-5 \leq h \leq +6$ $-15 \leq k \leq +22$ $-9 \leq l \leq +8$ |
| gesammelte Reflexe | 2865 |
| unabhängige Reflexe | 1345 |
| R_{int} | 0.0266 |
| Parameter | 116 |
| $R(F)/wR(F^2)$ ^a (alle Daten) | 0.0313/ 0.0649 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0346/0.0 |
| GoF (F^2) ^c | 1.059 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 0.944/ -0.861 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

^{a)} $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; ^{b)} $wR_2 = \frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)]}^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ ^{c)} $\text{GoF} = \{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter).

3.6.3 Fazit

Die Umsetzung von Cyanamid in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF₅ und AF/AsF₅ (A = H, D) führt abhängig von der Reaktionstemperatur zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Erfolgt eine Umsetzung bei -50°C wird Cyanamid unter Bildung eines Kations der Form [A₂CNCA]⁺ (A = H; D) protoniert. Wählt man eine Temperatur von 0°C, während der Reaktion, wird zusätzlich zur Protonierung Fluorwasserstoff addiert. Man erhält das Kation des protonierten Fluoroformamids [H₂NC(F)NH₂]⁺. Wird anstelle von Cyanamid Bis(trimethylsilyl)carbodiimid verwendet, kommt man zu gleichen Ergebnissen. Die Salze wurden schwingungsspektroskopisch charakterisiert, zudem wurde von [H₂NCNH]⁺ [Sb₂F₁₁]⁻ und [H₂NC(F)NH₂]⁺ [SbF₆]⁻ eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Zum Vergleich wurde das Kation [A₂NCNA(3HF)]⁺ und [A₂NC(F)NA₂]⁺ mit (A = H; D) quantenchemisch berechnet. Die hygroskopischen Salze [H₂NC(F)NH₂]⁺[AsF₆]⁻ und [H₂NC(F)NH₂]⁺[SbF₆]⁻ sind raumtemperaturstabil. Die Salze des protonierten Cyanamids sind ebenfalls hygroskopisch und nur bei Temperaturen unterhalb von -40 °C beständig.

3.6.4 Literatur

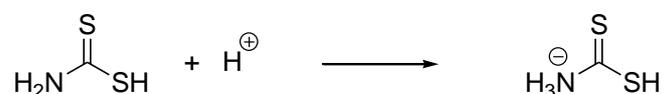
- [1] Falbe J., Regitz M., *Römpp Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage **1990**, Stuttgart - New York.
- [2] Jabs W., Winnewisser M., Belov S. G. P., et al., *Mol. Phys.* **1999**, 97, 213–238.
- [3] Ebeling J., Wiblmayr W., Aigner E., SKW Trostberg DE 3439367 A1 **1984**.
- [4] A. Frank, N. Caro, Deutsches Reichspatent DRP 88363 **1895**.
- [5] Bagno A., Bujnicki B., Bertrand S., et. al., *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 523–536.
- [6] Gronert S., Keefee J. R., *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6343–6352.
- [7] Klapötke T. M., Tornieporth-Oetting I. C., *J. Fluorine Chem.* **1993**, 65, 127–132.
- [8] Hollemann A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [9] Steiner T., *Angew. Chem.* **2002**, 144, 50–80.
- [10] Szatyłowicz H., *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 897–914.

3.7 Protonierte Dithiocarbamidsäure $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ (M = As, Sb)

3.7.1 Einleitung

Dithiocarbamidsäure wurde vermutlich bereits 1873 von *Mulder* aus Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Salzsäure hergestellt und die „farblosen, nadelförmigen Kristalle von saurerer Reaktion“ als „Sulfocarbaminsäure“ formuliert.^[1] Die Verbindung ist deutlich stabiler als die Sauerstoff enthaltende analoge Carbamidsäure, deren Struktur bisher nur durch quantenchemische Rechnungen^[2] und seit 1999 auch durch ein IR-Spektrum^[3] untersucht wurde. Etwa einhundert Jahre nach der Entdeckung durch *Mulder* optimierte *Gattow* und *Hahnkamm* die Synthese von Dithiocarbamidsäure.^[4] Auf Grund der von diesem Zeitpunkt an bekannten Synthesemöglichkeit wurden Leitfähigkeitsuntersuchungen der wässrigen Lösung^[5], das Zersetzungsverhalten und Theorien zur Struktur ebenso wie ein IR-Spektrum^[6] veröffentlicht. Jedoch existiert eine Einkristallröntgenstruktur der freien Säure nicht, lediglich deren Alkalimetallsalze^[7] konnten röntgenographisch charakterisiert werden. Die Metallsalze (Fe, Ni, Cu, Cd, Pb, Bi, Se, Te, Na) von alkylsubstituierten Derivaten der Dithiocarbamidsäure finden beispielsweise Anwendung als Vulkanisationsbeschleuniger oder im Pflanzenschutz. Sie werden als Fungizide z.B. unter den Trivialnamen *Maneb*, *Zineb*, *Nabam*, *Ferbam* oder *Cufraneb* verwendet.^[8]

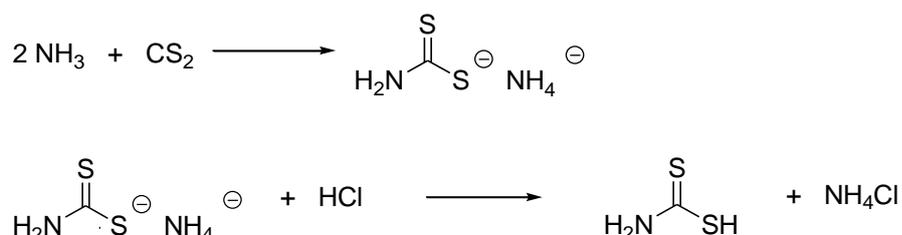
Um die protonierte Form von Dithiocarbamidsäure herzustellen titrierten *Gattow* und *Hahnkamm* potentiometrisch und konduktometrisch die wässrige Lösung mit Salzsäure. Die Experimente konnten jedoch eine Protonierung, analog zu Aminosäuren, entsprechend der folgenden Gleichung nicht nachweisen^[6]:



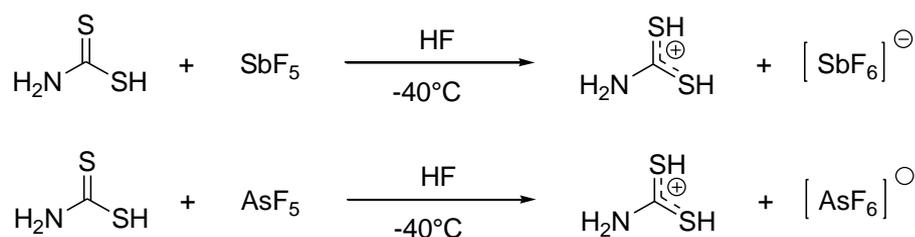
Das Verhalten von Dithiocarbamidsäure in Supersäuren ist bis dato nicht bekannt und wird in dieser Arbeit untersucht. Die Fragestellung, ob eine Protonierung am Stickstoff oder am formal doppelt gebundenen Schwefelatom erfolgt steht dabei im Vordergrund.

3.7.2 Darstellung

Dithiocarbaminsäure wurde nach *Gattow* durch stöchiometrische Umsetzung von Ammoniumdithiocarbamat mit Salzsäure hergestellt. Ammoniumdithiocarbamat kann aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak synthetisiert werden.^[6] Die Reaktionsstufen können durch folgende Gleichungen beschrieben werden:



Die Salze $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ bilden sich quantitativ bei der Reaktion von Dithiocarbaminsäure in den supersauren Systemen HF/MF₅ (M = As, Sb) nach folgenden Gleichungen:



Fluorwasserstoff wird bei den Reaktionen als Lösungsmittel im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung wieder entfernt. Dabei kristallisieren die temperatur- und hydrolyseempfindlichen Salze aus, wobei sich sowohl das Hexafluoroarsenat als auch das Hexafluoroantimonat oberhalb von -20 °C zersetzen.

3.7.3 Charakterisierung

3.7.3.1 Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Das Spektrum zeigt zwei breite Signale bei 6.05 ppm und bei 8.95 ppm. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 6.05 ppm wird den Protonen der beiden SH-Gruppen, das Signal bei 8.95 ppm den Protonen der NH_2 -Gruppe zugeordnet. Das Signal der NH_2 -Gruppe liegt im üblichen Bereich. Das Signal von SH-Gruppen wird im Bereich von 4 bis 6 ppm erwartet und tritt mit 6.05 ppm bei geringfügig höherer chemischer Verschiebung auf, was sich durch die Entschirmung in Folge der positiven Ladung des Molekülkations erklärt.^[9] Das Verhältnis der beiden Signalflächen (Integrale) beträgt 2 : 2.33 und weicht damit geringfügig vom theoretisch zu erwartenden Verhältnis 2:2 ab. Jedoch lässt die Signalform im vorliegenden Fall keine exaktere integrale Bestimmung zu. Das Signal bei 3.40 ppm wurde durch Wasser verursacht, welches an der Außenwand des FEP-Inlayers kondensierte. Durch gezielte Zugabe von Wasser und einem damit verbundenen Anstieg der Intensität des Signals in einem weiteren Versuch konnte dies verifiziert werden.

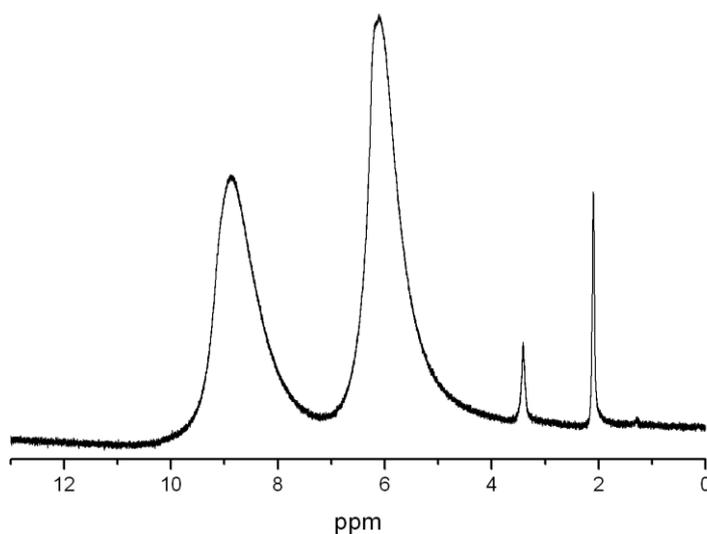


Abbildung 7.1: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (400 MHz, SO_2 , $-44\text{ }^\circ\text{C}$).

Das ^{14}N -NMR Spektrum zeigt ein Signal der NH_2 -Gruppe bei -233 ppm (s, NH_2), im ^{19}F -NMR Spektrum kann das Signal bei -59 ppm (s, AsF_6^-) den sechs Fluoratomen des Hexafluoridoarsenat Anions zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen liegen im erwarteten Bereich. Tabelle 7.1 fasst die beobachteten Verschiebungen zusammen.

Tabelle 7.1: Übersicht der NMR-Verschiebungen δ/ppm von $[\text{H}_3\text{CC}(\text{OH})\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$

| | ^1H | ^{14}N | ^{19}F |
|------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|
| NH₂ | 6.05 (s, 2H) | -233 (s) | - |
| C(SH)₂ | 8.95 (s, 2H) | - | - |
| AsF₆⁻ | - | - | -59 (s) |

2.7.3.2 Tieftemperatur-Schwingungsspektroskopie

In Abbildung 7.2 sind die IR- und Raman-Spektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$, $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ und $[\text{D}_2\text{NC}(\text{SD})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ dargestellt. Für das achttatomige Kation werden 18 Grundschnwingungen erwartet. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit den Schwingungsmoden der quantenchemischen Rechnung. In Tabelle 7.2 werden die beobachteten und theoretischen Schwingungsfrequenzen zugeordnet.

Die Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{MF}_6]^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) zeigen im Bereich oberhalb von 3000 cm^{-1} Valenzschwingungen der NH_2 -Gruppe. In den IR-Spektren sind sehr intensive und breite Banden zu sehen, während in den Raman-Spektren jeweils nur eine Linie bei 3243 cm^{-1} ($[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$) bzw. bei 3127 cm^{-1} ($[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$) beobachtet wird. Die im Raman-Spektrum beobachtbaren Frequenzen werden der symmetrischen NH_2 -Valenzschwingung zugeordnet. Die beiden erwarteten SH-Valenzschwingungen sind im Spektrum von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ bei 2602 cm^{-1} und bei 2573 cm^{-1} zu beobachten und haben damit eine Differenz von 29 cm^{-1} . In sehr guter Übereinstimmung dazu werden die theoretisch berechneten Schwingungen bei 2648 cm^{-1} und 2618 cm^{-1} mit einer Differenz von 30 cm^{-1} erhalten. Das Spektrum von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ zeigt eine intensive Linie bei 2568 cm^{-1} , wobei etwa 30 cm^{-1} blauverschoben eine schwache Linie auftritt. Auffällig ist die nahezu identische Intensitätsverteilung der beiden SD-Valenzschwingungen bei 1899 cm^{-1} und bei 1865 cm^{-1} . Die quantenchemisch berechneten Werte überschätzen mit 1902 cm^{-1} und 1880 cm^{-1} die Beobachtung nur gering. Allein die Tatsache, dass zwei SH- bzw. SD-Valenzschwingungen in den Spektren auftreten belegt jedoch nicht eindeutig die Struktur des

Kations, denn im IR-Spektrum (Suspension in Nujol) der unprotonierten Dithiocarbamidsäure^[6] tritt ebenfalls eine aufgespaltene Bande bei 2470 cm^{-1} und bei 2380 cm^{-1} auf. Man kann die Aufspaltung auch durch unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallpackung erklären. Im Unterschied zur protonierten Dithiocarbamidsäure ist jedoch die Differenz von 90 cm^{-1} zwischen den beiden Schwingungsfrequenzen wesentlich größer und die Frequenzen selbst liegen auch um ca. 130 cm^{-1} (niedrigere Frequenz) bzw. 190 cm^{-1} (höhere Frequenz) blauverschoben vor.

Sowohl die CN-Valenzschwingung als auch die CS-Valenzschwingung tritt gemeinsam mit einer Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe auf. Die CN-Valenzschwingung von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$ wird der Raman-Linie bei 1490 cm^{-1} bzw. IR-Bande bei 1431 cm^{-1} zugeordnet, $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$ zeigt diese bei 1492 cm^{-1} (Ra) und 1490 cm^{-1} (IR). Die Zuordnung der übrigen Deformationsschwingungen erfolgte mit Hilfe der quantenchemischen Rechnung.

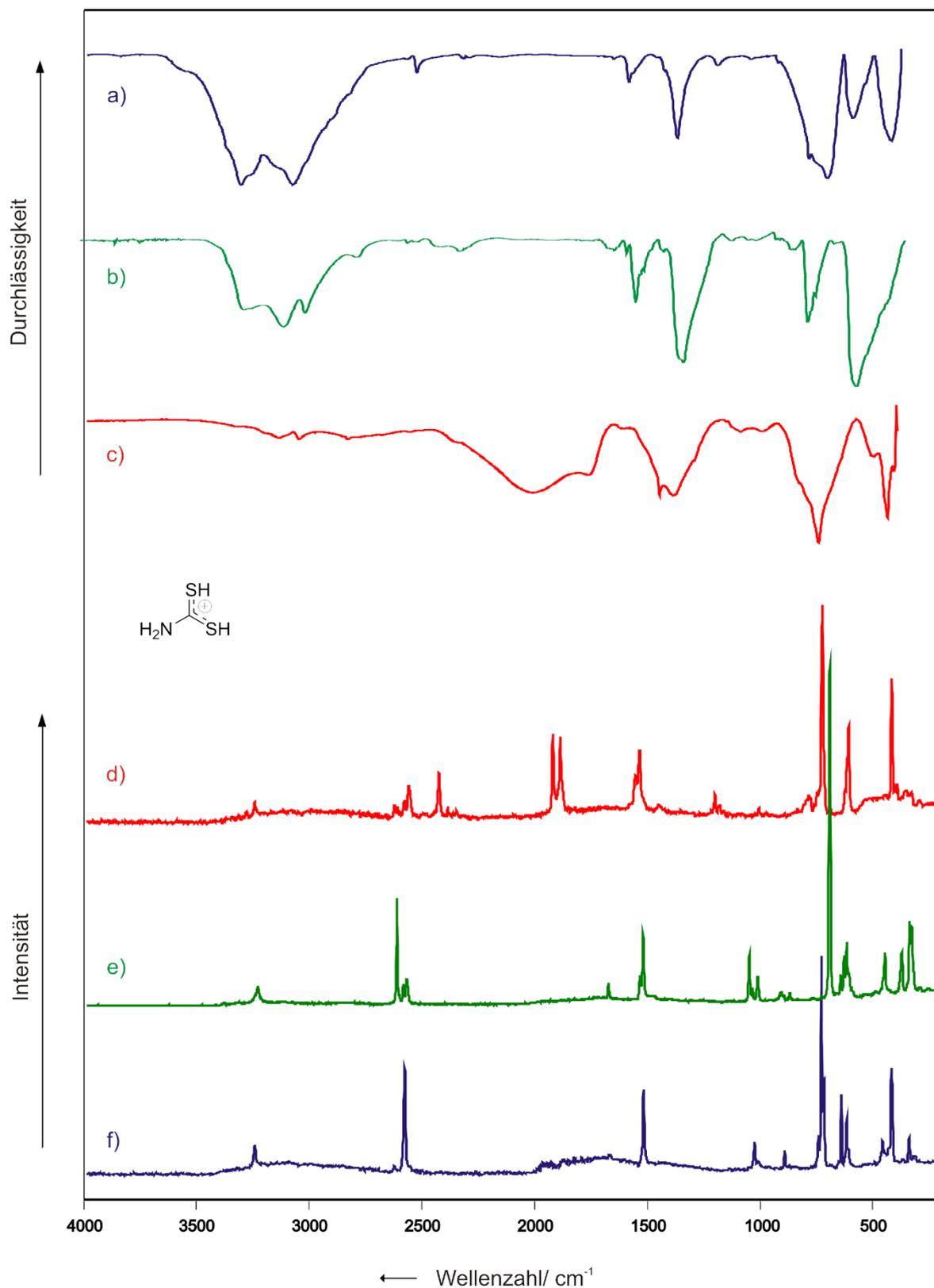


Abbildung 7.2: Tieftemperatur-FT-Schwingungsspektren von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (a) und (f); $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (b) und (e); $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SD})_2]^+ [\text{AsF}_6]^-$ (c) und (d); (a),(b) und (c) FT-IR; (d), (e) und (f) FT-Raman.

Tabelle 7.1: Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] und Intensitäten für [A₂NC(SH)₂]⁺[AsF₆]⁻ (A= H,D) und [H₂NC(SH)₂]⁺[SbF₆]⁻

| | [H ₂ NC(SH) ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [D ₂ NC(SD) ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(SH) ₂] ⁺ [SbF ₆] ⁻ | | [H ₂ NC(SH) ₂ (3HF)] ⁺ | | [D ₂ NC(SD) ₂ (3HF)] ⁺ | | Zuordnung |
|-------|---|-----------|---|------------------------|---|-----------|---|--|---|--|--|
| | IR | Raman | IR | Raman | IR | Raman | calc (IR/Raman) | | calc (IR/Raman) | | |
| | 3338 vs,br | | | (3244 (9))* | 3299 s,br | | 3566 (469/69) | | 2645 (250/34) | | v _{as} (NA ₂) |
| | 3108 vs,br | 3243 (13) | (3042 w)* | 2413 (21) | 3127 s,br | 3230 (6) | 3438 (519/125) | | 2489 (314/56) | | v _s (NA ₂) |
| | | | 2824 w | | | | | | | | 2x v(CN) |
| | 2564 w | 2568 (48) | 1987 s, br | 1899 (40) (2601 (3))* | 2595 w | 2602 (32) | 2648 (55/141) | | 1902 (27/71) | | v(SH) |
| | | | | 1865 (39) (2549 (16))* | | 2573 (4) | 2618 (230/141) | | 1880 (112/69) | | v(SH) |
| | | | 1744 m, sh | | | | | | | | ? |
| | 1641 w | | 1054 w | 1069 (13) | | 1649 (5) | 1684 (135/4) | | 1190 (6/2) | | δ̄(NA ₂) |
| | 1431 m | 1490 (38) | (1420 s)* | 1509 (33) | 1490 vs,br | 1492 (21) | 1520 (90/18) | | 1547 (190/20) | | v(CN) + δ̄(NA ₂) |
| | 1252 w | | 1355 s | | 1248 vw | | 1307 (89/0) | | 1157 (107/1) | | δ̄(NA ₂) |
| | | 990 (13) | | | | 1014 (14) | 1024 (32/9) | | 758 (3/8) | | δ̄(CSA) |
| | | | | | | 974 (8) | 1001 (2/5) | | 711 (18/2) | | δ̄(CSA) |
| -156- | 853 s,sh | 854 (9) | | 744 (13) | 870 s | 873 (4) | 887 (63/2) | | 795 (22/1) | | v(CS) + δ̄(NA ₂) |
| | | | | | | 832 (3) | 731 (75/0) | | 511 (32/0) | | δ̄(NA ₂) |
| | | | 457 w,sh | | | | 683 (61/0) | | 489 (24/0) | | δ̄(NA ₂) |
| | | 599 (34) | | | | 603 (9) | 617 (13/15) | | 286 (62/1) | | δ̄(SCS) |
| | | | | | | | 563 (11/0) | | 594 (21/0) | | δ̄(NCS) _{oop} |
| | | | | | | | 437 (22/3) | | 392 (19/3) | | δ̄(NCS) _{ip} |
| | | 414 (8) | | | | 403 (15) | 433 (3/1) | | 584 (13/14) | | δ̄(CSA) |
| | | | | | | 329 (15) | 306 (36/1) | | 317 (6/0) | | δ̄(CSA) |
| | | 293 (11) | | | | 293 (24) | 297 (41/1) | | 286 (62/1) | | δ̄(SCS) |
| | | 105 (51) | | | | | | | | | Gitter |
| | 664 vs,br | 689 (100) | 703 vs,br | 686 (100) | 658 vs,br | 651 (100) | | | | | } [MF ₆] ⁻ (M = As, Sb) |
| | | 575 (21) | | 566 (44) | | 575 (18) | | | | | |
| | 395 s | 373 (44) | 392 s | 377 (64) | | | | | | | |

Berechnungen für [H₂NC(SH)₂(3HF)]⁺ und [H₂NC(SD)₂(3HF)]⁺ mit PBE1PBE/6-311G(3df,3dp), Skalierungsfaktor F=0.99, IR-Intensität in [km/mol] und Raman-Aktivität in [Å⁴/μ] bzw. [%] bei beobachteten Frequenzen, in Klammern mit nachgestelltem Stern (*) angegebene Frequenzen werden unvollständig deuterierten Isotopomeren zugeordnet.

3.7.3.3 Theoretische Berechnungen

Die Struktur der $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit wurde auf PBE1PBE/6-311G(3df,3pd)-Niveau berechnet. Zusätzlich erfolgte die Berechnung von Schwingungsmoden mit ihrer IR- bzw. Raman-Aktivität in harmonischer Näherung. Abbildung 7.3 zeigt die berechnete $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ -Einheit. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 7.3 zusammenfasst.

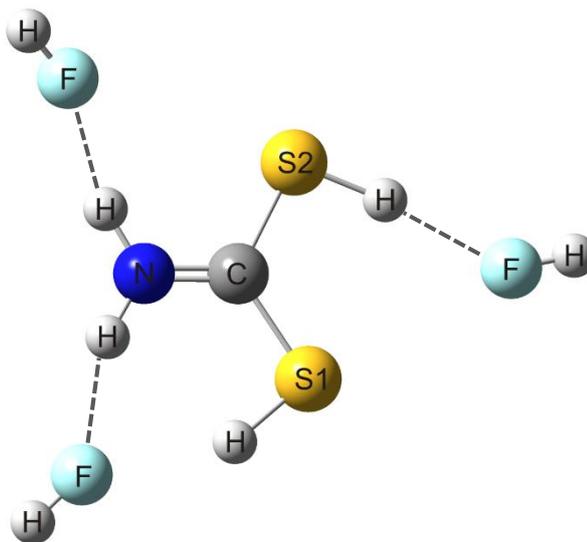


Abbildung 7.3: Quantenchemisch berechnete Struktur des Kations $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3pd).

Die quantenchemische Berechnung liefert einen CN-Bindungsabstand von 1.3058\AA und die annähernd identischen CS-Bindungsabstände $d(\text{CS1}) = 1.7145\text{\AA}$ bzw. $d(\text{CS2}) = 1.7172\text{\AA}$. Die CN-Bindungslänge liegt formal zwischen dem Abständen einer CN-Einfach-Bindung (1.47\AA) und einer CN-Doppelbindung (1.22\AA).^[10] Die CN-Bindungslänge ist um 2pm kürzer berechnet als sie im Dithiocarbat-Anion beobachtet wird (Einkristallröntgenstruktur von Ammoniumdithiocarbat^[11]). Die CS-Bindungen liegen im Bereich zwischen CS-Einfach-Bindungen (1.61\AA) und einer CS-Doppelbindungen (1.61\AA). Erwartungsgemäß sind die theoretischen CS-Bindungslängen $d(\text{CS1}) = 1.7145\text{\AA}$ bzw. $d(\text{CS2}) = 1.7172\text{\AA}$ der protonierten Säure etwa 2pm länger als im Dithiocarbat-Anion. Die Bindungswinkel $\alpha(\text{N-C-S1})$, $\alpha(\text{N-C-S2})$ und $\alpha(\text{S1-C-S2})$ liegen im Bereich $120\pm 3^\circ$. Der Winkel $\alpha(\text{N-C-S1})$ ist erwartungsgemäß mit 123.3365° etwas größer als der Winkel $\alpha(\text{N-C-S2})$ mit 118.1741° . Tabelle 7.3 fasst die Geometrieparameter von theoretisch berechneter Struktur und der Einkristallröntgenstruktur von Ammoniumdithiocarbat zusammen.

Tabelle 7.3: Quantenchemisch berechnete Geometrieparameter für das Kation mit HF-Kontakten $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ und experimentelle Daten von $\text{NH}_4^+[\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]^-$

| | $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2(3\text{HF})]^+$ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) | $\text{NH}_4^+[\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]^-$ exp. ^[11] |
|-------------------------|--|--|
| d(N-H) | 1.0162 / 1.0124 | |
| d(N-C) | 1.3058 | 1.326(3) / 1.321(3) |
| d(C-S1) | 1.7150 | 1.709(2) / 1.705(2) |
| d(C-S2) | 1.7172 | 1.705(2) / 1.706(2) |
| d(S1-H) | 1.3479 | / |
| d(S2-H) | 1.3499 | / |
| $\alpha(\text{C-N-H})$ | 120.4383 / 121.1341 | / |
| $\alpha(\text{H-N-H})$ | 118.4270 | / |
| $\alpha(\text{N-C-S1})$ | 123.3365 | 119.1(2) |
| $\alpha(\text{N-C-S2})$ | 118.1741 | 117.7(2) |
| $\alpha(\text{C-S1-H})$ | 96.2916 | / |
| $\alpha(\text{C-S2-H})$ | 95.9898 | / |

Abstände (d) / Å und Winkel (α) / ° .

3.7.4 Fazit

Die Umsetzung von frisch hergestellter Dithiocarbamidsäure in den konjugierten Brønsted-Lewis-Säuren HF/SbF₅ und AF/AsF₅ (A = H; D) führt zu den Salzen [H₂NC(SH)₂]⁺[SbF₆]⁻, [H₂NC(SH)₂]⁺[AsF₆]⁻ und [D₂NC(SD)₂]⁺[AsF₆]⁻. Die farblosen Verbindungen sind unter Schutzgasbedingungen unterhalb von -20°C beständig. Die Salze wurden IR- und Raman-spektroskopisch charakterisiert werden. [H₂NC(SH)₂]⁺[AsF₆]⁻ wurde zusätzlich NMR-spektroskopisch untersucht. Zudem wurde das freie Kation [H₂NC(SA)₂(3HF)]⁺ (A = H; D) mit simulierten Wasserstoffbrückenbindungen quantenchemisch berechnet. Die auf diese Weise erhaltenen Schwingungsfrequenzen und zeigten befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Werten.

3.7.5 Experimenteller Teil

Synthese von $[\text{NH}_4]^+[\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]^-$

Ammoniumdithiocarbamat wurde nach der Arbeitsvorschrift^[6] von *Gattow* hergestellt:

In 50 mL Ethanol (96%) wird etwa eine Stunde lang ein mittelstarker Strom von gereinigtem Ammoniak eingeleitet. Die Lösung wird mit weiteren 50 mL Ethanol (96%) verdünnt und 14 g (197 mmol, 11.90 mL) Schwefelkohlenstoff CS_2 versetzt. Die Mischung wird an einem Ort, der nicht dem direkten Tageslicht ausgesetzt ist der Auskristallisation überlassen. Die nadelförmigen Kristalle werden aus der gelben Lösung abgesaugt, anschließend mit ca. 30 mL Diethylether gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die gelben Kristalle werden aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält ca. 10 g (entspricht 46% bezogen auf CS_2) Ammoniumdithiocarbamat in Form von farblosen nadelförmigen Kristallen. (100% bezogen auf CS_2 entspricht 21,7 g)

Synthese von $\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{SH}$

Dithiocarbamidsäure wurde nach der Arbeitsvorschrift^[6] von *Gattow* hergestellt:

In einem Becherglas werden 2 g (18 mmol) Ammoniumdithiocarbamat $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})\text{NH}_2]$ in 16,5 mL H_2O gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden tropfenweise unter Rühren 1,4 mL ebenfalls auf 0 °C gekühlte konzentrierte Salzsäure hinzugefügt und die Mischung etwa 15 Minuten bei 0 °C zum Auskristallisieren stehen gelassen. Der kristalline Niederschlag wird mit wenig Eiswasser gewaschen und anschließend im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Man erhält ca. 0.75 g Dithiocarbamidsäure (entspricht 45% bezogen auf $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})\text{NH}_2]$). (100% bezogen auf $\text{NH}_4[\text{SC}(\text{S})\text{NH}_2]$ entspricht 1.66 g) Es ist ratsam, nur soviel Substanz herzustellen, die innerhalb eines Tages weiterverarbeitet werden kann, da sich Dithiocarbamidsäure auch bei -78°C unter Schutzgas schnell zersetzt.

Synthese von $[\text{H}_2\text{NC}(\text{SH})_2]^+[\text{SbF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei -196 °C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.00 mmol Antimonpentafluorid (SbF_5 ; 217 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf 10 °C das binäre supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und 1.00 mmol Dithiocarbamidsäure (CH_3NS_2 ; 93 mg) wird unter Stickstoff

zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf -40°C erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf -78°C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei -78°C entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle in quantitativer Ausbeute, die bis -30°C beständig sind.

Synthese von $[\text{A}_2\text{NC}(\text{SA})_2]^+[\text{AsF}_6]^-$

In einen FEP-Reaktor wird bei -196°C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 1.50 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 255 mg) und anschließend Fluorwasserstoff bzw. Deuteriumfluorid (AF, A= H, D; 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet beim Erwärmen auf 10°C das binäre supersaure System. Der Reaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt und 1.00 mmol Dithiocarbaminsäure (CH_3NS_2 , 93 mg) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf -40°C erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf -78°C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff bzw. das Deuteriumfluorid wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) bei -78°C entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, in quantitativer Ausbeute, die bis -30°C beständig sind.

3.7.6 Literatur

- [1] Mulder E., *Liebigs Ann. Chem.* **1873**, 168, 228–241.
- [2] Kaur D., Kaur R. P., Kaur P., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79(12), 1869–1875.
- [3] Khanna R. K., Moore M. H., *Spectrochim. Acta Part A* **1999**, 55, 961–967.
- [4] Gattow G., Hahnkamm V., *Angew. Chem.* **1966**, 78, 334.
- [5] Gattow G., Hahnkamm V., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 365, 70–78.
- [6] Gattow G., Hahnkamm V., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 364, 161–176.
- [7] Gattow G., Kiel G., Hahnkamm V., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 365, 127–132.
- [8] Falbe J., Regitz M., *Römpp Chemie Lexikon*, Band 2, Georg Thieme Verlag, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage **1990**, Stuttgart – New York.
- [9] Hesse M., Meier H., Zeeh B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6. Überarbeitete Auflage, Thieme, Stuttgart – New York, **2002**.
- [10] Holleman A. F., Wiberg E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter **2007**, Berlin – New York.
- [11] Teske C. L., Bensch W.; *Z. anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 356–362.

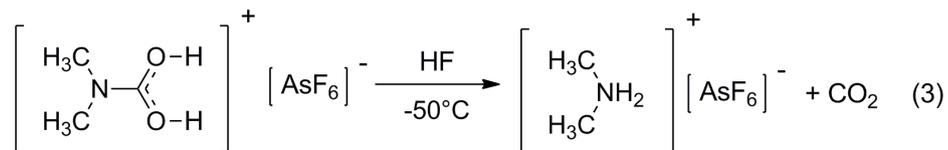
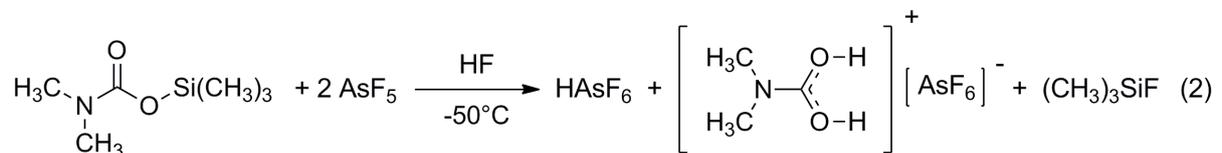
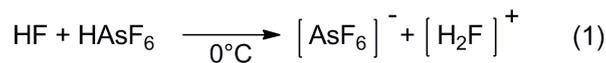
3.8 Hexafluoroarsen(V)-säure [HAsF₆]

3.8.1 Einleitung

Der Begriff Supersäure wurde bereits 1927 von *Conant* eingeführt.^[1, 2] Bemerkenswert ist, dass sich die Acidität von starken Brønstedt-Säuren wie H₂SO₄, HSO₃F und HF durch Zugabe von Lewis Säuren enorm erhöhen lässt. Besonders hohe Aciditäten (H₀ = bis -27) werden beispielsweise in den konjugierten Brønstedt-Lewis Supersäuren mit Antimonpentafluorid der binären Systeme FSO₃H/SbF₅ („Magische Säure“; engl. Magic Acid[®]) oder HF/SbF₅ (Fluorantimonsäure) erreicht.^[3, 4] Man nimmt eine Adduktbildung der sehr schwachen Lewis-Basen und Antimonpentafluorid an.^[5] Die leichteren Pnikogenpentafluoride PF₅ und AsF₅ zeigen einen weniger starken Effekt bzgl. der Aciditätserhöhung.^[3, 4] Das System HF/AsF₅ ist vermutlich auf Grund der hohen Toxizität von AsF₅ und des kleinen und niedrigen Temperaturbereichs des flüssigen Aggregatzustandes (-53° bis -80°C) und der damit verbundenen technisch aufwendigeren Handhabung weniger intensiv untersucht. Die strukturelle Erforschung dieser Lewis-Säuren begrenzt sich bisher auf röntgenographische und NMR-spektroskopische Untersuchungen zu ihren Strukturmotiven^[6-8], den Polyanionen [Sb_nF_{5n+1}]⁻^[9-11] bzw. [As₂F₁₁]⁻^[12-14] sowie quantenchemische Rechnungen zu den Addukten mit Brønstedt-Säuren.^[15-18] In wässrigen Lösungen protonieren die Verbindungen Wasser unter Bildung von [H₃O]⁺ [SbF₆]⁻ bzw. [H₃O]⁺ [AsF₆]⁻. *Mootz* und *Wiebke* beschrieb 1988 Chlathrate von HAsF₆ und HSbF₆.^[19] Jedoch handelt es sich bei den Strukturen nicht um die Säuren, sondern um die Anionen [AsF₆]⁻ bzw. [SbF₆]⁻ sich die in Holräumen einer Wirtsstruktur aus Wassermolekülen befinden. Es handelt sich um ein Hydrat von [H₃O]⁺ [SbF₆]⁻ bzw. [H₃O]⁺ [AsF₆]⁻. In Anlehnung wurde kürzlich von *Leitov* die Existenz von HBF₄ angenommen, auch wenn durch die UV-VIS spektroskopisch beobachtete Titration nicht auszuschließen ist, dass auch diese Verbindung Wasser enthält.^[20] Im Unterschied zu den ionischen Strukturen, in denen die Anionen [AsF₆]⁻ bzw. [SbF₆]⁻ vorliegen, sind die freien Säuren Hexafluoroantimon(V)-säure HSbF₆ sowie Hexafluoroarsen(V)-säure HAsF₆ unbekannt.

3.8.2 Darstellung

HAsF₆ wurde co-kristallisiert in [(H₃C)₂NH₂]⁺[AsF₆]⁻ • HAsF₆ bei der Umsetzung von Trimethylsilyl-*N,N*-dimethylcarbammat mit einem Überschuß der Supersäure HF/AsF₅ in Fluorwasserstoff als Lösungsmittel gefunden. Die protonierte *N,N*-Dimethylcarbaminsäure [(H₃C)₂NC(OH)₂]⁺ wurde nicht erhalten, da bereits bei -55°C unter Abspaltung von CO₂ die Bildung des Dimethylammoniumkations erfolgte. Die Reaktion kann durch die folgenden Gleichungen (1-3) beschrieben werden:



Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Einhaltung des engen Temperaturbereichs zwischen -30 °C und -50 °C während der Reaktion. Wird eine tiefere Temperatur gewählt, ist die Löslichkeit der Verbindungen zu gering. Ist die Temperatur zu hoch, kann lediglich das Dimethylammoniumhexafluoridoarsenat beobachtet werden.

3.8.3 Charakterisierung

Neben der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden quantenchemische Rechnungen zur Struktur des HAsF_6 Moleküls durchgeführt. In schwingungsspektroskopischen Untersuchungen des Reaktionsprodukts der Umsetzung konnte HAsF_6 nicht eindeutig nachgewiesen werden.

3.8.3.1 Quantenchemische Berechnungen

Abbildung 8.1 zeigt die quantenchemisch berechnete Struktur des Moleküls HAsF_6 . Die Geometrieparameter sind in Tabelle 8.1 zusammen mit den experimentell erhaltenen Werten der Einkristallröntgenstrukturanalyse von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$ aufgeführt.

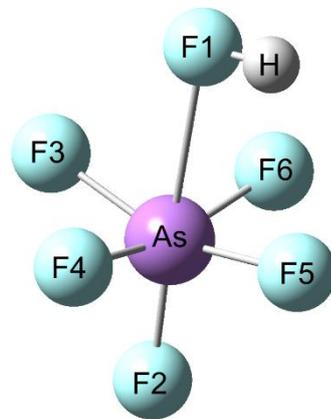


Abbildung 8.1: Quantenchemisch berechnete Struktur von HAsF_6 unter Verwendung von PBE1PBE/6-311G(3df,3pd).

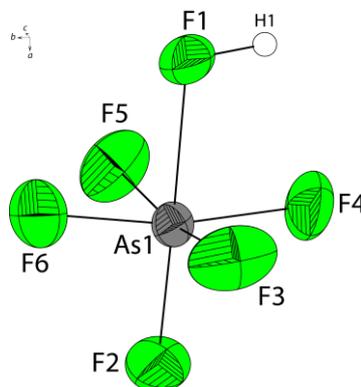


Abbildung 8.2: Der Ausschnitt aus der Kristallstruktur $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$ zeigt die Hexafluoroarsen(V)-säure HAsF_6 , thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Vergleicht man die Geometrieparameter der berechneten Struktur mit denen der Einkristallröntgenstrukturanalyse, so kann eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment festgestellt werden mit Ausnahme der AsF1-Bindungslänge. Die berechnete Gasphasenstruktur weist mit 2.3511\AA der Bindung As-F1 eine deutlich längeren AsF-Abstand als in der Kristallstruktur auf. Der Grund für den Unterschied ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Fluoratom F1 am HAsF_6 und dem Fluoratom F12 am AsF_6^- -Anion. Abbildung 8.3 zeigt die Wasserstoffbrückenbindung $\text{F1-H1}\cdots\text{F12}$, die mit einem Donor-Akzeptor-Abstand von 2.3\AA als stark einzustufen ist.^[23, 24]

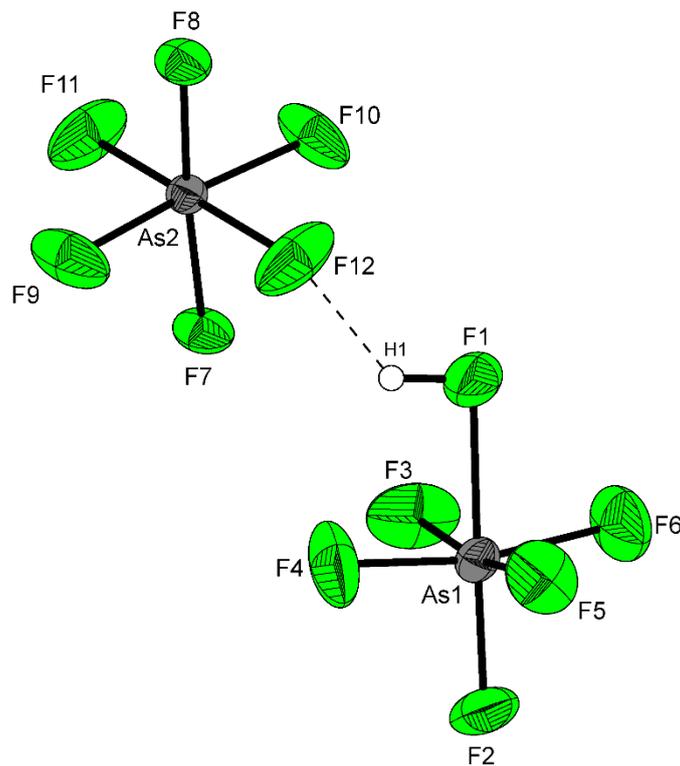


Abbildung 8.3: Wasserstoffbrückenbindung $\text{F1-H1}\cdots\text{F12}$.

Die anderen AsF-Bindungen liegen im üblichen Bereich um 1.70\AA . Die berechneten Werte für die F-As-F Winkel (benachbarte Fluoratome) liegen zwischen 76.6° für $\alpha(\text{F1-As-F5})$ und 101.7° für $\alpha(\text{F2-As-F3})$ was vergleichbar mit der Einkristallröntgenstrukturanalyse (82.6° für $\alpha(\text{F1-As-F3})$ und 96.1° für $\alpha(\text{F2-As-F5})$) ist.

Tabelle 8.1: Vergleich experimentell erhaltene Abstände (d) und Winkel (a) von HAsF₆ in [(H₃C)₂NH₂]⁺[AsF₆]⁻ • HAsF₆ mit den quantenchemisch berechneten Werten für HAsF₆

| | HAsF ₆ in [(H ₃ C) ₂ NH ₂] ⁺ [AsF ₆] ⁻ • HAsF ₆ exp. | HAsF ₆ PBE1PBE 6-311G(3df,3dp) |
|-------------|---|---|
| d(F1-H) | 0.96(6) | 0.9256 |
| d(As-F1) | 1.980(2) | 2.3511 |
| d(As-F2) | 1.668(2) | 1.6728 |
| d(As-F3) | 1.675(2) | 1.6923 |
| d(As-F4) | 1.668(2) | 1.6974 |
| d(As-F5) | 1.668(2) | 1.7121 |
| d(As-F6) | 1.673(2) | 1.6970 |
| α(As-F1-H) | 98(3) | 103.41 |
| α(F1-As-F2) | 178.5(1) | 177.15 |
| α(F1-As-F3) | 82.6(1) | 81.19 |
| α(F1-As-F4) | 84.6(1) | 81.43 |
| α(F1-As-F5) | 85.3(1) | 76.61 |
| α(F1-As-F6) | 85.3(1) | 81.29 |
| α(F2-As-F3) | 95.9(1) | 101.66 |
| α(F2-As-F4) | 94.8(1) | 98.61 |
| α(F2-As-F5) | 96.1(1) | 100.54 |
| α(F2-As-F6) | 95.3(1) | 98.62 |
| α(F3-As-F4) | 90.5(1) | 88.81 |
| α(F3-As-F5) | 167.9(1) | 157.80 |
| α(F3-As-F6) | 88.1(1) | 88.92 |
| α(F4-As-F5) | 88.9(1) | 87.79 |
| α(F4-As-F6) | 169.9(1) | 162.72 |
| α(F5-As-F6) | 90.4(1) | 87.86 |

Abstände (d) / Å und Winkel (a) / °.

3.8.3.2 Einkristallröntgenstruktur

Hexafluoroarsen(V)-säure wurde zusammen mit Dimethylammoniumhexafluoroarsenat aus wasserfreiem Fluorwasserstoff kristallin erhalten werden. $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

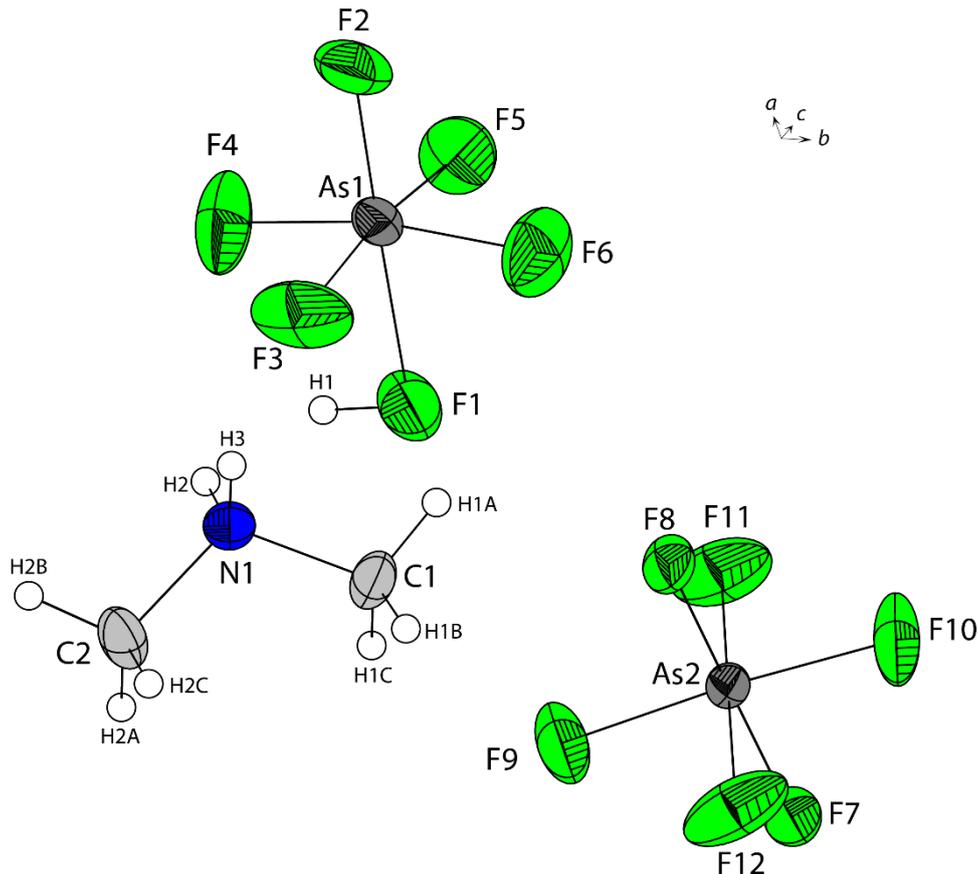


Abbildung 8.4: Asymmetrische Einheit von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$, thermische Auslenkungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die CN-Bindungslängen des Dimethylammoniumkations $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$ liegen bei $d(\text{N1C}) = 1.476(4)\text{\AA}$ und $d(\text{N2C}) = 1.506(4)\text{\AA}$ und sind vergleichbar mit den CN-Bindungslängen in Dimethylammoniumchlorid^[22]. Die AsF-Bindungslängen im Anion liegen zwischen $1.670(2)\text{\AA}$ und $1.799(2)\text{\AA}$ in normalen Bereich. Im HAsF_6 Molekül liegt die AsF1-Bindungslänge bei $1.980(2)\text{\AA}$, alle anderen haben einen AsF-Bindungsabstand zwischen $1.668(2)\text{\AA}$ und $1.674(2)\text{\AA}$. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Tabelle 8.2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$

| Bindungslängen [Å] | | | |
|--------------------|----------|-----------|----------|
| N1-C1 | 1.476(4) | As1-F3 | 1.668(2) |
| N1-C2 | 1.506(4) | As1-F4 | 1.668(2) |
| As1-F1 | 1.979(2) | As1-F5 | 1.673(2) |
| F1-H1 | 0.96(5) | As1-F6 | 1.674(2) |
| As1-F2 | 1.668(2) | | |
| Winkel [°] | | | |
| C1-N1-C2 | 113.6(3) | As1-F1-H1 | 98(3) |

Das drei-dimensionale Netzwerk wird durch Wasserstoffbrückenbindungen der am Stickstoff des Dimethylammoniumkations befindlichen Protonen H2 und H3 ebenso wie durch das Proton H1 der $[\text{HAsF}_6]$ -Einheit aufgebaut. Die Wasserstoffbrückenbindung $\text{F1-H1}\cdots\text{F12i}$ liegt bei einem Donor-Akzeptor-Abstand von $2.309(3)\text{Å}$ und ist als starke Wasserstoffbrückenbindung einzustufen. In der Struktur werden weitere fünf Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet. Sie besitzen einen Donor-Akzeptor-Abstand, der einer mäßig starken Wasserstoffbrückenbindung entspricht.^[23,24] Angaben über ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände und zugehörige Bindungswinkel gibt Tabelle 8.3 an. Die Daten der Kristallstrukturbestimmung sind aus Tabelle 1.4 zu entnehmen.

Tabelle 8.3: Ausgewählte Donor-Akzeptor-Abstände (Å) und Winkel (°), in der Kristallstruktur von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$ [Symmetrietransformationen: $i = -x, -0.5+y, 1.5-z$; $ii = 1-x, -0.5+y, 1.5-z$; $iii = x, 1.5-y, 0.5+z$; $iv = 1+x, y, -z$.]

| D-H...A | d(D-H) | d(H...A) | d(D-H...A) | <(D-H...A) |
|-----------------------|--------|----------|------------|------------|
| F1-H1...F12 <i>i</i> | 0.96 | 1.65(5) | 2.309(3) | 122(4) |
| N1-H2...F3 | 0.78 | 2.30(3) | 2.920(4) | 137(3) |
| N1-H2...F7 <i>i</i> | 0.78 | 2.39(4) | 2.970(4) | 132(3) |
| N1-H2...F8 <i>ii</i> | 0.78 | 2.53(3) | 3.061(4) | 127(3) |
| N1-H3...F10 <i>ii</i> | 0.85 | 2.30(4) | 2.978(4) | 137(3) |
| N1-H3...F5 <i>iii</i> | 0.85 | 2.47(4) | 3.032(4) | 124(3) |
| N1-H3...F9 <i>iv</i> | 0.85 | 2.52(3) | 3.181(4) | 136(3) |

3.8.4 Fazit

Die Umsetzung von Trimethylsilyl-*N,N*-dimethylcarbammat mit einem Überschuss der Supersäure HF/AsF₅ in Fluorwasserstoff führte nicht zur der erwarteten protonierten Form der *N,N*-Dimethylcarbaminsäure. Durch eine Decarboxylierungsreaktion bildete sich Dimethylammonium-hexafluoridoarsenat. Dabei zeigte die Einkristallröntgenstrukturanalyse, dass das Salz zusammen mit Hexafluoroarsen(V)-säure HAsF₆ als [HAsF₆][(CH₃)₂NH₂]⁺[AsF₆]⁻ kristallisiert. Somit konnte erstmals die Struktur von Hexafluoroarsen(V)-säure experimentell beobachtet werden. Die Fluoratome der Hexafluoroarsen(V)-säure zeigen eine geringere Abweichung von der Symmetrie des idealen Oktaeders, als die quantenchemische Rechnung (PBE1PBE mit 6-311G(3df,3pd)) der Gasphasenstruktur ergibt.

Das Ergebnis ist insbesondere vor dem Hintergrund der Theorie von Superelektrophilen von besonderem Interesse. *George A. Olah* erklärt die hohe Reaktivität von einigen Verbindungen wie z.B. Oxonium-, Carboxonium-, Sulfonium-, Halonium- oder Nitronium-Ionen durch Aktivierung in supersauren oder ähnlich stark elektrophilen Medien unter Bildung von zweifach positiv geladenen Kationen (Superelektrophilen). Beispiele sind das Protohydronium-Dikation (diprotoniertes Wasser, H₄O²⁺) oder das Protonitronium-Dikation (NH₅²⁺), deren Existenz experimentell mittels Massenspektrometrie gezeigt wurde.^[25-27] In diesem Kapitel wird gezeigt, dass das Dimethylammonium-Kation im Kristall neben dem Hexafluoroarsensäure-Molekül HAsF₆ coexistent ist. Aufgrund der höheren Basizität des alkylsubstituierten Dimethylammonium-Kations verglichen mit dem Ammonium-Kation ist zu erwarten, dass dieses sich auch einfacher zum Dikation protonieren lässt. Die Befunde in diesem Kapitel deuten darauf hin, dass eine Diprotonierung experimentell mit dem System HF/AsF₅ nicht möglich ist.

3.8.5 Experimenteller Teil

Synthese von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$

In einen FEP-Schlauchreaktor wird bei -196 °C unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst 2.00 mmol Arsenpentafluorid (AsF_5 ; 340 mg) und anschließend Fluorwasserstoff (HF , 3.00 g) im Überschuss kondensiert. Das Gemisch bildet bei Erwärmen auf 0 °C das binäre supersaure System. Der Schlauchreaktor wird erneut mittels flüssigem Stickstoff auf -196 °C gekühlt und 1.00 mmol Trimethylsilyl N,N-dimethylcarbammat ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{Si}$, 161 mg, 0.17 mL) wird unter Stickstoff zugegeben. Der Reaktorinhalt wird für 10 min auf -50 °C erwärmt und danach mit Trockeneis ($\text{CO}_{2(\text{s})}$) auf -78 °C gekühlt. Der überschüssige Fluorwasserstoff wird über Nacht im dynamischen Vakuum unter Trockeneiskühlung bei -78 °C entfernt. Es resultieren farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, die einige Minuten unterhalb von -50 °C beständig sind und sich danach unter Gasentwicklung zersetzen.

Tabelle 8.4: Strukturdaten von $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$

| $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2]^+ [\text{AsF}_6]^- \cdot \text{HAsF}_6$ | |
|--|---|
| Summenformel | $\text{C}_2\text{H}_9\text{As}_2\text{F}_{12}\text{N}$ |
| Molare Masse [g/mol] | 424.94 |
| Abmessungen [mm] | 0.4 x 0.3 x 0.2 |
| Kristallsystem | <i>P</i> 21/ <i>c</i> |
| Raumgruppe | monoklin |
| <i>a</i> [Å] | 6.4007(3) |
| <i>b</i> [Å] | 11.5819(5) |
| <i>c</i> [Å] | 16.8000(9) |
| α [°] | 90.0 |
| β [°] | 111.894(4) |
| γ [°] | 90.0 |
| <i>V</i> [Å ³] | 1155.60(10) |
| <i>Z</i> | 4 |
| d_{calc} [g cm ⁻³] | 2.442 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)$ [cm ⁻¹] | 5.921 |
| <i>F</i> (000), e | 808 |
| <i>T</i> [K] | 123(2) |
| Indizierungsbereiche <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> | $-8 \leq h \leq +8$ $-14 \leq k \leq +14$ $-21 \leq l \leq +20$ |
| gesammelte Reflexe | 8108 |
| unabhängige Reflexe | 2481 |
| <i>R</i> _{int} | 0.0351 |
| Parameter | 168 |
| <i>R</i> (<i>F</i>)/ <i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^a (alle Daten) | 0.0441/ 0.0570 |
| Wichtungsschema ^b | 0.0284/0.0 |
| GoF (<i>F</i> ²) ^c | 0.882 |
| $\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min), [e/Å ³] | 0.789/-0.561 |
| Gerät | Oxford XCalibur |

a) $R_1 = \sum ||F_0| - |F_c|| / \sum |F_0|$; b) $wR_2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)]]^{1/2}$; $w = [\sigma_c^2(F_0^2) + (xP)^2 + yP]^{-1}$ und $P = (F_0^2 + 2F_c^2) / 3$ c) $\text{GoF} = \{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p)\}^{1/2}$ (*n* = Anzahl der Reflexe; *p* = Gesamtzahl der Parameter).

3.8.6 Literatur

- [1] Conant J. B., Hall N. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3047–3061.
- [2] Conant J. B., Hall N. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3062–3070.
- [3] Olah, G. A.; Prakash, G. K., Sommer, J., *Superacids* Second Edition, John Wiley and Sons **2009**, New Jersey.
- [4] Donnell T. A., *Superacids and Acids Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, First Edition, VCH **1993**, New York.
- [5] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 102. Auflage, **2007**, Berlin – New York.
- [6] Edward A. J., Taylor P., *Chem. Comm.* **1971**, *21*, 1376–1377.
- [7] Köhler J., Simon A., Hoppe R., *Z. Anorg. allg. Chem.* **1989**, *575*, 55–60.
- [8] Hoffman C. J., Holder B. E., Jolly W. L., *J. Phys. Chem. B* **1958**, *62*, 364–366.
- [9] Bacon J., Dean P. A. W., Gillespie R. J., *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 3413–3424.
- [10] Mootz D., Bartmann K., *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 424–425.
- [11] T. Drews, K. Seppelt *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 273–274.
- [12] Christe K. O., Zhang X., Bau R., Hegge J., Olah G. A., Prakash G. K. S., J. A. Sheehy, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 481–487.
- [13] Minkwitz R., Neikes F., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5960–5963.
- [14] Minkwitz R., Hirsch C., Berends T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *12*, 2249–2254.
- [15] Raugei S., Klein M. L., *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7087–7093.
- [16] Raugei S., Klein M. L., *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8212–8219.
- [17] Franke R., Chasse T., Reinhold J., Streubel P., Szargan R., *J. Chem. Phys.* **1997**, *220*, 299–310.
- [18] Avelar A., Tham F. S., Reed C. A., *Angew Chem. Int. Edn.* **2009**, *48*, 3491–3493.
- [19] Wiebcke M., Mootz D., *Zeitschrift für Kristallographie* **1988**, *183*, 1–13.
- [20] Kütt A., Rodima T., Saame J., Raamat E., Mäemets V., Kaljurand I., Koppel I. A., R. Garlyauskayte Y., Yagupolskii Y. L., Yagupolskii L. M., Bernhardt E., Willner H., Leito I., *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 391–395.
- [21] Berstein J., Davis R. E., Shimoni L., Chang N.-L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573.
- [22] Lindgren J., Olovsson I., *Acta Cryst.* **1968**, *B24*, 548–553.
- [23] Steiner T., *Angew. Chem.* **2002**, *144*, 50–80.
- [24] Szatyłowicz H., *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, *21*, 897–914.

- [25] Olah G. A., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 805-827.
- [26] Olah G. A., Burrichter A., Rasul G., Prakash G. K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4594–4598.
- [27] Olah, G. A., Donovan, D. J., Shen, J., Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3559–3561.

4 Anhang

4.1 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------------------|---|
| br | breit |
| bzw. | beziehungsweise |
| ca. | zirka |
| calc. | quantenchemisch berechnet |
| d | Dublett |
| $\varnothing_{\text{außen}}$ | Außendurchmesser |
| $\varnothing_{\text{innen}}$ | Innendurchmesser |
| eq | Äquivalente Anteile |
| et al. | et alii |
| exp. | experimentell |
| FEP | Perfluor- (Ethylen-Propylen-) Copolymer |
| FID | Free Induction Decay (NMR) |
| FT | Fourier-Transformation |
| IR | Infrarot |
| Lit. | Literatur |
| MW | molecular weight, Molekulargewicht |
| n.n. | non nominat |
| PFA | Perfluor-Alkoxy Copolymer |
| Qu | Quartett |
| Ra | Raman |
| s | Singulett |
| T | Temperatur |
| v | sehr (very) |
| vgl. | vergleiche |
| w | weak (schwach) |
| z.B. | zum Beispiel |

4.2 Publikationen, Präsentationen, Film- und Konferenzbeiträge

Protonation of Dithiocarbamic Acid: At Nitrogen or Sulfur?

J. Axhausen, A. Kornath

19th International Symposium on Fluorine Chemistry, Jackson Hole (USA) 23.–28. August, **2009**, Poster.

Protonation of Acetamide and Thioacetamide in Superacids - Twice, once or half?

J. Axhausen, A. Kornath

16th European Symposium on Fluorine Chemistry, Ljubljana (SLO), 18.–23. July **2010**, Poster.

Protonation of Carbamic Acid Derivates

G. Rühl, J. Axhausen, A. Kornath

16th European Symposium on Fluorine Chemistry, Ljubljana (SLO), 18.–23. July **2010**, Poster.

Protonierte Blausäure

J. Axhausen, N. Götz, A. Kornath

14. Deutscher Fluortag, Dorfweil (D), 27.–29. September **2010**, Vortrag.

Beiträge zur Chemie kleiner Moleküle mit Amino- und Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppen in den supersauren Medien AsF₅/HF und SbF₅/HF

J. Axhausen, A. Kornath

15. Deutscher Fluortag, Dorfweil (D), 24.–26. September **2012**, Vortrag.

The Protonation of Dithiocarbamic acid in Superacids HF/MF₅: Synthesis and Characterization of H₂NC(SH)₂⁺MF₆⁻ (M = As, Sb)

Axhausen J., Rühl G., Kornath A., *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 1 – 6

The Protonation of Acetamide and Thioacetamide in Superacidic Solutions: Crystal Structures of [H₃CC(OH)NH₂]⁺[AsF₆]⁻ and [H₃CC(SH)NH₂]⁺AsF₆⁻

Axhausen J., Ritter C. Kornath A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 65–72.

Klimaanlage - Eine tödliche Gefahr?

M. Heckmair, *Kabel 1 (K1-Magazin)*, Filmbeitrag 19.07.2011.

<http://www.kabeleins.de/tv/k1-magazin/videos/klimaanlage-eine-toedliche-gefahr-clip>)

Das Killer-Kältemittel

F. Rosin, *Autobild*, Beiträge für Zeitschrift und Internet 07.09.2011.

<http://www.autobild.de/artikel/auto-klimaanlagen-gefaehrliches-kaeltemittel-hfo-1234yf-1893003.html>)

Brandgefährlich - Streit um das Kühlmittel R1234yf in Klimaanlagen

H. Hetznecker, *3sat (ZDF nano)*, Filmbeitrag 08.01.2013.

<http://www.3sat.de/mediathek/index.php?display=1&mode=play&obj=34179>)

Säuren eXtrem

E. Witt, *Pro 7 (Galileo)*, Filmbeitrag 03.04.2013.

<http://www.prosieben.de/tv/galileo/videos/clip/2235647-extrem-supersaeuren-1.3538222/>)

Milliarden-Poker zwischen Auto-Industrie und EU

T. Kurella, ARD (Ratgeber Auto und Verkehr), Filmbeitrag 07.04.2013.

http://mediathek.daserste.de/sendungen_a-z/11119752_ratgeber-auto-reise-verkehr/14019352_auto-klimaanlagen)