Festkörperstrukturvergleich der Halogenazide XN_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

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

Prof. Dr. Peter G. Jones nachträglich zum 60. Geburtstag gewidmet

Kovalente Azide sind sowohl für den anorganisch als auch theoretisch interessierten Chemiker eine Herausforderung. Das erstmalig von Curtius 1890 synthetisierte HN_3 **1**^[1] sowie die Halogenazide ($\text{X} = \text{F}$ **2**, Cl **3**, Br **4**, I **5**), die zwischen den Jahren 1900 (IN_3)^[2] und 1942 (FN_3)^[3] erstmalig beschrieben wurden, zeigen eine bemerkenswerte Reaktivität.^[4-7] Für theoretische Studien waren und sind sie aufgrund ihres einfachen Aufbaus aus nur vier Atomen interessant, da für Berechnungen die höchsten theoretischen Basissätze verwendet werden können und detaillierte Einblicke in die Natur der kovalenten Bindung erlauben.^[8-16] Aufgrund ihrer ausgeprägten Schlag- und Temperaturempfindlichkeit war eine Charakterisierung bislang nahezu ausschließlich auf spektroskopische Methoden wie NMR,^[17-21] IR,^[8,22-25] Photoelektronen^[26-28] und Mikrowellenspektroskopie^[29-32] sowie Elektronenbeugung^[8,33] beschränkt. Lediglich von IN_3 **5a**^[34] und HN_3 **1**^[35] waren die Festkörperstrukturen bekannt. Darüber hinaus berichteten wir kürzlich über die Festkörperstruktur von BrN_3 **4**,^[36] die durch – von intermolekularen $\text{Br} \cdots \text{N}_\alpha$ und $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ Wechselwirkungen gebildete – Helices geprägt ist.

An dieser Stelle berichten wir von den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des ClN_3 (**3**), einer Neubestimmung der Struktur des IN_3 **5a** sowie der Struktur eines weiteren bis dato unbekannten Polymorphs des Iodazids **5b** und nehmen einen Strukturvergleich aller bislang bekannten Halogenazide (**3**, **4**, **5a**, **5b**) vor. Mit Hilfe theoretischer Untersuchungen wurde die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen im Detail ergründet.

3 wurde durch Reaktion von NaN_3 mit Natriumhypochlorid und Boronsäure, **5** durch Reaktion von AgN_3 mit Iod synthetisiert.

Schema 1. Synthesen von ClN_3 **3** und IN_3 **5**.

N_α ($\delta = -274$, $\Delta\mu_{1/2} = 145$ Hz), N_β ($\delta = -123$, $\Delta\mu_{1/2} = 28$ Hz) und N_γ ($\delta = -113$, $\Delta\mu_{1/2} = 36$ Hz), die gut mit früheren Werten einer CDCl_3 -Lösung (-269.9 , $\Delta\mu_{1/2} = 240$ Hz, N_α ; -119.2 , $\Delta\mu_{1/2} = 20$ Hz, N_β ; -109.3 , $\Delta\mu_{1/2} = 50$ Hz, N_γ)^[20] und einer CD_2Cl_2 Lösung von **3** (-271.2 N_α ; -123.7 N_β , -114.1 N_γ) übereinstimmen.^[17] Eine Lösung von **5** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ zeigt ebenfalls drei (breite) Resonanzen für N_α ($\delta = -359$, $\Delta\mu_{1/2} = 540$ Hz), N_β ($\delta = -127$, $\Delta\mu_{1/2} = 12$ Hz) und N_γ ($\delta = -165$, $\Delta\mu_{1/2} = 250$ Hz), die leicht von den berichteten Werten einer CDCl_3 Lösung (-349.2 , $\Delta\mu_{1/2} = 450$ Hz, N_α ; -122.0 , $\Delta\mu_{1/2} = 20$ Hz, N_β ; -157.0 , $\Delta\mu_{1/2} = 85$ Hz, N_γ) abweichen.^[20] Die Raman Spektren von **3** und **5** zeigen starke Absorptionsbanden aufgrund von asymmetrischen ($\nu = 2062$ cm^{-1} **3**; 2072 cm^{-1} **5**) und symmetrischen $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ Streckschwingungsmoden ($\nu = 1134$ cm^{-1} **3**; 1220 cm^{-1} **5**) und der $\text{N}_\alpha\text{-Cl/I}$ ($\nu = 542$ cm^{-1} **3**; 412 cm^{-1} **5**) Streckschwingung,^[37] in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.^[9,10,38] Das Ramanspektrum von **5** im Niederfrequenzbereich ist infolge seiner polymeren Struktur komplexer als das von **3**.

Die Kristallzucht ist bei den Halogenaziden üblicherweise durch deren ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber kleinsten Druck- oder Temperaturschwankungen erschwert. Unter Einsatz eines IR-Lasers mit einem Miniatur-Zonenschmelzverfahren, das bereits bei der Strukturaufklärung des BrN_3 ^[36] erfolgreich eingesetzt werden konnte, konnte trotzdem ein Einkristall von **3** bei 150 K direkt auf dem Diffraktometer gezüchtet werden. Die Kristalle von **5a,b** wurden durch langsame Sublimation erhalten.

Abbildung 1. Molekülbild von ClN_3 **3**. Thermaleelipse mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Das ^{14}N NMR Spektrum von reinem **3** zeigt drei Resonanzen für

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

[**] S. Schulz and B. Lyhs gratefully acknowledge the Fonds der Chemischen Industrie (FCI) for financial support and a doctoral fellowship (B.L.).

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

ClN_3 **3** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$ mit vier Molekülen (alle vier Atome liegen auf einer Spiegelebene) in der Elementarzelle^[40] und nimmt wie die anderen Halogenazide eine „trans-bent“-Struktur ein. Die $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ ($170.1(5)^\circ$) und $\text{Cl-N}_\alpha\text{-N}_\beta$ Bindungswinkel ($108.7(4)^\circ$) sind vergleichbar mit denen des BrN_3 **4**. Die $\text{N}_\alpha\text{-Cl}$ Bindung ist mit $1.748(5)$ Å aufgrund des kleineren kovalenten Radius des Cl verglichen mit Br kürzer als die $\text{N}_\alpha\text{-Br}$ Bindung in **4** ($1.916(9)$ Å), jedoch etwas länger als die Summe der Kovalenzradien (1.70 Å)^[41] und die mittlere Bindungslänge von terminalen N-Cl Bindungen.^[42] Die $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ ($1.258(6)$ Å) und $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ ($1.115(7)$ Å) Bindungslängen unterscheiden sich deutlich, was typisch für kovalent-gebundene Azide ist. Die Bindungslängen- und -winkel stimmen hervorragend mit denen aus Mikrowellenspektroskopiestudien ($\text{N}_\alpha\text{-Cl}$ 1.745 Å, $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ 1.252 Å, $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ 1.133 Å; $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ 171.56° , $\text{Cl-N}_\alpha\text{-N}_\beta$

108.40°^[31] und theoretischen Studien überein.^[9-12] **3** bildet ein durch Cl $\cdots$ Cl Wechselwirkungen verknüpftes Kettenpolymer über 2₁ Symmetrie (Abbildung 3), vergleichbar mit dem Fischgrätenmuster, das in den Festkörperstrukturen der elementaren Halogene X₂ zu beobachten ist. Im Festkörper bilden die Cl₂-Moleküle jedoch eine weitere Cl $\cdots$ Cl Wechselwirkung am „anderen Ende“ des Moleküls aus, die in der Packung von **3** fehlt. Der entsprechenden N $\gamma\cdots$ N γ Abstand ist mit 3.121(13) Å (N3 $\cdots$ N3[-x, -y+1, z+1/2]) länger als die Summe der Van-der-Waals-Radien und schließt somit eine packungsbestimmende Wechselwirkung aus. Aufgrund der Zentrosymmetrie des Chlormoleküls kristallisiert Cl₂ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cmca*, wohingegen **3** in der analogen nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cmc*2₁ kristallisiert. Die Anordnung der Kettenpolymere muss durch das Bestreben nach dichtester Packung bestimmt sein, da keine weiteren gerichteten Wechselwirkungen zu finden sind.

Abbildung 2. Ketten in der Packung von **3** durch 2₁ Schraubenachsen gebildet (-x, -y+2, z+1/2).

Abbildung 3. Kettenpolymer der beiden Polymorphe von **5**. Die Azideinheiten sind zu gleichen Teilen über zwei Positionen fehlgeordnet (eine davon in blasser Farbe dargestellt). Das Polymer wird durch Translation parallel zu *c*-Achse gebildet.

Beide Polymorphe des IN₃ **5a,b** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbam* mit Iod und den Stickstoffatomen auf (verschiedenen) Spiegelebenen, wobei die Azideinheit in beiden Polymorphen über zwei Positionen fehlgeordnet ist.^[40] In beiden Polymorphen liegt IN₃ in Form von eindimensionalen Polymeren vor. Als Konsequenz der Fehlordnung besetzen die N γ beider Lagen der Azidgruppe sowohl in **5a** als auch in **5b** dieselbe Position. Auch wenn der Aufbau der Polymerketten beider Strukturen nahezu identisch ist, unterscheiden sich deren Anordnung in der Packung. Dieser Unterschied wird in einer Ansicht parallel zu *c*-Achse besonders deutlich (Abbildung 4). Die

Polymere stapeln sich parallel zu (-120) in **5a** bzw. (100) in **5b**. Auch wenn sich ihre Packungen grundsätzlich unterscheiden, können die Polymere durch Rotation jedes zweiten Polymerstapels um etwa 90° parallel zu *c*-Achse, (gefolgt von leichten Verschiebungen zugunsten einer dichteren Packung) ineinander überführt werden. Da sich die intermolekularen Wechselwirkungen gleichen und die Dichte beider Polymorphe sehr ähnlich ist, ist eine geringe Energiedifferenz anzunehmen.

Abbildung 4. Anordnung der Polymerketten in **5**. Ein Kettenstapel ist hervorgehoben. Ansicht entlang der Polymerketten parallel zur *c*-Achse. Die N γ beider Fehlordnungskomponenten teilen sich eine Position. **Links:** Packung von **5a**. **Rechts:** Packung von **5b**.

Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter der kovalenten Azide XN₃ (X = Cl **3**, Br **4**, I **5a,b**). Den Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] der Azidgruppen in **5a** und **5b** ist aufgrund der Fehlordnung nur geringe Aussagekraft beizumessen.

	ClN ₃ 3	BrN ₃ 4	IN ₃ 5a	IN ₃ 5b
N α -X	1.747(5)	1.916(9)	2.266(5), 2.276(4)	2.264(4), 2.276(4)
N α -N β	1.258(6)	1.265(9)	1.220(13), 1.242(12)	1.211(11), 1.244(11)
N β -N γ	1.116(6)	1.123(12)	1.093(9), 1.069(9)	1.169(10), 1.059(9)
N α -N β -N γ	170.1(7)	172.2(11)	178.9(10), 177.2(9)	175.8(9), 177.6(10)
X-N α -N β	108.7(4)	108.6(7)	118.0(2), 114.8(2)	117.9(2), 114.8(2)

Abbildung 5. Helicale Struktur der eindimensionalen Polymere von **4**, die durch 4₁ Schraubenachsen ($y-1/2$, $-x+1$, $z+1/4$) erzeugt werden.

Die Halogenazide unterscheiden sich am deutlichsten in der Art ihrer intermolekularen Wechselwirkungen. **3** zeigt Cl $\cdots$ Cl Wechselwirkungen wie sie in elementaren Chlor vorkommen, wohingegen **4** und **5a,b** X $\cdots$ N Wechselwirkungen zeigen. Diese Beobachtung ist unerwartet, da die Tendenz zur Ausbildung von Interhalogenwechselwirkungen mit der Ordnungszahl des Halogens zunimmt. Obwohl die Wechselwirkungen bei BrN₃ (**4**) und beiden Polymorphen von IN₃ topologisch identisch sind, unterscheiden sie sich. In den Strukturen von **5a** und **5b** ist eine planare kettenförmige Anordnung mit isometrischen I-N Bindungen zu beobachten (Fig. 4), während **4** ein helicales Polymer (Fig. 5) mit deutlich kürzeren (1.916(9) Å) intramolekularen als intermolekularen (2.885(8) Å) Br-N Bindungen bildet. Die Ursache für diese Strukturunterschiede lässt sich nicht zweifelfrei feststellen, basiert aber vermutlich auf der Existenz (**4**) bzw. Nicht-Existenz (**5a,b**) der N $\beta\cdots$ N γ Wechselwirkung sowie der Größe der Atomradien und den damit verbundenen Unterschieden für die dichteste Packung.

Da ClN₃ **3** im Festkörper in isolierten molekularen Einheiten vorliegt, haben wir zum Vergleich die Gasphasenstrukturen und harmonischen Frequenzen mit explizit korrelierten Coupled-Cluster-Methoden auf CCSD(T)-F12a Niveau berechnet.^[44] Die Korrelation von Kern- und Valenzelektronen des Chloratoms und relativistische Effekte wurden auf Douglas-Kroll-Hess-Niveau mit CCSD(T) berechnet.^[45,46] Mit derselben Methode konnten wir bereits für die Strukturen und harmonischen Frequenzen von BrN₃, Br₂, und N₂ sehr gute Übereinstimmungen mit experimentelle Daten erreichen.^[36] Für den Cl-Cl Bindungsabstand im Cl₂ Molekül haben wir 1.981 Å und für die harmonische Frequenz 563.7 cm⁻¹ errechnet, was gut mit den spektroskopischen Werten von 1.987 Å bzw. 559.7 cm⁻¹ übereinstimmt.^[47] Die Vernachlässigung der Korrelation zwischen Kern- und Valenzelektronen und von relativistischen Effekten hat eine leichte Bindungsverlängerung (um 0.015 Å) und eine Rotverschiebung der harmonischen Frequenz um 5 cm⁻¹ zur Folge. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse unserer Rechnungen zu **3** sowie frühere Ergebnisse von Palmer et al. (MP2 TZVP 83, B3LYP TZVP 83)^[48] als auch verschiedener experimenteller Bestimmungen zusammen.

Tabelle 2. Vergleich ausgewählter Strukturparameter von ClN₃ **3** [Röntgenstrukturanalyse (RSA), Mikrowellenspektroskopie (MW)^[31]], Berechnungen (MP2, B3LYP,^[48] CCSD(T)-F12 (diese Arbeit)].

	RSA	MW	MP2	B3LYP	CCSD(T)-F12
N α -X	1.747(5)	1.745(5)	1.766	1.794	1.736
N α -N β	1.258(6)	1.252(10)	1.256	1.244	1.254
N β -N γ	1.116(6)	1.133(10)	1.147	1.131	1.133
N α -N β -N γ	170.1(7)	171.56(30)	171.6	172.0	172.4
X-N α -N β	108.7(4)	108.40(30)	109.0	109.7	108.7

Die CCSD(T)-F12 Strukturdaten stimmen sehr gut (innerhalb 0.01 Å und besser als 1 Grad) und in der Regel etwas besser als die früheren quantenchemischen Daten mit den Mikrowellendaten und den Einkristallstrukturdaten überein.^[48] Die größten Unterschiede zwischen ab initio und Einkristalldaten wurden für den N β -N γ Abstand (kleiner als 0.02 Å) und den N α -N β -N γ Winkel (ca. 2 Grad) gefunden. Eine Vernachlässigung von relativistischen Effekten und der Korrelation von Kern- und Valenzelektronen hat mit Ausnahme einer Verlängerung der N-Cl Bindung um 0.009 Å nur marginalen Einfluss auf die Strukturparameter.

Die harmonischen Schwingungsfrequenzen für ³⁵Cl¹⁴N₃ (214, 533, 565, 736, 1178, bzw. 2137 cm⁻¹) sind 13 – 75 cm⁻¹ größer als die gemessenen Raman Frequenzen (siehe oben), was durch anharmonische Effekte erklärt werden kann. Die Zersetzung von ClN₃ zu Cl₂ und N₂ ist mit der Freisetzung von -791.8 kJ/mol bei 0 K verbunden, also fast doppelt so viel wie für BrN₃ (-403.5 kJ/mol).^[36] Die harmonische Nullpunktsschwingungsenergie trägt -18.4 kJ/mol zu ersterem Wert bei relativistischen Effekten und Kern-/Valenzelektronenkorrelation lediglich -1.0 kJ/mol bei.

Abbildung 6. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen ClN₃ Molekülen.

Die Wechselwirkungsenergien eines ClN₃ Moleküls (weißes Molekül in Abb. 6) mit seinen nächsten Nachbarn in der Kristallpackung wurden mit derselben CCSD(T)-F12 Methode berechnet, die auch zur Strukturberechnung eines isolierten ClN₃ Moleküls verwendet wurde. Der N γ -N γ Kontakt in der *ac*-Ebene (blaues Molekül, Nachbar A) zeigt mit -3.0 kJ/mol die schwächste Wechselwirkung. Der Wert von -5.2 kJ/mol für den Cl $\cdots$ Cl Kontakt (grün, Nachbar B) stimmt gut mit dem für ein T-förmiges Cl₂-Dimer gefundenen Wert überein.^[49] Die Wechselwirkung mit dem in der Ebene parallel verschobenen Molekül (rot, Nachbar C) ist geringfügig stärker (-5.7 kJ/mol). Die stärkste Wechselwirkung ist zum Molekül in der benachbarten Schicht zu finden (schwarz, Nachbar D), deren Energie zu -12.2 kJ/mol berechnet wurde. Diese Werte sind kaum durch relativistische Effekte oder elektronische Korrelationen beeinflusst. Nur der Cl $\cdots$ Cl Kontakt wird bei deren Vernachlässigung 0.2 kJ/mol schwächer.

Abbildung 7 stellt das Ergebnis einer Analyse dieser Wechselwirkungen bezüglich ihrer Energiebeiträge dar, das durch symmetrieangepasste Störungstheorie in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie (DFT-SAPT) erhalten wurde.^[50,51] Die Gesamtwechselwirkungsenergie E_{int} wird als Summe der elektrostatischen (E_{el}), Induktions- (E_{ind}) und Dispersionsanteile (E_{disp}) sowie einer Austauschkorrektur, die den abstoßenden Effekt des Elektronenaustausches zwischen überlappenden Monomeren berücksichtigt, berechnet. Während der Austauschterm erster Ordnung, E_{exch} , als wichtigster Term dieser Art explizit in Abb. 7 dargestellt ist, sind Austauschdispersion in E_{ind} bzw. Austauschinduktion in E_{disp} enthalten. Die DFT-SAPT Gesamtwechselwirkungsenergien von -3.0, -5.5, -6.0, und -12.1 kJ/mol für die Wechselwirkungen mit den Nachbarn A, B, C und D stimmen innerhalb von 0.3 kJ/mol mit den Werten der Coupled-Cluster-Ergebnisse überein. Den größten attraktiven Energiebeitrag liefert bei allen Wechselwirkungen die Dispersion, die bei der Wechselwirkung mit Nachbar D besonders groß wird. Den zweitgrößten Beitrag liefert ebenfalls in allen Fällen der abstoßende Austauschterm erster Ordnung. Elektrostatik und Induktion spielen für die Gesamtenergie dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Dies

steht im Einklang mit einer Populationsanalyse des CIN_3 Moleküls,^[52] die mit +0.12 und +0.03 e vergleichsweise geringe Ladungen der terminalen Cl und N_γ Atome und etwas höhere für N_α (-0.34 e) und N_β (+0.19 e) ergab. Zusammenfassend lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den CIN_3 Molekülen im Kristall als typische *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen beschreiben, wobei insbesondere die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Schichten den Kristallverband stabilisieren.

Figure 7. Elektrostatistische, E_{el} , Austausch, E_{exch} , Induktions, E_{ind} , und Dispersions, E_{disp} DFT-SAPT Beiträge zur Gesamtwechselwirkungsenergie, E_{int} , für die Wechselwirkung mit verschiedenen Nachbarmolekülen.

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

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

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

- [1] T. Curtius, *Berichte* **1890**, 23, 3023-3033.
- [2] A. Hantzsch, M. Schumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 522.
- [3] J. F. Haller, Ph.D. Dissertation, Cornell University, **1942**.
- [4] For a review article see: a) K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 253-284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 240-246; b) K. Dehnicke, *Adv. Inorg. Chem.* **1983**, 26, 169-200. c) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke *Comments Inorg. Chem.* **1994**, 15, 137-169.
- [5] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 527-534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 507-514.
- [6] W. Fraenke, T. M. Klapötke, in *Inorganic Chemistry Highlights* (Eds.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Chichester, **2002**.
- [7] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 559-568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 511-520.

- [8] 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.
- [9] M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3647-3655.
- [10] A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4343-4346.
- [11] T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 443-451.
- [12] S. Shen, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.* **2003**, 661-662, 49-64.
- [13] Y. Zeng, L. Meng, S. Zheng, D. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 378, 128-134.
- [14] M. H. Palmer, A. D. Nelson, *J. Mol. Struct.* **2006**, 825, 93-100.
- [15] M. H. Palmer, A. D. Nelson, *J. Mol. Struct.* **2007**, 828, 91-101.
- [16] W. K. Seok, T. M. Klapötke, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, 31, 781-788.
- [17] J. Müller, *Z. Naturforsch.* **1978**, 33b, 993-996.
- [18] D. Magan Kanjia, J. Mason, I. A. Stenhouse, R. E. Banks, N. D. Venayak, *Perkin Trans.* **1981**, 2, 975-979.
- [19] G. Schatte, H. Willner, M. Willert-Porada, *Magnet. Res. Chem.* **1992**, 30, 118-123.
- [20] P. Geissler, T. M. Klapötke, H.-J. Kroth, *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A, 1075-1078.
- [21] T. M. Klapötke, *Polyhedron* **1997**, 16, 2701-2704.
- [22] E. H. Eyster, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 135-142.
- [23] D. E. Milligan, *J. Chem. Physics* **1961**, 35, 372-373.
- [24] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Physics* **1964**, 40, 2461-2466.
- [25] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 612-613; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, 15, 533-534.
- [26] P. Rademacher, A. J. Bittner, G. Schatte, H. Willner, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 555-557.
- [27] D. C. Frost, C. B. MacDonald, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, *Chem. Phys.* **1980**, 47, 111-124.
- [28] C. Huijuan, B. Huimin, Z. Yanli, M. Lingpeng, Z. Shijun, C. Foo-tim, W. Dianxun, *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 300-303.
- [29] E. Amble, B. P. Daley, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1422-1422.
- [30] B. P. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 82, 220-223.
- [31] R. L. Cook, M. C. L. Gerry, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 2525-2528.
- [32] D. Christen, H. G. Mack, G. Schatte, H. Willner *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 707-712.
- [33] a) V. R. Schomaker, A. Spurr, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1184-1187; b) M. Hargittai, J. Molnár, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, M. Kolonits, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10095-10097.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, G. Jansen, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1970.
- [37] Details siehe Supporting Information.
- [38] U. Engelhardt, M. Feuerhahn, R. Minkwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 440, 210-216.
- [39] R. Boese, M. Nussbaumer, "In Situ Crystallisation Techniques", In "Organic Crystal Chemistry", Ed. D.W. Jones, Oxford University Press, Oxford, England, (1994) 20-37.
- [40] Bruker AXS SMART Diffractometer mit APEX2 Detektor (MoK α Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; **3**: T = 143(1) K, **5a**, **5b**: T = 100(1) K). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467) und anisotrop gegen F^2 verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde semi-empirisch auf Basis äquivalenter Reflexe per Multiscan-Verfahren vorgenommen (Bruker AXS APEX2). Einkristalle von **3** wurden durch *in-situ* Zonenschmelzverfahren in einer Quarzkapillare mit einem IR-Laser erhalten. Der experimentelle Aufbau lässt nur ϕ scans mit χ bei 0° zu, da jede andere Orientierung die Kapillare (teilweise) aus dem Kaltgasstrom entfernen würde und zum Schmelzen der Kristalle führen würde. Dadurch ist die Vollständigkeit des Datensatzes je nach Kristallsystem auf 65% bis 95% beschränkt **3**: CIN_3 , $M = 77.48$, gelbe Nadeln (0.43 x 0.08 x 0.05 mm); Orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Cmc}2_1$; $a = 5.6456(7)$, $b = 11.7515(14)$, $c = 4.3077(7) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 285.79(7) \text{ \AA}^3$; $Z = 14$ $\mu = 1.031$

mm⁻¹; $\rho_{\text{ber.}} = 1.801 \text{ g cm}^{-3}$; 2023 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$), 340 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0319$); 25 Parameter, 1 Restraint; max./min. Restelektronendichte in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.451/-0.693 eÅ⁻³; max./min. Transmission 0.75/0.48; $R_1 = 0.0425$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) = 0.0984. Flack absolute structure parameter 0.0(2) 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.). Neubestimmung von **5a**^[34]: IN₃, M = 168.93, dunkelbraune Nadeln (0.37 x 0.03 x 0.03 mm); Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbam*; $a = 6.5551(3)$, $b = 12.7764(5)$, $c = 3.9837(2)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 333.64(3)$ Å³; $Z = 4$; $\mu = 9.338 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{ber.}} = 3.363 \text{ g cm}^{-3}$; 7808 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$), 550 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0288$); 37 Parameter max./min. Restelektronendichte in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 2.148[0.68 Å from I(1)]/-1.250 eÅ⁻³; max./min. Transmission 0.75/0.61; $R_1 = 0.0223$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) = 0.0582. **5b**: IN₃, M = 168.93, dunkelbraune Nadeln (0.42 x 0.03 x 0.03 mm); Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbam*; $a = 8.4583(7)$, $b = 9.7872(8)$, $c = 3.9894(3)$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 330.25(5)$ Å³; $Z = 4$; $\mu = 9.434 \text{ mm}^{-1}$; $\rho_{\text{ber.}} = 3.398 \text{ g cm}^{-3}$; 6312 Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$), 570 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0383$); 37 Parameter; max./min. Restelektronendichte in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 1.701 [0.75 Å from I(1)]/-0.782 eÅ⁻³; max./min. Transmission 0.75/0.42; $R_1 = 0.0253$ ($I > 2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten) = 0.0603. Details zu den Strukturbestimmungen von **3**, **5a** und **5b** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (fax: +49-7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de,) on unter Angabe der Deponierungsnummern CSD-424502 (**3**), CSD-424504 (**5a**), and CSD-424503 (**5b**) erhalten werden.

- [41] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.
 [42] Eine Suche in der Cambridge Structure Database (CSD) (version 5.33 update November 2011) mit ConQuest (version 1.14) ergab 37 Verbindungen mit terminaler N-Cl Bindung und zweifach koordiniertem Stickstoff. Die N-Cl Bindungslängen lagen zwischen 1.587 und 1.759 Å bei einem Mittelwert von 1.69 Å.
 [43] G.-C. Guo, Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Crystallography*, **1999**, *29*, 561.
 [44] 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.
 [45] G. Jansen, B. A. Heß, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6016-6017.
 [46] Details zu den Berechnungen (und nahezu identische CCSD(T)-F12b Ergebnisse) befinden sich im elektronischen Supplement.
 [47] 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>.
 [48] M. H. Palmer, A. D. Nelson, *J. Mol. Struct.* **2006**, *782*, 94-105.
 [49] R. J. Wheatly, S. L. Price, *Molec. Phys.* **1990**, *71*, 1381-1404.
 [50] 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. Jezierski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214103-1-14.
 [51] Full details can be found in the Supplementary Information.
 [52] 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.

Halogenazide

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

Page – Page

Festkörperstrukturvergleich der Halogenazide XN_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

CIN_3 bildet im festen Zustand eine Polymerstruktur mit Interhalogenwechselwirkungen, wie sie in den Festkörperstrukturen der elementaren Halogene beobachtet werden.

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.201206028

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20201112-105123-6

This is the **peer reviewed version** of the following article: Angew. Chem. 2012, 124, 13031-13035, which has been published in final form at:
<https://doi.org/10.1002/ange.201206028>

All rights reserved.