Festkörperstruktur von Bromazid

Benjamin Lyhs, Dieter Bläser, Christoph Wölper, Stephan Schulz*, Georg Jansen

Prof. Dr. G. Schmid zum 75. Geburtstag gewidmet

Kovalente Azide werden seit über 100 Jahren intensiv untersucht. Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 wurde erstmalig 1890 von Curtius synthetisiert^[1] und ihre molekulare Struktur in der Folgezeit mittels IR und Mikrowellenspektroskopie sowie Gasphasenelektronenbeugung untersucht.^[2-4] Kürzlich berichteten Klapötke *et al.* über die Festkörperstruktur von HN_3 . HN_3 kristallisiert in einer AB-Schichtstruktur, in der die über intermolekulare Wasserstoffbrücken gebildeten, nahezu planaren Schichten parallel zu (001) gepackt sind.^[5]

Neben HN_3 sind die Halogenazide XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) die einfachsten kovalenten Azide.^[6] Sie wurde bereits frühzeitig experimentell und theoretisch untersucht, insbesondere hinsichtlich ihrer Bindungssituation. IN_3 ist monomer in einer CFCl_3 Lösung und nimmt eine *trans-bent* Anordnung in der Gasphase ein,^[7] während im Festkörper eine polymere Struktur mit fehlgeordneten Azidgruppen und nahezu identischen I-N Bindungslängen (2.264(23), 2.30(3) Å) beobachtet wurde.^[8] Leider ist IN_3 bis heute das einzige mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisierte Halogenazid, was nicht zuletzt auf die große Sensibilität der Halogenazide gegenüber geringen Druckschwankungen zurückzuführen ist. Vom Bromazid wurde beispielsweise berichtet, dass es sowohl bei Druckschwankungen von $\Delta p \geq 0.05$ Torr als auch beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase explodiert.^[9] Trotzdem konnte die Gasphasenstruktur von BrN_3 , welches ebenfalls eine *trans-bent* Anordnung zeigt,^[9] mittels Elektronenbeugung bestimmt werden. Sie stimmt mit der mittels quantenchemischer Rechnungen ermittelten Struktur überein.^[10]

Wir interessieren uns seit kurzem für kovalente Hauptgruppenelementazide und berichteten über die Strukturen verschiedener Gruppe 15-Azide wie $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$, $\text{Pyr}_2\text{Bi}(\text{N}_3)_3$,^[11] dem Pentaazidoantimonit-Dianion $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ ^[12] sowie Organoantimonidiaziden $\text{RSb}(\text{N}_3)_2$.^[13] Wir weiteten diese Studien auf Halogenazide aus und berichten hier über die Einkristallstruktur von BrN_3 **1**.

Schema 1. Synthese von BrN_3

BrN_3 **1** wurde durch Reaktion von NaN_3 mit Brom synthetisiert. Das ^{14}N -NMR Spektrum einer Lösung von **1** in CDCl_3 zeigt die drei für ein kovalentes Azid erwarteten Resonanzen für N_α ($\delta = -324$, $\Delta\mu_{1/2} = 118$ Hz), N_β ($\delta = -135$, $\Delta\mu_{1/2} = 16$ Hz) und N_γ ($\delta = -170$, $\Delta\mu_{1/2} = 25$ Hz). Diese Werte weichen geringfügig von Literaturwerten für eine Lösung von **1** in CDCl_3 ab,^[7] stimmen aber sehr gut mit denen einer Lösung in CH_2Cl_2 überein,^[14] auch wenn die Halbwertsbreiten geringfügig schmaler sind.^[14] Das ^{14}N -NMR Spektrum von reinem **1** zeigt dagegen deutlich breite Signale.

Table 1. ^{14}N chemische Verschiebungen von BrN_3 .

Sample	N_α	N_β	N_γ	Ref.
BrN_3 ^[a]	-324, $\Delta\mu_{1/2}$ = 118 Hz	-135, $\Delta\mu_{1/2}$ = 16 Hz	-170, $\Delta\mu_{1/2}$ = 25 Hz	this work
BrN_3 ^[b]	-319, $\Delta\mu_{1/2}$ = 288 Hz	-134, $\Delta\mu_{1/2}$ = 22 Hz	-172, $\Delta\mu_{1/2}$ = 118 Hz	this work
BrN_3 ^[a]	-349, $\Delta\mu_{1/2}$ = 475 Hz	-122, $\Delta\mu_{1/2}$ = 30 Hz	-157, $\Delta\mu_{1/2}$ = 90 Hz	7
BrN_3 ^[c]	-328, $\Delta\mu_{1/2}$ = 220 Hz	-142, $\Delta\mu_{1/2}$ = 65 Hz	-178, $\Delta\mu_{1/2}$ = 80 Hz	14

[a] CDCl_3 [b] pur (ohne Lösungsmittel) [c] CH_2Cl_2

Abbildung 1. ^{14}N NMR Spektren von BrN_3 in CDCl_3 -Lösung (unten) und ohne zusätzliches Lösungsmittel (oben).

[*] B. Lyhs, D. Bläser, Dr. C. Wölper, Prof. S. Schulz*, Prof. G. Jansen
Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 5-7, S07 S03 C30, D-45117 Essen
Fax: (+) 201-183 3830
E-mail: stephan.schulz@uni-due.de

[**] S. Schulz und B. Lyhs danken dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für finanzielle Unterstützung sowie einem Doktorandenstipendium (B.L.).

"Supporting Informations" für diesen Artikel sind im WWW unter <http://www.angewandte.org> oder von den Autoren erhältlich.

Das Ramanspektrum von flüssigem BrN_3 **1** zeigt starke Absorptionsbanden der asymmetrischen ($\nu = 2146 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ Streckschwingungen ($\nu = 1274 \text{ cm}^{-1}$) und der $\text{N}_\alpha\text{-Br}$ ($\nu = 451 \text{ cm}^{-1}$) Streckschwingung. Die Aufnahme des Spektrums wurde durch die ausgeprägte Zersetzungsneigung von **1** unter Bestrahlung erschwert.^[15]

Einkristalle von **1** wurden direkt auf dem Diffraktometer bei einer Temperatur von 150 K mittels einer Miniaturnozonenschmelzanlage mit einem fokussierenden Infrarotlaser gezüchtet.^[16] Der IR-Laser erlaubt ein kontrolliertes Erwärmen des BrN_3 , so dass die

optimalen Wachstumsbedingungen eingestellt werden können. Das erfolgreiche Züchten von Einkristallen von **1** zeigt das große Potential dieser Methode gerade auch für die Strukturbestimmung extrem hitze- und stoßempfindlicher Verbindungen.

Abbildung 2. Festkörperstruktur von BrN₃ **1**. Thermal ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

1 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *I4₁cd* mit 16 Molekülen in der Elementarzelle in einer trans-bent Struktur.^[17] Der N_α-N_β-N_γ Bindungswinkel (172.2(11)°) ist signifikant größer als der Br-N_α-N_β Bindungswinkel (108.6(7)°). Die N_α-Br Bindungslänge (1.916(9) Å) ist geringfügig länger als die durch Pyykkö et al. bestimmte Summe der Kovalenzradien (1.85 Å),^[18] stimmt aber sehr gut mit Literaturwerten für Neutralverbindungen mit einer direkten N-Br Bindung überein.^[19] Die unterschiedlich langen N_α-N_β (1.265(9) Å) und N_β-N_γ (1.123(12) Å) Bindungslängen belegen eindeutig den kovalenten Bindungscharakter von **1**. Die experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel von **1** stimmen sehr gut mit den mittels Elektronenbeugung bestimmten Werten sowie mit den aus HF-MO und MP2 Rechnungen ermittelten Werten überein.^[9] In dieser Arbeit haben wir Rechnungen auf sehr hohem Niveau mittels Coupled-Cluster-Theorie mit iterativen Ein- und Zweifach- sowie störungstheoretischen Dreifachanregungen (CCSD(T)) durchgeführt. Der Grenzwert eines vollständigen Basissatzes wurde nahezu erreicht mit Hilfe der explizit korrelierten CCSD(T)-F12a-Methode,^[20] relativistische und Core-Valenzelektronenkorrelationsbeiträge wurden mit dem Douglas-Kroll-Heß-Hamiltonoperator bestimmt.^[21,22]

Table 2. Ausgewählte strukturelle Parameter von **1**.

	ED ^[a]	SC ^[b]	<i>ab initio</i>
N _α -Br	1.899(6)	1.916(9)	1.894
N _α -N _β	1.231(22)	1.265(9)	1.250
N _β -N _γ	1.129(22)	1.123(12)	1.134
N _α -N _β -N _γ	170.7(24)	172.2(11)	172.6
Br-N _α -N _β	109.7(11)	108.6(7)	108.6

[a] Elektronenbeugung [b] Einkristallröntgenstrukturanalyse

Geometrieoptimierungen und Berechnungen harmonischer Frequenzen mit numerischen ersten und zweiten Ableitungen für die Stickstoff- und Brommoleküle demonstrieren die Genauigkeit der verwendeten Methodik: Bindungsabstände und harmonische Frequenzen für ¹⁴N₂ wurden zu 1.009 Å und 2359 cm⁻¹ erhalten (experimentelle Werte: 1.09768 Å und 2358.57 cm⁻¹,^[23]), während für ⁷⁹Br₂ 2.278 Å und 328.5 cm⁻¹ (exp. Werte 2.28105 Å und 325.321 cm⁻¹) berechnet wurden. Ohne Berücksichtigung von relativistischen und Core-Valenzkorrelationseffekten wurde Br₂ um 0.019 Å länger und seine harmonische Frequenz um 2 cm⁻¹ niedriger gefunden. Die berechneten geometrischen Parameter von BrN₃ sind

in Tabelle 2 zusammengefasst. Hier ist anzumerken, dass sich die *ab-initio*-Bindungslängen und -winkel auf die Gleichgewichtsstruktur beziehen, während die experimentellen Daten der Tabelle 2 im Falle der Elektronenbeugungsdaten die Effekte von Schwingungsmittelung bei von Null verschiedener Temperatur sowie im Falle der Einkristallröntgenstruktur zusätzlich die Auswirkungen der Wechselwirkungen mit der Umgebung beinhalten. Dennoch stimmen die Bindungsabstände innerhalb von 0.02 Å und die Bindungswinkel innerhalb von 2° überein. Die wichtigsten Veränderungen nach Vernachlässigung von relativistischen und Core-Valenzkorrelationseffekten sind eine Verlängerung der N-Br-Bindung um 0.006 Å und eine Aufweitung des Br-N-N-Winkels um 0.3°.

Die harmonischen Schwingungsfrequenzen für ⁷⁹Br¹⁴N₃ (187, 475, 543, 698, 1189 und 2125 cm⁻¹) stimmen innerhalb von 23 cm⁻¹ mit den gemessenen Werten überein, mit Ausnahme der symmetrischen N_α-N_β-N_γ Streckschwingung, die in den Rechnungen um 85 cm⁻¹ niedriger erhalten wurde. Diese Abweichung kann nicht allein auf relativistische oder Core-Valenzkorrelationseffekte zurückgeführt werden, da diese in unseren Rechnungen die Frequenzen typischerweise um weniger als 5 cm⁻¹ ändern, sondern ist vielmehr nichtharmonischen Korrekturen geschuldet. Die Reaktionsenergie für den Zerfall von BrN₃ in Br₂ und N₂ (-403.5 kJ/mol bei 0 K) wurde unter Berücksichtigung der Nullpunktschwingungskorrektur (ZPE) berechnet, die (in harmonischer Näherung) mit -9.0 kJ/mol zu dem Wert beiträgt, während relativistische und Core-Valenzkorrelationseffekte -0.9 kJ/mol beitragen.

Im deutlichen Unterschied zur Festkörperstruktur von IN₃, die aus endlosen Ketten aufgebaut ist, die über verbrückende Iodatome mit nahezu identischen I-N_α Bindungslängen (2.264(23), 2.30(3) Å) gebildet werden, nimmt BrN₃ eine helicale Struktur im Festkörper ein. Ein derartiges Strukturmotiv wurde in der Chemie kovalenter Azide bislang noch nicht beobachtet.

Abbildung 3. Helicale Struktur von **1** aufgrund von intermolekularer Wechselwirkungen zwischen N_α und dem benachbarten Bromatom. Die Helix bildet sich über eine 4₁-Schraubenachse (y-1/2, -x+1, z+1/4).

Die Br-N_α (1.916(9) Å) und Br-N_{α'} (2.885(8) Å) Bindungslängen differieren um 0.9 Å. Der Wert von 2.885(8) Å liegt aber deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals Radien von Br und N (3.38 Å)^[20] und weist daher aus kristallographischer Sicht eindeutig auf attraktive Wechselwirkungen hin. Verglichen mit der Festkörperstruktur von HN₃ zeigt Bromazid einige frappierende Analogien. BrN₃ bildet eine Helix über eine 4₁-Schraubenachse, während für HN₃ das gleiche Strukturmotiv mit einer annähernd vierzähligen Symmetrie, jedoch ohne die Translationskomponente, beobachtet wurde. In Folge dessen bildet sich ein achteckriger Ring (Abb. 4a in Ref. [5]) aus vier HN₃

Moleküle anstelle der Helixstruktur von BrN_3 . Das Gleiche gilt für das Strukturmotiv, das in Abb. 4b in Ref. [5] gezeigt wird. Die Molekülanordnung von **1** ist wiederum von einem Ring in eine Helix umgewandelt, allerdings sind die Kontakte in diesem Strukturmotiv bei **1** im Vergleich zu denen bei HN_3 weniger eindeutig als attraktive Wechselwirkungen einzustufen. Schwache, aber eindeutig vorhandene, Wasserstoffbrücken verbinden die Moleküle in der HN_3 Struktur, begleitet von $\text{N}\cdots\text{N}$ Kontakten gerade unterhalb der Summe der van-der-Waals Radien.^[24] In **1** sind an dieser Stelle jedoch nur $\text{N}\cdots\text{N}$ Kontakte (3.094(16) Å) zu finden. Klapötke *et al.* haben diesen Kontakten schwache attraktive Wechselwirkungen zugeschrieben und dies auf die unterschiedlichen Formalladungen von N_β und N_γ in einer mesomeren Struktur zurückgeführt, auch wenn diese Grenzstruktur nicht den wichtigsten Beitrag liefert. Zusätzlich beschreiben sie diese Kontakte als Nebeneffekte der Wasserstoffbrücken. Da vergleichbare Kontakte aber nun auch in der Packung von **1** auftreten, wo sie nicht auf Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden können, erscheint eine schwach-bindende Wechselwirkung möglich. Da sie zudem nicht in IN_3 auftreten, erklären sie möglicherweise auch die Entstehung der helicalen Struktur im Festkörper von BrN_3 , während IN_3 eine Kettenstruktur zeigt. Leider führte der Versuch, ein Ramanspektrum von dem Einkristall von **1** aufzunehmen, um diese Kontakte weiter im Detail zu untersuchen, zu einer sofortigen Detonation infolge der Bestrahlung mit dem Ramanlaser, so dass leider keine weiteren experimentellen Aussagen getroffen werden können.

Das dritte Strukturmotiv in der Packung von HN_3 (Abb. 4c in [5]) findet sich ebenfalls in der Packung von **1** wieder. Vier BrN_3 Moleküle bilden einen Ring mit zweizähliger Symmetrie. Analog zu den Befunden für HN_3 sind die BrN_3 Moleküle über zwei schwache und zwei starke Kontakte miteinander verknüpft. Unabhängig davon, ob diese $\text{N}\cdots\text{N}$ Kontakte auf attraktive Wechselwirkungen hindeuten, in Kombination mit den $\text{Br}\cdots\text{N}$ Wechselwirkungen führen sie zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes (Abb. 4). Zwei dieser, über eine c-Gleitspiegelebene verwandten, Netzwerke sind ineinander verschlungen (Abb. 5).

Abbildung 4. Packungsbild von **1**. Die $\text{Br}\cdots\text{N}$ Wechselwirkungen werden durch dicke gestrichelte Linien illustriert, während die $\text{N}\cdots\text{N}$ Kontakte durch dünnen gestrichelte Linien angedeutet werden. Die aus den $\text{Br}\cdots\text{N}$ Wechselwirkungen resultierenden Helices sind parallel zur c-Achse primitiv gepackt. Unter der Annahme, dass die $\text{N}\cdots\text{N}$ Kontakte auf bindende Wechselwirkungen hinweisen, verbinden sich diese Helices zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die $\text{N}\cdots\text{N}$ Kontakte bilden ihrerseits eine Helix mit 4₁ Symmetrie.

Entlang der zweizähligen Achse parallel zu c erkennt man eine Reihe gestapelter Ringe, z.B. in der Mitte der *ab*-Schicht (andere sind nur unvollständig abgebildet).

Abbildung 5. Oben: Verschlungene Netzwerke in der Packung von **1**. Ein Netzwerk ist in blau, das andere in rot abgebildet. Die hellgrauen Linien markieren die Position der 4₁ Schraubenachse in der Mitte der Helices. Die Netzwerke sind über eine c-Gleitspiegelebene miteinander verwandt. Unten: Details der ineinander verschlungenen Netzwerke. Die durch $\text{Br}\cdots\text{N}$ Wechselwirkungen gebildete Helix (rot) wird von der durch $\text{N}\cdots\text{N}$ Kontakte gebildeten Helix (blau) durchdrungen.

Um die stabilisierende oder destabilisierende Rolle der $\text{N}\cdots\text{N}$ und $\text{Br}\cdots\text{N}$ Kontakte zu quantifizieren, wurde die Wechselwirkungsenergie eines BrN_3 Moleküls mit seinen nächsten Nachbarn im Kristall über CCSD(T)-F12a-Rechnungen mittels derselben *ab-initio*-Technologie bestimmt, wie sie weiter oben für das Monomer verwendet wurde.^[25] Die Wechselwirkungsenergie eines Dimers mit $\text{Br}\cdots\text{N}$ -Kontakt in exakt der Geometrie, die auch im Kristall vorliegt, wurde zu -13.1 kJ/mol berechnet, während für ein Dimer mit $\text{N}\cdots\text{N}$ Kontakt -6.1 kJ/mol gefunden wurden. Dieser Befund zeigt, dass letzterer den Kristall in der Tat stabilisiert. Relativistische und Core-Valenzkorrelationseffekte tragen -0.8 kJ/mol zum ersten Wert bei, während ihr Einfluss für den $\text{N}\cdots\text{N}$ -Kontakt völlig vernachlässigbar ist. Man sollte beachten, dass die intermolekulare $\text{Br}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkung ziemlich bedeutsam ist und ca. 60% der für die Wasserstoffbrückenbindung im dimeren Wassermolekül beobachteten 21 kJ/mol beträgt.^[26] Diese starken

Wechselwirkungen sind hauptsächlich verantwortlich für die Stabilität des Kristalls.

Um die Gründe für die Stärke dieser Wechselwirkungen zu beleuchten wurden DFT-SAPT-Berechnungen vorgenommen, d. h. Rechnungen mit symmetrieadaptierter intermolekularer Störungstheorie basierend auf einer dichtefunktionaltheoretischen Beschreibung der Monomere.^[27] Dabei wird die Wechselwirkungsenergie als Summe von elektrostatischen, Induktions- und Dispersionsenergiebeiträgen erhalten, zu denen noch repulsive Austauschkorrekturen hinzutreten, die die energetischen Konsequenzen des Antisymmetrieprinzips berücksichtigen.^[28] Man sollte beachten, dass in DFT-SAPT keinerlei Multipolentwicklung zur Berechnung dieser Beiträge verwendet wird, sondern sie vielmehr aus Elektronendichten, Dichtematrizen und entsprechenden statischen und dynamischen Responseeigenschaften bestimmt werden. Unter Vernachlässigung relativistischer Effekte wird die Wechselwirkungsenergie der Dimerstruktur mit $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ -Kontakt zu -12.6 kJ/mol berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem nichtrelativistischen CCSD(T)-Wert von -12.3 kJ/mol. Während die Partialladungen einer natürlichen Populationsanalyse (NPA^[29]) mit +0.19e für das Br-Atom und mit -0.39e für das N_α -Atom suggerieren, dass der elektrostatische Beitrag der Hauptbeitrag sein könnte, zeigt Abbildung 6, dass der Dispersionsbeitrag noch etwas bedeutsamer ist. Dies spiegelt die große Polarisierbarkeit des Bromatoms wieder, die auch in der Wichtigkeit des Induktionsbeitrags sichtbar wird. Für die Dimerstruktur mit $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontakt beträgt die DFT-SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie -6.0 kJ/mol, in exzellenter Übereinstimmung mit dem CCSD(T)-Resultat. Wie aufgrund der NPA-Partialladungen von +0.18e für N_β und +0.02e für N_γ zu erwarten war,^[30] ist der elektrostatische Wechselwirkungsenergiebeitrag sehr viel geringer als der beim $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ -Kontakt. Aufgrund der unvollständigen Abschirmung der Anziehung zwischen Kernen und Elektronen der verschiedenen Moleküle durch die Elektron-Elektron- und Kern-Kern-Abstoßungen handelt es sich dennoch um einen anziehenden Beitrag. Nichtsdestotrotz ist die Dispersionsenergie der dominante stabilisierende Beitrag im Falle des $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontaktes.

Abbildung 6. Elektrostatische, E_{el} , Austausch-, E_{exch} , Induktions-, E_{ind} , und Dispersions-, E_{disp} , DFT-SAPT-Beiträge zur totalen Wechselwirkungsenergie, E_{int} , für ein Dimer mit $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ und $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ Kontakten in der im Kristall beobachteten Geometrie.

Experimenteller Teil

Bromazid ist potentiell toxisch und kann unter verschiedenen Bedingungen explosionsartig zerfallen! Es sollte mit größter Sorgfalt und nur in kleinen Mengen (< 2 mmol) mit entsprechender Schutzausrüstung (Sicherheitsschilde, Schutzbrille, Gesichtsschutz, Lederhandschuhe, Schutzmantel (Leder) und Ohrschützer) gehandhabt werden. Wann immer möglich sollten Teflonbehälter benutzt werden, um im Explosionsfall Splitterbildung vorzubeugen. Das Ignorieren der geschilderten Schutzvorkehrungen kann erhebliche Schäden nach sich ziehen. Alle Reaktionen wurden in FEP-Röhrchen durchgeführt. Flüchtige Verbindungen wurden an einer kombinierten Stahl-Teflon-FEP Vakuumapparatur abgefüllt, nichtflüchtige Substanzen unter Argon in einer Glovebox. CDCl_3 wurde sorgfältig über Molekularsieb (3 Å) getrocknet und vor Gebrauch entgast. Die ^{14}N NMR Spektren wurden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei 25 °C mit 21.7 MHz aufgenommen und auf externes CH_3NO_2 ($\delta(^{14}\text{N}) = 0$) referenziert. Die Ramanspektren wurden mit einem Bruker FT-Ramanspektrometer RFS 100/S mit der 1064 nm Linie eines Nd:YAG Lasers gemessen. Die zurückgestreute (180°) Strahlung wurde analysiert (Stoke-Bereich: 0 to 3500 cm^{-1}). Die flüssige Probe wurde in abgeschmolzenen Glaskapillaren (400 Scans und einer Auflösung von 2 cm^{-1}) und einer Laserleistung von 40 mW vermessen. Leider führte der Versuch, ein Ramanspektrum des BrN_3 Einkristalls direkt auf dem Diffraktometer zu messen (80 mW Leistung), zu einer spontanen Explosion.

BrN_3 (1). 0.14 g (2.15 mmol) NaN_3 wurden in der Glovebox in ein FEP Reaktionsröhrchen abgefüllt. 80 μL (1.55 mmol) Br_2 wurde auf das NaN_3 bei -196 °C aufkondensiert. Das Röhrchen wurde anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur für 30 Minuten gehalten. Anschließend wurde die resultierende Reaktionsmischung langsam auf -15 °C abgekühlt und das BrN_3 in ein zweites, auf -80 °C gekühltes, FEP Röhrchen umkondensiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, um reines BrN_3 zu erhalten.

Raman (40 mW, 25 °C, 400 Scans): $\nu = 2146, 1273, 451, 303, \text{cm}^{-1}$. $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): $\delta = -135$ (s, N_β , $\Delta\nu_{1/2} = 16$ Hz), -170 (s, N_γ , $\Delta\nu_{1/2} = 25$ Hz), -324 (s, N_α , $\Delta\nu_{1/2} = 118$ Hz). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ (pure BrN_3): $\delta = -134$ (s, N_β , $\Delta\nu_{1/2} = 22$ Hz), -172 (s, N_γ , $\Delta\nu_{1/2} = 182$ Hz), -319 (s, N_α , $\Delta\nu_{1/2} = 288$ Hz).

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Keywords: Kovalente Azide · XRD · Bromazid · *ab initio* Rechnungen

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, In *Chemistry of the Elements*, 1st ed., Pergamon Press, Amsterdam, **1984**, p. 12.
- [2] E. H. Eyster, *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 135-142.
- [3] E. Amble, B. P. Daley, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1422-142.
- [4] V. R. Schomaker, A. Spurr, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1184-1187.
- [5] J. Evers, M. Göbel, B. Krumm, F. Martin, S. Medvedev, G. Oehlinger, F. X. Steemann, I. Troyan, T. M. Klapötke, M. I. Eremets *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12100-12105.
- [6] Für Referenzen siehe: I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 559-568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 511-520.
- [7] P. Geissler, T. M. Klapötke, H.-J. Kroth, *Spectrochim. Acta* **1995**, *51A*, 1075-1078.
- [8] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. v. R. Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 289-290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 275-276.
- [9] M. Hargittai, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, M. Kolonits, I. Hargittai, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 773-774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 759-760.
- [10] a) M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3647-3655; b) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4343-4346.
- [11] S. Schulz, B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3401-3403.
- [12] B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 11394.
- [13] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4914-4920.
- [14] T. M. Klapötke, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2701-2704.
- [15] Details werden im "Supporting Information File" gegeben.
- [16] R. Boese, M. Nussbaumer, "In Situ Crystallisation Techniques", In "Organic Crystal Chemistry", Ed. D.W. Jones, Oxford University Press, Oxford, England, (1994) 20-37.
- [17] Bruker AXS SMART Diffraktometer mit APEX2 Detektor ($\text{MoK}\alpha$ Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å; $T = 150(1)$ K). Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) und gegen F^2 verfeinert. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde nach dem Multi-Scan-Verfahren (Bruker AXS APEX2) durchgeführt. Ein geeigneter Einkristall wurde mittels eines *in-situ* Zonenschmelzverfahrens in einer Quarzkapillare mit einer IR-Laser gezogen. Das experimentelle Setup erlaubt lediglich ω Scans mit χ von 0° . Jede andere Orientierung hätte die Kapillare aus dem Kühlbereich entfernt und zu einem Schmelzen des Kristalls geführt. Diese experimentelle Anordnung limitiert die Vollständigkeit der Daten je nach Kristallsystem auf 65% bis 90%. **1**: BrN_3 , $M = 121.94$, gelber Kristall ($0.27 \times 0.05 \times 0.03$ mm); tetragonal, Raumgruppe $I4_1cd$; $a = 13.1873(12)$, $b = 13.1873(12)$, $c = 7.266(3)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1263.6(5)$ Å³; $Z = 16$; $\mu = 12.736 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.564 \text{ g cm}^{-3}$; 3541 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$), 586 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1904$); 37 Parameter, 1 Restraint; Größtes Max./Min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese $0.620 \text{ eÅ}^{-3}/-0.613 \text{ eÅ}^{-3}$; max./min. Transmission $0.75/0.17$; $R_1 = 0.0423$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (all data) = 0.0616. Flack absoluter Strukturparameter $0.11(6)$ in der finalen Strukturfaktorberechnung (a) H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876-881. b) G. Bernadinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 500-511.). Details der Kristallstrukturbestimmung von **1** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland (Fax: +49-7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de,) unter Angabe der Nummer CSD-423741 angefordert werden.
- [18] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.
- [19] Eine Suche in der Cambridge Structure Database (CSD) search (Version 5.32 Update August 2011) mit ConQuest (Version 1.13) ergab 41 Verbindungen (30 neutral, 11 ionisch) mit einer N-Br Bindung und einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.89 Å.
- [20] a) T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221106-1-4; b) G. Knizia, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054104-1-20.
- [21] G. Jansen, B. A. Heß, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6016-6017.
- [22] CCSD(T)-F12a- und F12-b-Berechnungen wurden mit einem Gaussorbital-Basissatz augmentierter triple-zeta-valence-Qualität durchgeführt (aug-cc-pVTZ; siehe: R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796-6806.), wobei die passenden Hilfsbasissätze für die verwendeten Näherungen (density-fitting (DF) und Einheitseinschub (RI)) zum Einsatz kamen (a) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4285-4291; b) F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3175-3183). Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Molpro ausgeführt (MOLPRO, Version 2010.1, ein Paket von ab-initio-Programmen, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf, siehe <http://www.molpro.net>). Die kombinierten Effekte von relativistischen Korrekturen und Core-Valenzelektronenkorrelation des Bromatoms wurden durch Standard-CCSD(T)-Berechnungen mit dem relativistischen Douglas-Kroll-Heß-Hamiltonoperator zweiter Ordnung ermittelt, wobei der Basissatz für Brom durch aug-cc-pwCVTZ-DK (B. Prascher, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, Jr., A. K. Wilson, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 69-82.) und der für Stickstoff durch aug-cc-pVTZ-DK ersetzt und die 3d-Schale des Bromatoms in die Korrelationsbehandlung einbezogen wurde. Die Veränderung der betrachteten molekularen Eigenschaft gegenüber dem nicht-relativistischen CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Resultat ohne 3d-Korrelation wurde dann zum entsprechenden CCSD(T)-F12a-Wert addiert. Weitere Details und (nahezu identische) CCSD(T)-F12b-Resultate finden sich im Supplement.
- [23] K. P. Huber, G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules" (data prepared by J. W. Gallagher and R. D. Johnson, III) in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P. J. Linstrom, W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- [24] Mit dem Begriff "Kontakt" werden im Folgenden Abstände unterhalb der Summe der van-der-Waals Radien beschrieben.
- [25] Der Basissatzsuperpositionsfehler wurde durch Anwendung der Counterpoise-Korrektur berücksichtigt (S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553-566.).
- [26] Siehe folgende und darin zitierte Literatur: A. D. Buckingham, J. E. Del Bene, S. A. C. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 1-10.
- [27] a) G. Jansen, A. Heßelmann, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11156-11157; b) A. Heßelmann, G. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5010-5014; c) A. J. Misquitta, R. Podeszwa, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214103-1-14.
- [28] DFT-SAPT-Berechnungen wurden mit der density-fitting-Näherung wie im Molpro implementiert (A. Heßelmann, G. Jansen, M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014103-1-17.) unter Verwendung von aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Orbitalbasissätzen und den oben angegebenen passenden Hilfsbasissätzen durchgeführt. Dispersions- und Austausch-Dispersionsenergien wurden mit Orbitalen berechnet, die mit einer asymptotisch korrigierten Variante des Perdew-Burke-Ernzerhof Austausch-Korrelationspotentials (PBEAC) bestimmt wurden, in Kombination mit der adiabatischen lokalen Dichtenäherung (ALDA) für den Austausch-Korrelationskernel. Die verbleibenden DFT-SAPT-Beiträge sowie die Partialladungsanalyse wurden mit dem entsprechenden Hybrid-Austausch-Korrelationspotential, welches 25% exakten Austausch beinhaltet, erhalten (PBE0AC, siehe A. Heßelmann, G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 464-470; A. Heßelmann, G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 319-325.). Die Dispersions- und Austausch-Dispersionsbeiträge zweiter Ordnung

wurden im Beitrag E_{disp} zusammengefasst, welcher zu seinem Grenzwert für den vollständigen Basissatz mit Hilfe der $1/X^3$ -Zweipunktstandardformel für $X=3$ und 4 extrapoliert wurde (A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 243-252). Die verbleibenden Beiträge wurden direkt den aug-cc-pVQZ-Resultaten entnommen. Während E_{el} und E_{exch} die elektrostatischen und Austauschbeiträge erster Ordnung bedeuten, steht E_{ind} für die Summe aus Induktions- und Austausch-Induktionsbeiträgen zweiter Ordnung sowie der $\delta(\text{HF})$ -Abschätzung der Beiträge höherer Ordnung.

[29] a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735-746; b) A. E. Reed, L. A. Curtis, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926.

[30] Der mesomeren Struktur mit entgegengesetzten Formalladungen an N_β und N_γ wurde von Klapötke et al. eine bedeutende Rolle bei der Festkörperstruktur von HN_3 zugesprochen. Für die Struktur von BrN_3 spielt diese Grenzform nach unseren Rechnungen dagegen keine Rolle.

Entry for the Table of Contents

Layout 1:

Bromine Azide

Benjamin Lyhs, Dieter Bläser, Christoph Wölper, Stephan Schulz*, Georg Jansen

Page – Page

Festkörperstruktur von Bromazid

Helicale Struktur von BrN_3 im Festkörper – ein neuartiges Strukturelement für kovalente p-Block-Azide.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

This text is made available via DuEPublico, the institutional repository of the University of Duisburg-Essen. This version may eventually differ from another version distributed by a commercial publisher.

DOI: 10.1002/ange.201108092

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20201112-094956-3

This is the **peer reviewed version** of the following article: Angew. Chem. 2012,124, 2008-2013, which has been published in final form at: <https://doi.org/10.1002/ange.201108092>

All rights reserved.