

Auf dem Weg zu „festem Stickstoff“ bei Standardbedingungen? Binäre Azide schwerer Elemente der Gruppen 15 und 16**

Carsten Knapp und Jack Passmore*

Stichwörter:

Hochenergetische Materialien ·
Polystickstoffverbindungen ·
Tellur · Azide · Elemente der Gruppe 15 · Selen

Die erste Synthese eines kovalenten Azids, HN_3 , wurde bereits vor über 100 Jahren von Curtius beschrieben,^[1] die Chemie koordinierter Azide fand aber bis in die frühen 60er Jahre des letzten Jahrhunderts, vermutlich wegen der Explosionsempfindlichkeit dieser Verbindungen, wenig Beachtung. Der hohe Energiegehalt ist heute die treibende Kraft bei der Suche nach neuen, noch energiereicheren Verbindungen, die trotz allem eine gewisse kinetische Stabilität besitzen. Während das relativ stabile Azidion (I) zwei Doppelbindungen enthält, sind kovalent gebundene Azidogruppen (II) in Richtung einer Struktur mit einer Einfach- und einer Dreifachbindung polarisiert, was die Zersetzung unter Freisetzung von Distickstoff erleichtert.^[2]



Da jede Azidogruppe etwa 70 kcal mol⁻¹ zum Energiegehalt eines Verbindungen hinzufügt, ist die Synthese von

Molekülen mit vielen Azidogruppen ein möglicher Ansatz auf dem Weg zu hochenergetischen Materialien. Azidometallate in Salzen mit großen Gegenionen (z.B. $[\text{EPh}_4]^+$; E = P, As) sind häufig trotz vieler Azidogruppen stabil und sicher in der Handhabung.^[3d] Die Salze sind durch ihre Gitterenthalpie stabilisiert, und die Dissoziationsenergie für die Bildung sehr instabiler kovalenter Spezies unter N_3^- -Transfer wird durch große nichtelektrophile Gegenionen gering gehalten.

Weiterhin wird die Aktivierungsenergie für die Zersetzung dadurch erhöht, dass die Azidogruppen durch die großen Gegenionen räumlich getrennt sind (Verdünnungseffekt). Folglich wurden kovalente Azide in Salzen mit großen Gegenionen häufig vor den entsprechenden Neutralverbindungen charakterisiert. Besteht eine Elektronegativitätsdifferenz zwischen M und der Azidogruppe in der formell kovalenten M-(N₃)-Bindung, so wird das Molekül durch ionische Resonanz stabilisiert. Ähnliche Elektronegativitäten und große M führen dagegen zu schwächeren M-(N₃)-Bindungen.^[4]

Dass neutrale kovalente Azide mit Lewis-Basen (z.B. Pyridin) thermisch überraschend stabile Addukte bilden, wurde für Azide der Gruppen 13^[3f] und 14^[13a] nachgewiesen. So konnten in den letzten Jahrzehnten trotz diverser Schwierigkeiten viele faszinierende anorganische Azide hergestellt und strukturell charakterisiert werden.^[3]

Die Gruppen um Klapötke und Christe haben bei der Synthese von

hochenergetischen Polystickstoffverbindungen nennenswerte Erfolge erzielt: Christe entdeckte das N_5^+ -Ion,^[5] und Klapötke gelang die Herstellung und Charakterisierung einiger Hauptgruppenazide.^[3b-e] Der vorerst letzte Höhepunkt in diesem Rennen war die gleichzeitige Veröffentlichung der Synthese und Strukturbestimmung der ersten neutralen und anionischen Tellurazide.^[6]

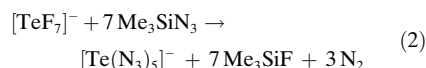
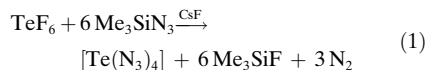
Dies ist bemerkenswert, da binäre Tellur-Stickstoff-Verbindungen und homoleptische Azide von Elementen der Gruppe 16 selten sind. Abgesehen von wenigen Berichten über sehr labile Tellurnitride, war das ionische, durch die Gitterenthalpie stabilisierte $[\text{Te}(\text{N}_3)_3]^+$ in $[\text{Te}(\text{N}_3)_3][\text{SbF}_6]$ lange das einzige strukturell charakterisierte binäre Tellurazid.^[7] Die Chemie der Tellurazide wurde 1972 von Wiberg mit der Synthese von $[\text{TeCl}_3(\text{N}_3)]$ und $[\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2]$ durch Reaktion von TeCl_4 mit Me_3SiN_3 begründet.^[8] Wiberg sagte die Bildung von $[\text{Te}(\text{N}_3)_4]$ aus TeF_4 und Me_3SiN_3 voraus, warnte aber vor der potenziellen Explosivität des Produkts.

Die ersten strukturell charakterisierten neutralen Tellurazide waren Organotellur(IV)diazide und -triazide, die bei der Reaktion von Organotellurfluoriden mit Me_3SiN_3 gebildet werden.^[9] Bei der Untersuchung des Systems $\text{TeF}_6/\text{Me}_3\text{SiN}_3$ mithilfe der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie durch Ludman et al. wurden alle Mitglieder der Serie $[\text{TeF}_n(\text{N}_3)_{6-n}]$ (n = 1–5) nachgewiesen. Sie beobachteten auch die partielle Reduktion von Te^{VI} zu Te^{IV} durch das

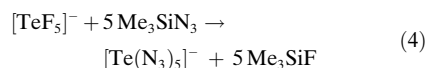
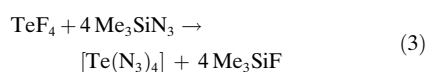
[*] Dr. C. Knapp, Prof. Dr. J. Passmore
Department of Chemistry
University of New Brunswick
Fredericton, NB, E3B 6E2 (Kanada)
Fax: (+1) 506-453-4981
E-mail: passmore@unb.ca

[**] Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium (C.K.).

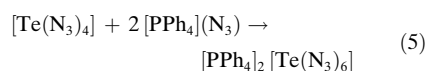
Azidon.^[10] Diese Beobachtung nutzten Christe et al. in ihrer Synthese von $[\text{Te}(\text{N}_3)_4]$ und $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ ausgehend von TeF_6 bzw. $[\text{TeF}_7]^-$ und Me_3SiN_3 , wobei Fluorid-Azid-Austausch und Reduktion in einem Schritt erfolgen [Gl. (1) und (2)].^[6b]



Ähnliche Ergebnisse erhielten Klapötke et al., als sie der von Wiberg vorgeschlagenen Route folgten und direkt mit Tellur(IV)fluoriden starteten [Gl. (3) und (4)].^[6a]



Die Reaktion von $[\text{Te}(\text{N}_3)_4]$ mit $[\text{PPh}_4](\text{N}_3)$ führt zur Bildung des Dianions $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ [Gl. (5)].^[6b]



Während die ionischen Tellurazide als Folge der Gitterenthalpie relativ stabil sind, ist das neutrale $[\text{Te}(\text{N}_3)_4]$ sehr empfindlich und kann unter verschiedenen Bedingungen explodieren.^[6]

Obwohl diese Reaktionen nicht besonders schwierig erscheinen, sind für diese Chemie eine spezielle Experimentierkunst und ein technisches Know-how absolut unerlässlich.^[11] Die Gefahren werden durch die Synthese sehr kleiner Mengen und die Anwendung geeigneter Analysemethoden (Multi-kern-NMR-Spektroskopie, Raman- und IR-Spektroskopie) verringert. Die stabileren ionischen Spezies wurden auch durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert, die vollständige Strukturbestimmung des neutralen $[\text{Te}(\text{N}_3)_4]$ bleibt dagegen eine Herausforderung.

In allen drei bekannten binären Telluraziden zeigt sich der sterische Einfluss des freien Elektronenpaares: $[\text{Te}(\text{N}_3)_3]^+$ hat eine pseudotetraedrische AX_3E Struktur,^[7] und für $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$

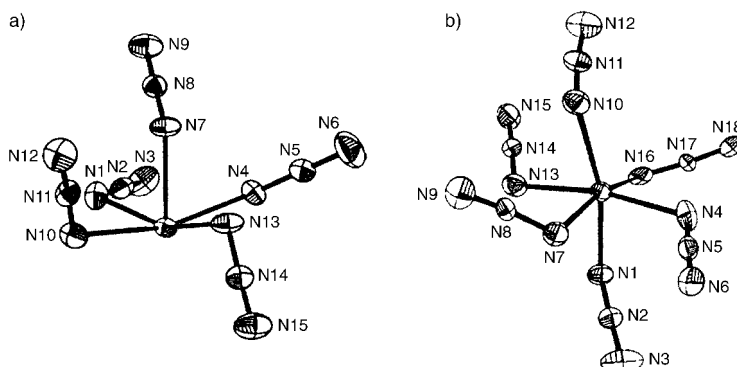


Abbildung 1. Strukturen von a) $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ (Intermolekulare Te-N-Wechselwirkungen sind nicht dargestellt) und b) $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ im Festkörper.^[6]

(Abbildung 1 a), eines von nur zwei bekannten pentakoordinierten Metallaziden,^[12] wurde eine pseudooktaedrische AX_5E -Struktur ermittelt.^[6a]

Das freie Elektronenpaar ist auch in $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ (Abbildung 1 b) sterisch aktiv (AX_6E) und verzerrt die Struktur von der idealen S_6 -Symmetrie (AX_6),^[6b] die bei den Azidometallaten $[\text{M}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) von Elementen der Gruppe 14 gefunden wurde.^[13] Folglich stimmen die Strukturen um die Tellurzentren in allen drei Verbindungen mit den Vorhersagen des einfachen VSEPR-Modells überein. Rechnungen sagen für das strukturell noch nicht untersuchte $[\text{Te}(\text{N}_3)_4]$ eine AX_4E -Struktur voraus, wie sie für SF_4 bekannt ist; die Energiedifferenz zwischen zwei möglichen Isomeren soll lediglich $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ betragen (Abbildung 2).^[6b]

Vergleichbare binäre Azide der leichteren Homologen Selen und Schwefel sind noch unbekannt. Wiberg et al. setzten vor mehr als 30 Jahren SCL_4 und SeCl_4 mit Me_3SiN_3 um, sie beobachteten jedoch nur eine Reduktion der

Chalkogenchloride.^[8] Vor zwei Jahren wurde das erste ionische Selenazid $[\text{R}_3\text{Se}](\text{N}_3)$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) durch die Reaktion von $[\text{R}_3\text{Se}]\text{I}$ mit $\text{Ag}(\text{N}_3)$ hergestellt,^[14] und erst vor kurzem gelang mit $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{N}_3)$ die Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten kovalenten Selenazids.^[15] Dieses Verbindung wird durch eine intramolekulare dative Bindung des freien Elektronenpaares am Stickstoff in das σ^* -Orbital der Se-N-Bindung stabilisiert, sodass die Abspaltung von Distickstoff und die Bildung eines stabilen Diselans unterbunden ist (Abbildung 3).

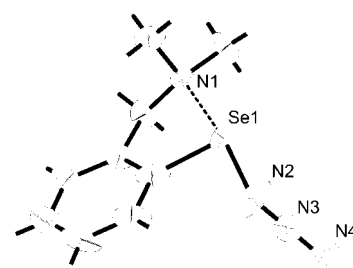


Abbildung 3. Das Azid $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{N}_3)$ wird durch eine intramolekulare dative Bindung stabilisiert.^[15]

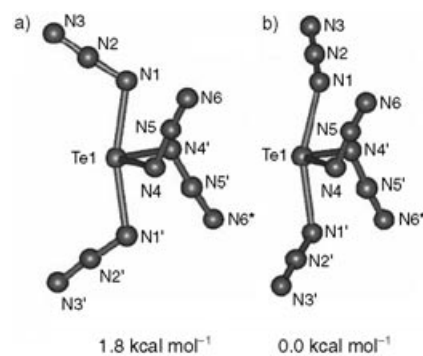
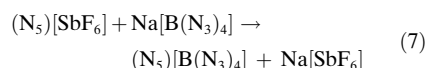
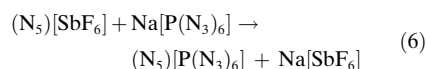


Abbildung 2. Berechnete Strukturen der Energieminima von $[\text{Te}(\text{N}_3)_4]$.^[6b]

Im Gegensatz dazu wurden die binären Azide des Phosphors ($[\text{P}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{P}(\text{N}_3)_4]^+$, $[\text{P}(\text{N}_3)_5]$, $[\text{P}(\text{N}_3)_6]^-$) vor den Aziden der schweren Homologen Arsen und Antimon hergestellt,^[16] ihre Strukturen sind aber noch nicht bestimmt worden. Die Salze der ionischen Arsenazide $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^-$, $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^+$ und $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ werden durch ihre Gitterenergien und weitere, eingangs erwähnte Faktoren stabilisiert.^[17] Ähnlich wie bei

den Telluraziden sind die neutralen Arsen- und Antimonazide wesentlich explosiver, sie können aber durch die Bildung von Donor-Acceptor-Addukten abgefangen werden. Während die freien binären Arsen- und Antimonazide $[E(N_3)_3]$ der Oxidationsstufe +v zwar in Lösung sicher gehandhabt, aber nicht einmal bei -70°C isoliert werden können, sind die Lewis-Base-Addukte $[E(N_3)_3]\cdot\text{LB}$ ($E = \text{As, Sb}$; $\text{LB} = \text{Lewis-Base}$, z. B. Pyridin) isolierbar.^[17b,18] Vor kurzem konnten die Strukturen der weniger explosiven Arsen(III)- und Antimon(III)-Azide bestimmt werden.^[19] In beiden Verbindungen ist das freie Elektronenpaar sterisch aktiv und die Struktur von $[\text{Sb}(N_3)_3]$ (isoelektronisch zu $[\text{Te}(N_3)_3]^+$ ^[7]) ist perfekt C_3 -symmetrisch.

Die computergestützte Chemie hat sich bei der Voraussage der Stabilität von stickstoffreichen Verbindungen bewährt, insbesondere dann, wenn für neutrale Verbindungen Gitter- und Solvationsenergien klein sind.^[20] Theoretische Untersuchungen (einschließlich einer Abschätzung der Gitterenthalpien) und Experimente haben gezeigt, dass die sehr hochenergetischen Formen von elementarem Stickstoff, $(N_5)^+(N_3)^-(s)$ und $(N_5)^-(N_3)^+(s)$, sehr wahrscheinlich nie hergestellt werden werden.^[21,22] Vor kurzem gelang es Christe et al. aber, das N_5^+ -Ion in Metathesereaktionen mit homoleptischen Azido-Anionen zu kombinieren [Gl. (6) und (7)].^[23]



Die Phosphorverbindung $(N_5)[\text{P}(N_3)_6]$ enthält 23 Stickstoffatome und einen Stickstoffgehalt von 91 Gew.-%, in der Borverbindung $(N_5)[\text{B}(N_3)_4]$ ist der Stickstoffgehalt mit 95,7 Gew.-% sogar noch höher. Beide Verbindungen sind sehr empfindlich und explodieren bei geringstem Anlass.

Die neuesten Entdeckungen zeigen, dass auch sehr außergewöhnlich erscheinende Moleküle präparativ zugänglich sind. Wir erwarten, dass in den nächsten Jahren weitere thermodynamisch instabile und zunehmend weniger kinetisch

stabile Verbindungen mit noch höherem Stickstoffgehalt nicht nur als Formelbilder auf Computerbildschirmen erzeugt, sondern auch isoliert und charakterisiert werden können.

Online veröffentlicht am 20. August 2004

- [1] T. Curtius, *Berichte* **1890**, 23, 3023–3033.
- [2] Die Zunahme der N-N-Bindungsenergien mit höherer Bindungsordnung ($\text{N}=\text{N}$: 40 kcal mol⁻¹; $\text{N}=\text{N}$: 100 kcal mol⁻¹; $\text{N}\equiv\text{N}$: 225 kcal mol⁻¹) bevorzugt die Disproportionierung und Bildung von Mehrfachbindungen (Bindungsenergien aus J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, HarperCollins, New York, **1993**).
- [3] a) Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 247–254; b) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 559–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 511–520; c) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 443–451; d) A. Kornath, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3231–3232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3135–3136; e) W. Fraenk, T. M. Klapötke in *Inorganic Chemistry Highlights* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; f) J. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 235, 105–119.
- [4] Die Pauling-Elektro negativität der Azidogruppe wurde bestimmt zu $\chi_{(N_3)} = 2.95$ (A. F. Clifford, *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1227–1231). Die Pauling-Elektro negativitäten ausgewählter Elemente ($\chi_{\text{As}} = 2.18$, $\chi_{\text{Sb}} = 2.05$, $\chi_{\text{Se}} = 2.55$ und $\chi_{\text{Te}} = 2.1$) sind aus Lit. [2] entnommen.
- [5] a) K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2004–2009; b) A. Vij, J. W. W. Wilson, V. Vij, F. S. Tham, J. A. Sheehy, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6308.
- [6] a) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6024–6026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5843–5846; b) R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6027–6031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5847–5851.
- [7] J. P. Johnson, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1687–1692.
- [8] N. Wiberg, G. Schwenk, K. H. Schmid, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1209–1215.
- [9] a) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5426–5427; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, O. P. Ruscitti, A. Schiller, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1184–1193.
- [10] I. B. Gorrell, C. J. Ludman, R. S. Matthews, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2899–2903.
- [11] Kovalente Azide können sich unter verschiedensten Bedingungen explosiv und unerwartet zersetzen. Sie sollten nur in sehr kleinen Mengen, mit angemessener Sicherheitsausrüstung (dicke Leder- oder Kevlar-Handschuhe, Gesichtsschild und Sicherheitskleidung (z. B. Leder mantel)) und mit speziellen Techniken für Explosivstoffe gehandhabt werden.
- [12] J. Drummond, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1373.
- [13] a) A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4333–4336; b) A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12396–12397.
- [14] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, I. Schwab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1831–1834.
- [15] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 710–711.
- [16] a) H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 637; b) W. Buder, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 415, 263–267.
- [17] a) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197–2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2108–2109; b) K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 170–179.
- [18] T. M. Klapötke, T. Schütt, *J. Fluorine Chem.* **2001**, 109, 151–162.
- [19] R. Haiges, A. Vij, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Gerken, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 508–517.
- [20] Eine theoretische Untersuchung^[20a] sagte beispielsweise die Stabilität der homoleptischen Azide $[\text{M}(N_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) der 4. Gruppe ($[\text{Ti}(N_3)_4]$ wurde vor kurzem hergestellt)^[20b] gegen den Zerfall in M und 6N_2 voraus. Die Isomere mit der Formel $(N_5)[\text{MN}_7]$ werden hingegen nicht als stabil angesehen.^[20c] a) L. Gagliardi, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3074–3078; b) R. Haiges, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, 115, 3210–3214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 42, 3148–3152; c) L. Gagliardi, P. Pyykkö, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 4690–4694.
- [21] An Zn^{2+} koordiniertes N_5^- wurde in Lösung ¹⁵N-NMR-spektroskopisch nachgewiesen.^[21a] Theoretischen Untersuchungen zufolge sollten einige Pentazole in der Gasphase stabiler sein als

das experimentell untersuchte Phenylpentazol.^[21b] a) R. N. Butler, J. C. Stephens, L. A. Burke, *Chem. Commun.* **2003**, 1016–1017; b) M. Straka, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8241–8249.

[22] D. A. Dixon, D. Feller, K. O. Christe, W. W. Wilson, A. Vij, V. Vij, H. D. B. Jenkins, R. M. Olson, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 834–843.

[23] R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4919.

Quality counts...

The best of chemistry every week



Wiley-VCH

P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim
Germany

Phone +49 (0) 6201–606-400

Fax +49 (0) 6201–606-184

e-mail: angewandte@wiley-vch.de

www.angewandte.org

Angewandte Chemie International
Edition is a journal of the GDCh,
the German Chemical Society

GDCh

WILEY-VCH