

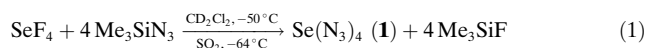
Die binären Selen(IV)-azide $\text{Se}(\text{N}_3)_4$, $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ *

Thomas M. Klapötke,* Burkhard Krumm, Matthias Scherr, Ralf Haiges und Karl O. Christe*

Professor Wolfgang Beck zum 75. Geburtstag gewidmet

Binäre Chalkogenazide haben in den letzten Jahren das Interesse einiger Arbeitsgruppen geweckt. So wurde im Zuge einer theoretischen Studie der stickstoffreichen Schwefelverbindungen $\text{S}(\text{N}_3)_n$ ($n=1-4$) auch das neutrale Schwefel(IV)-azid $\text{S}(\text{N}_3)_4$ betrachtet.^[1] Des Weiteren wurden die binären Tellurazide $[\text{Te}(\text{N}_3)_3]^+$, $\text{Te}(\text{N}_3)_4$, $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ hergestellt und charakterisiert.^[2] Die berechneten Strukturen der neutralen Tellurazide $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ und $\text{Te}(\text{N}_3)_6$ wurden ebenso beschrieben.^[2c,3] Dieser vielseitigen Chemie binärer Tellur-Stickstoff-Verbindungen^[2-4] stehen bis jetzt an binären Se-N-Verbindungen einzig Selenitride gegenüber.^[5] Hier berichten wir nun über die ersten binären Selenazid-Verbindungen: $\text{Se}(\text{N}_3)_4$, $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$.

Analog zu der von uns bereits beschriebenen Synthese von $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ ^[2b,c] setzten wir SeF_4 mit Me_3SiN_3 in $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan bei -50°C oder in SO_2 bei -64°C um. Dabei wurde eine gelbe Lösung von $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (**1**) mit blassgelbem Niederschlag erhalten [Gl. (1)].



Das reine Tetraazid **1** ist ein zitronengelber, in CD_2Cl_2 und SO_2 schlecht löslicher Feststoff. Die Verbindung ist bei -50°C nur einige Stunden haltbar, und der Niederschlag explodierte bei -64°C ohne ersichtlichen Grund bereits ohne Entfernen des überstehenden Lösungsmittels SO_2 . Aus diesem Grund war die Handhabung der Verbindung erschwert, und die Charakterisierung beschränkte sich auf die Lösungen.

[*] Prof. Dr. T. M. Klapötke, Dr. B. Krumm, Dipl.-Chem. M. Scherr
Department Chemie und Biochemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13(D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77492
E-Mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

Dr. R. Haiges, Prof. Dr. K. O. Christe
Loker Research Institute and Department of Chemistry
University of Southern California
Los Angeles, CA 90089-1661 (USA)
Fax: (+1) 213-740-6679
E-Mail: kchriste@usc.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität München, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/10-1), dem Air Force Office of Scientific Research, der National Science Foundation (Grant No. 0456343) und dem Office of Naval Research gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Das Selenitetraazid **1** wurde mit Raman- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Struktur der Verbindung war von erheblichen Interesse, da unsere B3LYP-Rechnungen zwei Minimumstrukturen (siehe Abbildung 1 und die

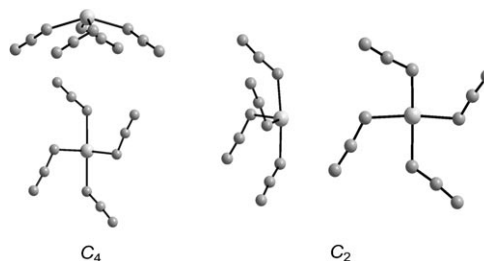


Abbildung 1. Berechnete Strukturen der C_4 - (Seitenansicht und Ansicht von oben entlang der C_4 -Achse) und C_2 -symmetrischen (Seitenansicht zur Betonung der pseudo-trigonale-bipyramidalen Struktur bzw. Ähnlichkeit zur C_4 -Struktur) Isomere von **1**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (Se: große Kugeln; N: kleine Kugeln; die Bedeutung von ax und äq ist der Diskussion im Text zu entnehmen): C_4 -Isomer: Se-N 2.050, $N_\alpha-N_\beta$ 1.260, $N_\beta-N_\gamma$ 1.172; N-Se-N 149.0, Se-N-N 122.1, N-N-N 175.1; C_2 -Isomer: Se-N_{ax} 2.008, Se-N_{eq} 1.951, $(N_\alpha-N_\beta)_{ax}$ 1.259, $(N_\alpha-N_\beta)_{aq}$ 1.273, $(N_\beta-N_\gamma)_{ax}$ 1.172, $(N_\beta-N_\gamma)_{aq}$ 1.165; (N-Se-N)_{ax} 174.1, (N-Se-N)_{aq} 114.0, (Se-N-N)_{ax} 126.2, (Se-N-N)_{aq} 118.3, (N-N-N)_{ax} 175.0, (N-N-N)_{aq} 174.4.

Hintergrundinformationen) mit der gleichen Energie vorausgesagt hatten. Eine der berechneten Strukturen sieht eine trigonal-pyramidale C_2 -Anordnung vor, analog zu den bekannten Strukturen der Pnikogentetrahalogenide, den isoelektronischen Tetrafluorhalogen-Kationen^[6-9] und der berechneten Struktur von $\text{Te}(\text{N}_3)_4$.^[2c,3] Die Struktur ist abgeleitet von einer pseudo-trigonalen Bipyramide, in welcher das freie Elektronenpaar des Selen sterisch aktiv ist und eine äquatoriale Position besetzt. Für $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ wurden drei verschiedene C_2 -Strukturen vorhergesagt,^[2c,3] doch diese unterscheiden sich nur in der Orientierung der Azidliganden, und eine der Strukturen ist identisch mit der für **1** vorhergesagten.

Die zweite Minimumstruktur ist eine für die Hauptgruppenchemie sehr ungewöhnliche tetragonale Pyramide mit C_4 -Symmetrie. In dieser Struktur gibt es vier äquivalente Se-N-Bindungen und N-Se-N-Winkel. Die vier N_α -Atome bilden die tetragonale Ebene, das Selenatom befindet sich deutlich über dieser Ebene, und die vier Azidliganden zeigen von diesem weg. Daher sollte ein sterisch aktives freies Elektronenpaar am Selen vorliegen, das sich auf der vierzähligen Achse befindet. Diese C_4 -Struktur ist nahe am Übergangszustand eines Berry-Mechanismus für einen äquatorial-axialen Ligandenaustausch in trigonal-bipyramidal koordinierten Molekülen.^[10] In **1** könnte dieser Übergangszustand durch die

Minimierung der gegenseitigen Abstoßung der Azid-Liganden ein lokales Minimum darstellen. Die Tatsache, dass die Energie im Wesentlichen ebenso hoch ist wie für die C_2 -Struktur, deutet auf eine kleine Energiebarriere bezüglich der Ligandeninversion in **1** hin. Da NMR-Spektroskopie nur auf einer langsamen Zeitskala stattfindet, konnte mithilfe dieser Methode nicht zwischen diesen beiden Isomeren unterschieden werden.

Durch die wesentlich schnellere Vibrationspektroskopie war dagegen eine Unterscheidung zwischen dem C_2 - und C_4 -Isomer möglich.

Im ^{77}Se -NMR-Spektrum (Tabelle 1) wurde eine Resonanz bei $\delta = 1323$ ppm beobachtet, die gegenüber der SeF_4 -Resonanz (in CD_2Cl_2 bei 0°C : $\delta = 1120$ ppm) entschirmt ist. Im ^{14}N -NMR-Spektrum konnten die Resonanzen für N_β ($\delta = -136$ ppm) und N_γ ($\delta = -173$ ppm) gut beobachtet werden, die Resonanz für N_α ($\delta \approx -315$ ppm) ist sehr breit und daher nur ungenau zu ermitteln. Lässt man eine Lösung von **1** langsam auf Raumtemperatur aufwärmen, beobachtet man eine starke Gasentwicklung (Stickstoff) und die Bildung von rotem Selen. Auch bei -50°C war bereits nach 30 Minuten die Bildung von rotem Selen erkennbar.

Das Raman-Spektrum von **1** wurde in einer SO_2 -Lösung bei -70°C aufgenommen. Durch die zusätzlichen Banden des Lösungsmittels SO_2 , des Beiprodukts Me_3SiF und des Teflon-FEP-Reaktionsgefäßes erhält man ein kompliziertes Spektrum (siehe die Hintergrundinformationen), im Frequenzbereich der antisymmetrischen Streckerschwingung der Azidliganden ($2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$) tritt jedoch keine Überlagerung auf. Eine Analyse der Banden in diesem Bereich (Abbildung 2) beweist eindeutig, dass **1** die C_2 -Struktur einnimmt. Im Bereich der SeN_4 -Gerüstschwingungen ist keine Unter-

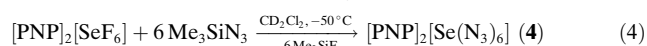
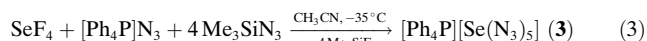
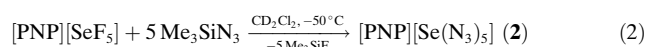
Tabelle 1: ^{77}Se -, ^{125}Te - und ^{14}N -NMR-Daten der binären Selen- und Tellurazide.^[a]

	δ ^{77}Se [ppm]	δ ^{125}Te [ppm]	δ $^{14}\text{N}(\text{Se})$ [ppm]			δ $^{14}\text{N}(\text{Te})$ [ppm]		
			β	γ	α	β	γ	α
$\text{M}(\text{N}_3)_4$	1323 ^[b]	1380 ^[c] 1376 ^[d] 1427 ^[e]	-136	-173	-315 (br) ^[b]	-141 -140	-234 -238 ^[d]	-270 (br) ^[c]
$[\text{M}(\text{N}_3)_5]^-$	1252 ^[f]	1258 ^[g] 1256 ^[h]	-138	-221	-309 (br) ^[f]	-139 -138	-236 -233 ^[h]	-250 (br) ^[g]
$[\text{M}(\text{N}_3)_6]^{2-}$	1246 ^[f]	1250 ^[h]	-139	-248	-292 (br) ^[f]	-139	-239 ^[h]	

[a] M = Se, Te. [b] CD_2Cl_2 , -50°C . [c] DMSO, 25°C .^[2b] [d] DMSO, 25°C .^[2d] [e] CH_3CN , 25°C .^[2d] [f] $[\text{PNP}]^+$ -Salz, CD_2Cl_2 , -50°C . [g] $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Salz, CD_2Cl_2 , 25°C .^[2b] [h] $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salz, CH_3CN ; 25°C .^[2c]

scheidung zwischen den beiden Isomeren möglich, da unsere Rechnungen nur eine Raman-Bande mit hoher Intensität bei 384 cm^{-1} für das C_4 - und bei 388 cm^{-1} für das C_2 -Isomer vorhersagen. Das erhaltene Spektrum zeigt nur eine intensive Bande bei 362 cm^{-1} , die zu beiden Isomeren passen würde. Interessanterweise wurde für das Schwefelanalogon $\text{S}(\text{N}_3)_4$ eine C_1 -symmetrische Struktur mit vier unterschiedlichen S-N-Bindungslängen berechnet, in der eine sehr lange Bindung (2.115 \AA) auf das Vorliegen eines ionischen Komplexes $[\text{S}(\text{N}_3)_3]^+ \text{N}_3^-$ hindeutet, der leicht dissoziiert.

Wie bereits bei zahlreichen neutralen Polyazid-Verbindungen bestätigt,^[2,11–15] kann $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (**1**) auch durch Anionenbildung stabilisiert werden. Daher wurden die Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium(PNP^+)- (**2** und **4**) und Ph_4P^+ -Salze (**3** und **5**) des Pentaazidoselenit-Anions ($[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$) und des Hexaazidoselenit-Dianions ($[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$) synthetisiert [Gl. (2)–(5)].



Die Verbindungen **2** und **4** wurden NMR-spektroskopisch in CD_2Cl_2 -Lösungen charakterisiert (Tabelle 1). Im Vergleich zu $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (**1**) sind die Resonanzen der Anionen, wie aufgrund der negativen Ladungen erwartet, stärker abgeschirmt (**2**, $\delta = 1252$ ppm; **4**, $\delta = 1246$ ppm) und für beide anionischen Verbindungen ähnlich. Den gleichen Trend konnte man in den ^{125}Te -NMR-Spektren der entsprechenden Tellurazide beobachten (Tabelle 1).^[2b,c]

Die Verbindungen **3** und **5** wurden bei -35°C als temperaturempfindlicher orangefarbener bzw. roter Feststoff erhalten und mithilfe von Tieftemperatur-Raman-Spektroskopie charakterisiert. Wie aus den Abbildungen 3 und 4 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Spektren von $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$. Die Schwingungsbanden wurden durch einen Vergleich mit berechneten Spektren zugeordnet, die mit den beobachteten Spektren zufriedenstellend übereinstimmen. Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Spektren von **5** sind mit Packungseffekten zu erklären, die im Festkörper zu Verzerrungen führen (siehe die Hintergrundinformationen). Die thermische Zersetzung von **5** beim langsamen Erwärmen einer CH_3CN -Lösung von

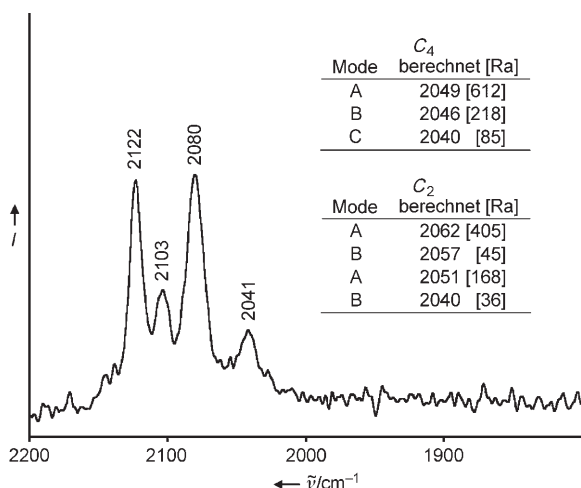


Abbildung 2: Tieftemperatur-Raman-Spektrum der SO_2 -Lösung von **1** mit einem Vergleich der beobachteten antisymmetrischen N_3 -Streckschwingungen und der für das C_4 - und das C_2 -Isomer berechneten Frequenzen (mit Intensitäten).

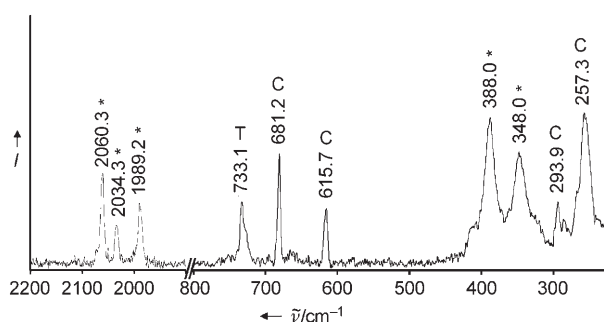


Abbildung 3. Raman-Spektrum von **3**. Banden für das Anion $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ sind mit einem Stern, Banden für das Kation mit C und Banden für das Teflon-FEP-Reaktionsgefäß mit T markiert.

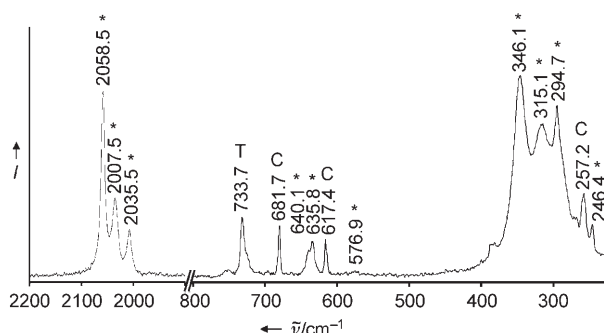
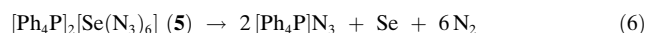


Abbildung 4. Raman-Spektrum von **5**. Banden für das Anion $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ sind mit einem Stern, Banden für das Kation mit C und Banden für das Teflon-FEP-Reaktionsgefäß mit T markiert.

–40 °C auf Raumtemperatur resultierte in der Bildung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$, amorphem Selen und Stickstoff [Gl. (6)].



Die Molekülstruktur von **5** wurde anhand der Daten aus einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Abbildung 5). Das $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ion hat perfekte S_6 -Symmetrie mit Se-N-Bindungslängen von 2.11–2.16 Å, $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ 1.20 Å und $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ 1.13–1.14 Å. Diese Werte sind vergleichbar mit denen aus der Strukturanalyse des Organoselen(II)-azids 2-Me₂N-CH₂C₆H₄SeN₃.^[16] Die beobachtete Symmetrie bestätigt die theoretischen Vorhersagen und stimmt mit derjenigen der vergleichbaren Hexaazide $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$,^[17] $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$,^[11] $[\text{Si}(\text{N}_3)_6]^{2-}$,^[18] $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$,^[19] $[\text{Nb}(\text{N}_3)_6]^-$,^[12] $[\text{Ta}(\text{N}_3)_6]^-$,^[12] $\text{W}(\text{N}_3)_6$ ^[13] und $[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{2-}$,^[14] überein. In $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ^[2c] liegt dagegen am Zentralatom ein freies Elektronenpaar vor, das sterisch aktiv ist. Die sterische Aktivität des freien Elektronenpaares E in AX₆E-Strukturen ist ein faszinierendes Problem.^[20] Die Energiedifferenzen zwischen den O_h - und C_{3v} -Strukturen sind sehr klein, und das freie Elektronenpaar kann inaktiv oder überaus aktiv sein. Im ersten Fall können die Strukturen durch diffuse Kationen-Anionen-Wechselwirkungen und Kristallpackungseffekte beeinflusst werden. Genau so sind die Resultate von Rechnungen stark von der verwendeten Methode abhängig.

Die berechnete Struktur des $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ -Ions ist von einer pseudo-oktaedrischen Anordnung abgeleitet, bei der eine

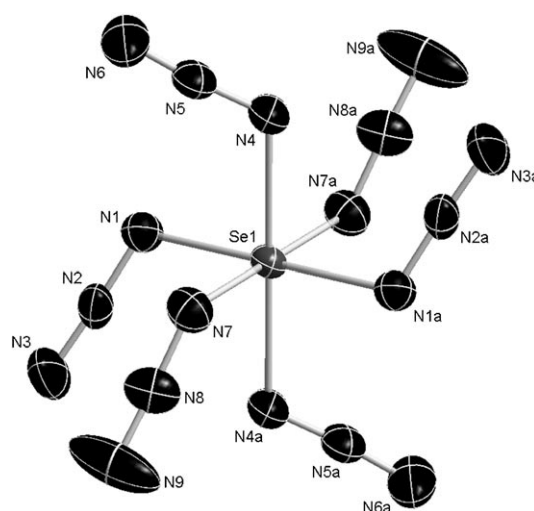


Abbildung 5. ORTEP-Abbildung des Dianions $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ in **5**. Thermische Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se-N1 2.132(2), Se-N4 2.113(2), Se-N7 2.155(2), N1-N2 1.204(3), N2-N3 1.140(3), N4-N5 1.199(3), N5-N6 1.140(3), N7-N8 1.205(3), N8-N9 1.125(3); N1-N2-N3 177.1(3), N4-N5-N6 175.9(3), N7-N8-N9 175.5(3), N1-Se-N4 90.89(9), N1-Se-N7 90.49(9), N4-Se-N7 89.16(9), Se-N1-N2 113.46(17), Se-N4-N5 116.21(17), Se-N7-N8 115.76(18).

„axiale“ Position durch das sterisch aktive freie Elektronenpaar besetzt wird (Abbildung 6). Die vier „äquatorialen“ N_α -Atome liegen in einer Ebene, wobei drei Azidliganden vom freien Elektronenpaar wegweisen, während einer zum Elektronenpaar hin weist. Die fünfte Azidgruppe besetzt die zweite „axiale“ Position und hat eine deutlich kürzere Se-N-Bindung und eine geringere Partialladung als die vier „äquatorialen“ Azidgruppen. Somit hat die Bindung zur „axialen“ Gruppe einen größeren kovalenten Charakter. Diese Feststellung stimmt mit dem Vorliegen einer 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung überein, die üblicherweise zur Erklärung der Bindungssituation in hypervalenten AX₅E-Hauptgruppenverbindungen herangezogen wird.^[21] Eine analoge Bindungssituation wird für das pseudo-trigonal-bipyramidale Isomer von **1** vorausgesagt, in dem das sterisch aktive freie Elektronenpaar des Selen dazu führt, dass die

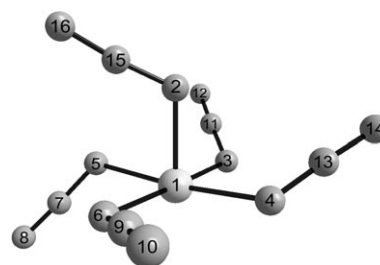


Abbildung 6. Berechnete Struktur für das Anion $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: 1-2 1.979, 1-3 2.071, 1-4 2.063, 1-5 2.138, 1-6 2.114, 2-15 1.264, 3-11 1.251, 4-13 1.251, 5-7 1.248, 6-9 1.250, 7-8 1.184, 9-10 1.182, 11-12 1.180, 13-14 1.179, 15-16 1.171; 2-1-3 86.6, 2-1-4 88.5, 2-1-5 84.7, 2-1-6 91.4, 3-1-4 89.7, 3-1-5 92.0, 4-1-5 172.8, 4-1-6 89.5, 5-1-6 88.6.

Se-N-Bindungen zu den äquatorialen Azidgruppen kürzer sind und einen höheren kovalenten Anteil haben.

In allen drei Selenaziden sind die Azidgruppen stark kovalent gebunden, was sich in typischen N-N-N-Winkeln von 175–177°, längeren N_{α} - N_{β} - (1.20 Å in **5**) und kürzeren terminalen N_{β} - N_{γ} -Bindungen (1.125–1.140 Å in **5**) ausdrückt. Die berechneten Mulliken-Partialladungen (siehe die Hintergrundinformationen) des Selenatoms sind alle nahe eins, wobei die zusätzlichen negativen Ladungen der Anionen über die Azidgruppen verteilt sind.

Zusammenfassend wurde nachgewiesen, dass das binäre Selenazid $Se(N_3)_4$ und die Anionen $[Se(N_3)_5]^-$ und $[Se(N_3)_6]^{2-}$ existieren. Das neutrale Selenazid ist thermisch instabil und explosiv, die Anionen sind hingegen besser handhabbar, insbesondere wenn sie mit großen Gegenionen kombiniert werden.

Experimentelles

VORSICHT! Binäre Selenazide sind extrem schlag-, reibungs- und feuchtigkeitsempfindlich. $Se(N_3)_4$ ist auch als Suspension in SO_2 extrem gefährlich und explodiert ohne ersichtlichen Grund sehr heftig bei niedriger Temperatur. Bei allen Experimenten sind entsprechende Sicherheitsvorkehrungen (Schutzschirm, Gesichtsschild, Ledermantel, Kevlar-Handschuhe und Gehörschutz) zu treffen, und es sollten höchstens 2 mmol Substanz eingesetzt werden. Teflonbehälter und Dewar-Gefäße aus rostfreiem Stahl sollten wann immer möglich verwendet werden, um Splitterbildung zu vermeiden und Explosionen einzudämmen. Der Einsatz von chlorierten Lösungsmitteln ist nicht empfehlenswert, da durch Chlor-Azid-Austausch explosive Alkylazide entstehen könnten.^[22] Bei unseren Arbeiten an der LMU wurden jedoch noch nie gefährliche Nebenprodukte festgestellt. **Nichtbeachtung dieser Sicherheitsmaßnahmen kann zu schweren Verletzungen führen.**

An der LMU wurden sämtliche Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen mit Schlenk-Technik^[23] unter Argon in ausgeheizten Glasgeräten oder ofengetrockneter Plastikausrüstung durchgeführt. Aufgrund der hohen Reaktivität von Selenfluoriden gegenüber Spuren von Feuchtigkeit und Glas wurden sie in Perfluoralkoxycopolymer (PFA)-Gefäßen gehandhabt. Für NMR-Experimente wurden 4-mm-PFA-NMR-Röhrchen verwendet, die in Standard-5-mm-Glas-NMR-Röhrchen aufgenommen wurden. Selen tetrafluorid (Galaxy Chemicals), Silberfluorid (ABCR), Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-chlorid ([PNP]Cl, Aldrich) und Trimethylsilylazid (Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel Dichlormethan und Acetonitril wurden mit Standardmethoden getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert. Die NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-Eclipse-400-Spektrometer gemessen, die chemischen Verschiebungen sind auf $MeNO_2$ (^{14}N , 28.9 MHz) und Me_2Se (^{77}Se , 76.3 MHz) bezogen.

An der USC wurden alle Reaktionen in Teflon-FEP-Ampullen ausgeführt, die mit Ventilen aus rostfreiem Stahl verschlossen wurden. Flüchtige Substanzen wurden in einer Vakuumanlage aus Pyrex-Glas gehandhabt, nichtflüchtige Substanzen in einer Handschuhbox unter Argon. Raman-Spektren wurden bei $-80^\circ C$ im Bereich von 4000–80 cm^{-1} an einem FT-RA-Spektrometer (Bruker Equinox 55) mit Nd-YAG-Laser (1064 nm) bei Leistungen unter 100 mW aufgenommen. Dabei wurden Teflon-FEP-Röhrchen mit Ventilen aus rostfreiem Stahl als Probenbehälter verwendet. Die Ausgangsverbindungen $SeCl_4$, SeO_2 und $[Ph_4P]Cl$ (alle Aldrich) wurden ohne Reinigung eingesetzt, Me_3SiN_3 (Aldrich) wurde vor der Verwendung durch fraktionierende Destillation gereinigt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert. $[Ph_4P]N_3$ wurde aus $[Ph_4P]Cl$ und NaN_3

durch Ionenaustausch^[24] und SeF_4 aus $SeCl_4$ oder SeO_2 und ClF_3 in HF als Lösungsmittel hergestellt.

1: Eine Lösung von SeF_4 (0.18 mmol) in CD_2Cl_2 (1 mL) wurde bei $-50^\circ C$ mit Me_3SiN_3 (0.79 mmol) versetzt. Nach 30 min Rühren wurde der erhaltene blassgelbe Niederschlag durch Zugabe von weiterem CD_2Cl_2 (1 mL) unter Bildung einer gelben Lösung aufgelöst. 30 min später war an der Entstehung von rotem Selen bei $-50^\circ C$ Zersetzung zu erkennen.

Alternativ wurde SeF_4 (0.80 mmol) in eine Teflon-FEP-Ampulle kondensiert, und anschließend wurden SO_2 (2 mL) und Me_3SiN_3 (4.00 mmol) im Vakuum bei $-196^\circ C$ hinzukondensiert. Die Reaktionsmischung wurde auf $-64^\circ C$ erwärmt, und nach wenigen Minuten setzte ein Farbumschlag nach Gelb ein. Im Verlauf der Reaktion fiel ein zitronenfarbener Feststoff aus. Die Mischung wurde etwa 15 min länger bei $-64^\circ C$ belassen, was zu einer heftigen Explosion führte, die das Reaktionsgefäß und das umgebende Dewar-Gefäß aus rostfreiem Stahl zerstörte.

$[PNP][SeF_5]$: Silberfluorid (1.77 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von SeF_4 (1.77 mmol) in CH_3CN (4 mL) gegeben. Die Lösung wurde 2 h gerührt, und anschließend wurde $[PNP]Cl$ (1.77 mmol) zugesetzt. Nach 30-minütigem Rühren wurde die leicht gelbliche Lösung vom grauen Niederschlag abdekantiert, und alle flüchtigen Verbindungen wurden aus der Lösung im Vakuum entfernt, sodass ein farbloser Feststoff zurückblieb.^[25]

2: Eine Lösung von $[PNP][SeF_5]$ (0.26 mmol) in CD_2Cl_2 (0.6 mL) wurde bei $-50^\circ C$ mit Me_3SiN_3 (1.4 mmol) versetzt. Nach einigen Minuten bildete sich eine gelbe Lösung, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Nach einer Stunde bei $-50^\circ C$ ist an der Bildung von rotem Selen Zersetzung zu erkennen.

$[PNP]_2[SeF_6]$: Silberfluorid (3.55 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von SeF_4 (1.77 mmol) in CH_3CN (6 mL) gegeben. Die Lösung wurde 2 h gerührt, und anschließend wurde $[PNP]Cl$ (3.55 mmol) zugesetzt. Nach 30-minütigem Rühren wurde die leicht gelbliche Lösung vom grauen Niederschlag abdekantiert, und alle flüchtigen Verbindungen wurden aus der Lösung im Vakuum entfernt, sodass ein farbloser Feststoff zurückblieb.^[25]

4: Eine Lösung von $[PNP]_2[SeF_6]$ (0.17 mmol) in CD_2Cl_2 (0.6 mL) wurde bei $-50^\circ C$ mit Me_3SiN_3 (1.1 mmol) versetzt. Nach einigen Minuten bildete sich eine gelbe Lösung, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Ebenfalls nach einer Stunde bei $-50^\circ C$ ist an der Bildung von rotem Selen Zersetzung zu erkennen.

3 und 5: Unter Stickstoffatmosphäre wird eine stöchiometrische Menge $[Ph_4P]N_3$ bei $-196^\circ C$ zu einer gefrorenen Lösung von SeF_4 (0.43 mmol) in CH_3CN (1.5 mL) gegeben. Das Reaktionsgefäß wurde evakuiert, und CH_3CN (0.3 mL) sowie Me_3SiN_3 (3.16 mmol) wurden einkondensiert. Die Reaktionsmischung wurde auf $-40^\circ C$ erwärmt, und das Gefäß wurde leicht geschüttelt. Nach 30 min erhielt man eine orangefarbene Lösung mit orangefarbenem bzw. rotem Niederschlag. Nachdem alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt worden waren, wurden die Feststoffe **3** und **5** durch die Aufnahme von Tieftemperatur-Raman-Spektren, **5** zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse, charakterisiert. **3:** orangefarbener, temperaturempfindlicher Feststoff (0.30 g, berechnete Masse für 0.43 mmol: 0.27 g). **5:** roter, temperaturempfindlicher Feststoff (0.45 g, berechnete Masse für 0.43 mmol: 0.43 g). Einkristalle von **5** wurden durch langsames Abdampfen im dynamischen Vakuum bei $-35^\circ C$ aus einer CH_3CN -Lösung erhalten.^[26]

Thermische Zersetzung von **5:** Eine Lösung von **5** (0.4 mmol) in CH_3CN (4 mL) bei $-40^\circ C$ wurde über einen Zeitraum von 6 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt; dabei bildete sich eine gelbliche Lösung mit braunrotem Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde auf $-196^\circ C$ gekühlt und auf Stickstoff (nicht kondensierbare Verbindungen) untersucht. P, V, T -Messungen ergaben, dass sich 2.1 mmol Stickstoff gebildet hatten. Die Mischung wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und der Niederschlag abfiltriert. Dieser konnte anhand seines Raman-Spektrums, welches eine einzige Bande bei 252 cm^{-1} zeigt, als amorphes Selen identifiziert werden.^[27] Die

hellgelbe Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockene eingengt; zurück blieb ein gelblicher Feststoff, der aufgrund seines Raman-Spektrums als $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$ identifiziert wurde.^[24]

Die Rechnungen zu Strukturen und Schwingungsfrequenzen wurden mit der B3LYP-Methode durchgeführt. Für N wurde ein D95-V-Basisatz verwendet, während die Außenelektronen von Se mit einem ECP28MWB-Pseudopotential und die Valenzelektronen mit folgender Kontraktion $(4s5p1d)/[2s3p1d]$ behandelt wurden (siehe auch die Hintergrundinformationen).^[28]

Eingegangen am 22. Juni 2007

Online veröffentlicht am 12. Oktober 2007

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Azide · NMR-Spektroskopie · Raman-Spektroskopie · Selen

- [1] L. J. Wang, M. Z. Zgierski, P. G. Mezey, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2080.
- [2] a) J. P. Johnson, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1687; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6024; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5843; c) R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5847.
- [3] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, I. Schwab, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14166.
- [4] a) R. Metzner, *Ann. Chim. Phys.* **1898**, *15*, 257; b) A. Damiens, *Ann. Chim. Phys.* **1923**, *19*, 74; c) W. Strecker, W. Ebert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 2527; d) W. Strecker, C. Mahr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *221*, 199; e) O. Schmitz-DuMont, B. Ross, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1071; f) H. Garcia-Fernandez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1210; g) W. Massa, C. Lau, M. Möhlen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2840.
- [5] a) E. G. Awere, W. V. F. Brooks, J. Passmore, P. S. White, X. Sun, T. S. Cameron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2439, zit. Lit.; b) H. Folkerts, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1011, zit. Lit.
- [6] I. C. Bowater, R. D. Brown, F. R. Burden, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *28*, 454.
- [7] A. J. Edwards, F. I. Hewaidy, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3977.
- [8] R. Knip, L. Korte, R. Krysch, W. Poll, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 388.
- [9] K. O. Christe, X. Zhang, J. A. Sheehy, R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6338.
- [10] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
- [11] R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6676.
- [12] R. Haiges, J. A. Boatz, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4948; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4830.
- [13] R. Haiges, J. A. Boatz, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1860.
- [14] R. Haiges, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3148.
- [15] R. Haiges, J. A. Boatz, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2869.
- [16] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 710.
- [17] a) K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 170; b) T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2108.
- [18] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396.
- [19] A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4524; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4333.
- [20] a) A. R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 261; b) M. Atanasov, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5092; c) M. Klobukowski, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1239; d) M. Kaupp, C. van Wüllen, R. Franke, F. Schmitz, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11939; e) L. J. Baker, C. E. F. Rickard, M. J. Taylor, *Polyhedron* **1995**, *14*, 401; f) W. Abriel, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1691; g) W. Abriel, J. Ihringer, *J. Solid State Chem.* **1984**, *52*, 274; h) W. Abriel, H. Erhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 963; i) O. Knop, A. Linden, B. R. Vincent, S. C. Choi, T. S. Cameron, R. J. Boyd, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1984; j) J. Pilme, E. A. Robinson, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6198; k) D. D. Dixon, W. A. de Jong, K. A. Peterson, K. O. Christe, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8627; l) S. Hoyer, T. Emmeler, K. Seppelt, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1415.
- [21] „International Union of Pure and Applied Chemistry XXIVth International Congress of Pure and Applied Chemistry“: K. O. Christe, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *4*, 115.
- [22] a) N. P. Peet, P. M. Weintraub, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*(April 19), 4; b) V. J. Hruby, L. Boteju, G. Li, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*(October 11), 2; c) S. Bräse, C. Gill, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188; d) A. Hassner, M. Stern, H. E. Gottlieb, F. Frolow, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2304.
- [23] D. F. Shriver, M. A. Drezdson in *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, Wiley, New York, **1986**.
- [24] R. Haiges, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2691.
- [25] a) $[\text{Me}_4\text{N}][\text{SeF}_5]$ (A. R. Mahjoub, D. Leopold, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 83) sowie $[\text{pip}][\text{SeF}_6]$ (pip = Piperidinium) (A. R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 261) wurden bereits auf anderem Wege erhalten; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, R. Haiges, K. O. Christe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] Kristallstrukturdaten von **5**, $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{N}_{18}\text{P}_5\text{Se}$; $M_r = 1009.88$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.221(2)$, $b = 10.563(2)$, $c = 12.438(3)$ Å, $\alpha = 87.569(3)^\circ$, $\beta = 72.990(3)^\circ$, $\gamma = 67.704(3)^\circ$, $V = 1184.4(4)$ Å³, $F(000) = 518$, $\rho_{\text{ber.}}(Z=1) = 1.416 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.917 \text{ mm}^{-1}$, Kristalldimensionen $0.22 \times 0.17 \times 0.09 \text{ mm}^3$, $\theta = 1.72\text{--}27.55^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 123 \text{ K}$, 7384 gesammelte Reflexe (Bruker-Dreikreis- und SMART-APEX-CCD-Diffraktometer mit fixierter χ -Achse bei 54.74° , SMART V 5.625, Bruker AXS, Madison, WI, **2001**), davon unabhängig 5142 ($R_{\text{int}} = 0.0205$). Lorentz- und Polarisationskorrektur (SAINT V 6.22, Bruker AXS, Madison, WI, **2001**), Absorptionskorrektur (SADABS, Bruker AXS, Madison, WI, **2001**). Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXTL 5.10, Bruker AXS, Madison, WI, **2000**), Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Vollmatrixverfahren auf F^2 -Werten, Daten/Parameter-Verhältnis 16.4:1, endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0403$, $wR2 = 0.0920$, $R1 = 0.0556$ (alle Daten), $wR2 = 0.1003$ (alle Daten), GOF in $F^2 = 1.039$. CCDC-645973 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [27] K. Okano, I. Saito, T. Mine, Y. Suzuki, T. Yamada, N. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. R. T. Zahn, *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 308, zit. Lit.

[28] a) Gaussian 2003 (Revision A.1): M. J. Frisch et al., siehe die Hintergrundinformationen; b) A. D. Becke, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200; c) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1976**; d) A.

Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431; e) J. Andzelm, L. Klobukowski, L. Radzip-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki in *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Hrsg.: S. Huzinaga), Elsevier, New York, **1984**.