

Festkörperstrukturvergleich der Halogenazide  $\text{XN}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )\*

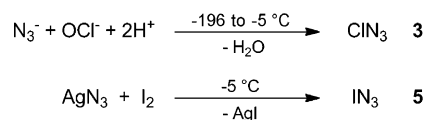
Benjamin Lyhs, Dieter Bläser, Christoph Wölper, Stephan Schulz\* und Georg Jansen

Professor Peter G. Jones zum 60. Geburtstag gewidmet

Kovalente Azide sind sowohl für den anorganisch als auch theoretisch interessierten Chemiker eine Herausforderung. Das erstmalig von Curtius 1890 synthetisierte  $\text{HN}_3$  (**1**)<sup>[1]</sup> sowie die Halogenazide  $\text{XN}_3$  mit  $\text{X} = \text{F}$  (**2**),  $\text{Cl}$  (**3**),  $\text{Br}$  (**4**) und  $\text{I}$  (**5**), die zwischen den Jahren 1900 ( $\text{IN}_3$ )<sup>[2]</sup> und 1942 ( $\text{FN}_3$ )<sup>[3]</sup> erstmalig beschrieben wurden, zeigen eine bemerkenswerte Reaktivität.<sup>[4–7]</sup> Für theoretische Studien waren und sind sie aufgrund ihres einfachen Aufbaus aus nur vier Atomen interessant, da für Berechnungen die höchstentwickelten theoretischen Methoden verwendet werden können und sie so detaillierte Einblicke in die Natur der kovalenten Bindung erlauben.<sup>[8–16]</sup> Aufgrund ihrer ausgeprägten Schlag- und Temperaturempfindlichkeit war eine Charakterisierung bislang nahezu ausschließlich auf spektroskopische Methoden wie NMR-,<sup>[17–21]</sup> IR-,<sup>[8,22–25]</sup> Photoelektronen-<sup>[26–28]</sup> und Mikrowellenspektroskopie<sup>[29–32]</sup> sowie Elektronenbeugung<sup>[8,33]</sup> beschränkt. Lediglich von  $\text{IN}_3$  (**5a**)<sup>[34]</sup> und  $\text{HN}_3$  (**1**)<sup>[35]</sup> waren die Festkörperstrukturen bekannt. Darüber hinaus berichteten wir kürzlich über die Festkörperstruktur von  $\text{BrN}_3$  **4**,<sup>[36]</sup> die durch – von intermolekularen  $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ - und  $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Wechselwirkungen gebildete – Helices geprägt ist.

Hier berichten wir über die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von  $\text{ClN}_3$  (**3**), einer Neubestimmung der Struktur von  $\text{IN}_3$  (**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. Mithilfe theoretischer Untersuchungen wurde die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen im Detail ergründet.

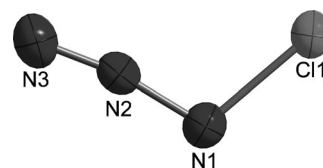
**3** wurde durch Reaktion von  $\text{NaN}_3$  mit Natriumhypochlorit und Borsäure, **5** durch Reaktion von  $\text{AgN}_3$ <sup>[43]</sup> mit Iod synthetisiert (Schema 1). Das  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von reinem **3** zeigt drei Resonanzen für  $\text{N}_\alpha$  ( $\delta = -274$  ppm,  $\Delta\mu_{1/2} = 145$  Hz),  $\text{N}_\beta$  ( $\delta = -123$  ppm,  $\Delta\mu_{1/2} = 28$  Hz) und  $\text{N}_\gamma$  ( $\delta = -113$  ppm,  $\Delta\mu_{1/2} = 36$  Hz), die gut mit früheren Werten einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung ( $-269.9$ ,  $\Delta\mu_{1/2} = 240$  Hz,  $\text{N}_\alpha$ ;  $-119.2$ ,  $\Delta\mu_{1/2} = 20$  Hz,  $\text{N}_\beta$ ;  $-109.3$ ,  $\Delta\mu_{1/2} = 50$  Hz,  $\text{N}_\gamma$ )<sup>[20]</sup> und einer  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung von **3** ( $-271.2$   $\text{N}_\alpha$ ;  $-123.7$   $\text{N}_\beta$ ,  $-114.1$   $\text{N}_\gamma$ ) übereinstimmen.<sup>[17]</sup> Eine Lösung von **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$  zeigt ebenfalls drei (breite) Resonanzen für  $\text{N}_\alpha$  ( $\delta = -359$  ppm,  $\Delta\mu_{1/2} = 540$  Hz),  $\text{N}_\beta$  ( $\delta = -127$  ppm,  $\Delta\mu_{1/2} = 12$  Hz) und  $\text{N}_\gamma$  ( $\delta =$

Schema 1. Synthesen von  $\text{ClN}_3$  (**3**) und  $\text{IN}_3$  (**5**).

$-165$  ppm,  $\Delta\mu_{1/2} = 250$  Hz), die leicht von den berichteten Werten einer  $\text{CDCl}_3$ -Lösung ( $-349.2$ ,  $\Delta\mu_{1/2} = 450$  Hz,  $\text{N}_\alpha$ ;  $-122.0$ ,  $\Delta\mu_{1/2} = 20$  Hz,  $\text{N}_\beta$ ;  $-157.0$ ,  $\Delta\mu_{1/2} = 85$  Hz,  $\text{N}_\gamma$ ) abweichen.<sup>[20]</sup> Die Raman-Spektren von **3** und **5** zeigen starke Absorptionsbanden aufgrund von asymmetrischen ( $\tilde{\nu} = 2062$   $\text{cm}^{-1}$  **3**;  $2072$   $\text{cm}^{-1}$  **5**) und symmetrischen  $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Streckschwingungsmoden ( $\tilde{\nu} = 1134$   $\text{cm}^{-1}$  **3**;  $1220$   $\text{cm}^{-1}$  **5**) und der  $\text{N}_\alpha\text{-Cl/I}$ -Streckschwingung ( $\tilde{\nu} = 542$   $\text{cm}^{-1}$  **3**;  $412$   $\text{cm}^{-1}$  **5**),<sup>[37]</sup> in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.<sup>[9,10,38]</sup> Das Raman-Spektrum 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,<sup>[39]</sup> das bereits bei der Strukturaufklärung des  $\text{BrN}_3$ <sup>[36]</sup> erfolgreich war, 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.

$\text{ClN}_3$  (**3**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Cmc}2_1$  mit vier Molekülen (alle vier Atome liegen auf einer Spiegelebene) in der Elementarzelle<sup>[40]</sup> und nimmt wie die anderen Halogenazide eine „trans-bent“-Struktur ein (Abbildung 1). 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 von  $\text{BrN}_3$  (**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)<sup>[41]</sup> und die mittlere Bindungslänge von terminalen N-Cl-Bindungen.<sup>[42]</sup> Die  $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ - ( $1.258(6)$  Å) und  $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Bindungslängen ( $1.115(7)$  Å) unterscheiden sich deutlich, was typisch für kovalent gebundene Azide ist. Die Bindungslängen und -winkel stimmen

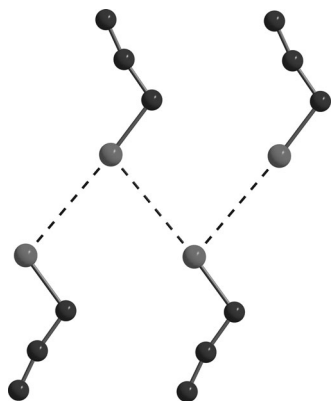
Abbildung 1. Molekülbild von  $\text{ClN}_3$  (**3**). Thermalellipsiode mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

[\*] B. Lyhs, D. Bläser, Dr. C. Wölper, Prof. S. Schulz, Prof. G. Jansen Fakultät für Chemie, Universität Duisburg-Essen Universitätsstraße 5–7, S07 S03 C30, 45117 Essen (Deutschland) E-Mail: stephan.schulz@uni-due.de

[\*\*] S.S. und B.L. danken dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für finanzielle Unterstützung und für ein Promotionsstipendium (B.L.).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206028> zu finden.

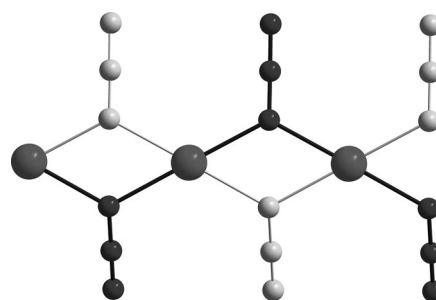
hervorragend mit den Ergebnissen aus Mikrowellenspektroskopiestudien ( $N_{\alpha}\text{-Cl}$  1.745 Å,  $N_{\alpha}\text{-N}_{\beta}$  1.252 Å,  $N_{\beta}\text{-N}_{\gamma}$  1.133 Å;  $N_{\alpha}\text{-N}_{\beta}\text{-N}_{\gamma}$  171.56°,  $\text{Cl-N}_{\alpha}\text{-N}_{\beta}$  108.40°)<sup>[31]</sup> und theoretischen Studien überein.<sup>[9–12]</sup> **3** bildet ein durch  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen verknüpftes Kettenpolymer über  $2_1$ -Symmetrie (Abbildung 2), vergleichbar mit dem Fischgrätenmuster, das in



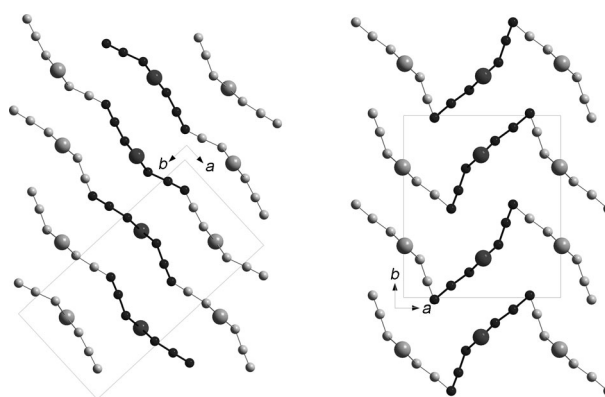
**Abbildung 2.** Ketten in der Packung von **3** durch  $2_1$ -Schraubenachsen gebildet ( $-x, -y+2, z+1/2$ ).

den Festkörperstrukturen der elementaren Halogene  $\text{X}_2$  zu beobachten ist. Im Festkörper bilden die  $\text{Cl}_2$ -Moleküle jedoch eine weitere  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkung am „anderen Ende“ des Moleküls aus, die in der Packung von **3** fehlt. Der entsprechenden  $N_{\gamma}\cdots N_{\gamma}$ -Abstand ist mit 3.121(13) Å ( $\text{N3}\cdots\text{N3}[-x, -y+1, z+1/2]$ ) größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien und schließt somit eine packungsbestimmende Wechselwirkung aus. Aufgrund der Zentrosymmetrie des Chlormoleküls kristallisiert  $\text{Cl}_2$  in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{Cmca}$ , wohingegen **3** in der analogen nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $\text{Cmc}2_1$  kristallisiert (Abbildung 2). Die Anordnung der Kettenpolymere muss durch das Bestreben nach dichtester Packung bestimmt sein, da keine weiteren gerichteten Wechselwirkungen zu finden sind.

Beide Polymorphe des  $\text{IN}_3$ , **5a** und **5b**, kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{Pbam}$  mit Iod und den Stickstoffatomen auf (verschiedenen) Spiegelebenen, wobei die Azideinheit in beiden Polymorphen über zwei Positionen fehlgeordnet ist.<sup>[40]</sup> In beiden Polymorphen liegt  $\text{IN}_3$  in Form von eindimensionalen Polymeren vor (Abbildung 3). Als Konsequenz der Fehlordnung besetzen die  $N_{\gamma}$  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  $(\bar{1}20)$  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 Wechselwir-



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



**Abbildung 4.** Anordnung der Polymerketten in **5**. Ein Kettenstapel ist hervorgehoben. Ansicht entlang der Polymerketten parallel zur  $c$ -Achse. Die  $N_{\gamma}$ -Atome beider Fehlordnungskomponenten teilen sich eine Position. Links: Packung von **5a**. Rechts: Packung von **5b**.

kungen gleichen und die Dichte beider Polymorphe sehr ähnlich ist, ist eine geringe Energiedifferenz anzunehmen.

Die molekularen Strukturparameter der Halogenazide **3–5** werden in Tabelle 1 verglichen.

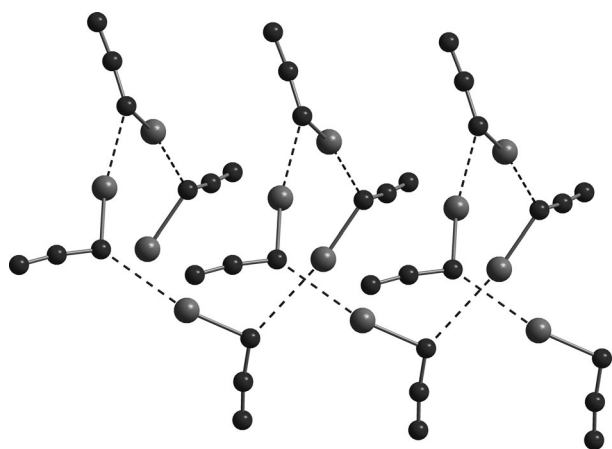
Die Halogenazide unterscheiden sich am deutlichsten in der Art ihrer intermolekularen Wechselwirkungen. **3** zeigt  $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen, wie sie in elementaren Chlor vorkommen, wohingegen **4** und **5a,b**  $\text{X}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen zeigen. Diese Beobachtung ist unerwartet, da die Tendenz zur Bildung von Interhalogenwechselwirkungen mit der Ordnungszahl des Halogens zunimmt. Obwohl die Wechselwirkungen bei  $\text{BrN}_3$  (**4**) und beiden Polymorphen von  $\text{IN}_3$  topologisch identisch sind, unterscheiden sie sich. In den

**Tabelle 1:** Ausgewählte Strukturparameter der kovalenten Azide **3–5**.

	$\text{ClN}_3$ ( <b>3</b> )	$\text{BrN}_3$ ( <b>4</b> )	$\text{IN}_3$ ( <b>5a</b> ) <sup>[a]</sup>	$\text{IN}_3$ ( <b>5b</b> ) <sup>[a]</sup>
$N_{\alpha}\text{-X}$	1.747(5)	1.916(9)	2.266(5), 2.276(4)	2.264(4), 2.276(4)
$N_{\alpha}\text{-N}_{\beta}$	1.258(6)	1.265(9)	1.220(13), 1.242(12)	1.211(11), 1.244(11)
$N_{\beta}\text{-N}_{\gamma}$	1.116(6)	1.123(12)	1.093(9), 1.069(9)	1.169(10), 1.059(9)
$N_{\alpha}\text{-N}_{\beta}\text{-N}_{\gamma}$	170.1(7)	172.2(11)	178.9(10), 177.2(9)	175.8(9), 177.6(10)
$\text{X-N}_{\alpha}\text{-N}_{\beta}$	108.7(4)	108.6(7)	118.0(2), 114.8(2)	117.9(2), 114.8(2)

[a] Den Bindungslängen [Å] und -winkeln [°] der Azidgruppen in **5a** und **5b** ist aufgrund der Fehlordnung nur geringe Aussagekraft beizumessen.

Strukturen von **5a** und **5b** ist eine planare kettenförmige Anordnung mit isometrischen I-N-Bindungen zu beobachten (Abbildung 4), während **4** ein helicales Polymer (Abbildung 5) mit deutlich kürzeren (1.916(9) Å) intramolekularen als intermolekularen Br-N-Bindungen (2.885(8) Å) bildet.



**Abbildung 5.** Helicale Struktur der eindimensionalen Polymere von **4**, die durch  $4_1$ -Schraubenachsen erzeugt werden ( $\gamma=1/2$ ,  $-x+1$ ,  $z+1/4$ ).

Die Ursache für diese Strukturunterschiede lässt sich nicht zweifelfrei feststellen, basiert aber vermutlich auf dem Vorliegen (**4**) bzw. Fehlen (**5a,b**) der  $N_\beta \cdots N_\gamma$ -Wechselwirkung sowie der Größe der Atomradien und den damit verbundenen Unterschieden für die dichteste Packung.

Da  $\text{ClN}_3$  (**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.<sup>[44]</sup> Die Korrelation von Rumpf- und Valenzelektronen des Chloratoms und relativistische Effekte wurden auf Douglas-Kroll-Hess-Niveau mit CCSD(T) berechnet.<sup>[45,46]</sup> Mit derselben Methode konnten wir bereits für die Strukturen und harmonischen Frequenzen von  $\text{BrN}_3$ ,  $\text{Br}_2$  und  $\text{N}_2$  sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten erreichen.<sup>[36]</sup> Für den Cl-Cl-Abstand im  $\text{Cl}_2$ -Molekül haben wir 1.981 Å und für die harmonische Frequenz 563.7  $\text{cm}^{-1}$  errechnet, was gut mit den spektroskopischen Werten von 1.987 Å bzw. 559.7  $\text{cm}^{-1}$  übereinstimmt.<sup>[47]</sup> Die Vernachlässigung der Korrelation zwischen Rumpf- und Valenzelektronen und von relativistischen Effekten hat eine leichte Bindungsverlängerung (um 0.015 Å) und eine Rotverschiebung der harmonischen Frequenz um 5  $\text{cm}^{-1}$  zur Folge. Tabelle 2 fasst die Ergebnisse unserer Rechnungen zu **3** sowie frühere Ergebnisse von Palmer et al. (MP2 TZVP 83, B3LYP TZVP 83)<sup>[48]</sup> und verschiedene experimentelle Bestimmungen zusammen.

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.<sup>[48]</sup> Die größten Unterschiede zwischen Ab-initio- und Einkristalldaten wurden für den  $N_\beta \cdots N_\gamma$ -Abstand (kleiner als

**Tabelle 2:** Vergleich ausgewählter Strukturparameter von **3**.

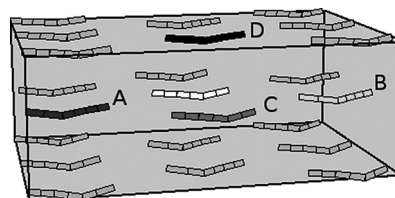
	RSA <sup>[a]</sup>	MW <sup>[b]</sup>	Berechnungen		
			MP2 <sup>[48]</sup>	B3LYP <sup>[48]</sup>	CCSD(T)-F12 <sup>[c]</sup>
$N_\alpha \cdots X$	1.747(5)	1.745(5)	1.766	1.794	1.736
$N_\alpha \cdots N_\beta$	1.258(6)	1.252(10)	1.256	1.244	1.254
$N_\beta \cdots N_\gamma$	1.116(6)	1.133(10)	1.147	1.131	1.133
$N_\alpha \cdots N_\beta \cdots N_\gamma$	170.1(7)	171.56(30)	171.6	172.0	172.4
$X \cdots N_\alpha \cdots N_\beta$	108.7(4)	108.40(30)	109.0	109.7	108.7

[a] Röntgenstrukturanalyse. [b] Mikrowellenspektroskopie.<sup>[31]</sup> [c] Diese Arbeit.

0.02 Å) und den  $N_\alpha \cdots N_\beta \cdots N_\gamma$ -Winkel (ca. 2 Grad) gefunden. Eine Vernachlässigung von relativistischen Effekten und der Korrelation von Rumpf- 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  $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}_3$  (214, 533, 565, 736, 1178 und 2137  $\text{cm}^{-1}$ ) sind 13–75  $\text{cm}^{-1}$  größer als die gemessenen Raman-Frequenzen, was durch anharmonische Effekte erklärt werden kann. Die Zersetzung von  $\text{ClN}_3$  zu  $\text{Cl}_2$  und  $\text{N}_2$  ist mit der Freisetzung von  $-791.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 0 K verbunden, also fast doppelt so viel wie für  $\text{BrN}_3$  ( $-403.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[36]</sup> Die harmonische Nullpunktsschwingungsenergie trägt  $-18.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  zu ersterem Wert bei, relativistische Effekte und die Korrelation von Rumpf- und Valenzelektronen lediglich  $-1.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

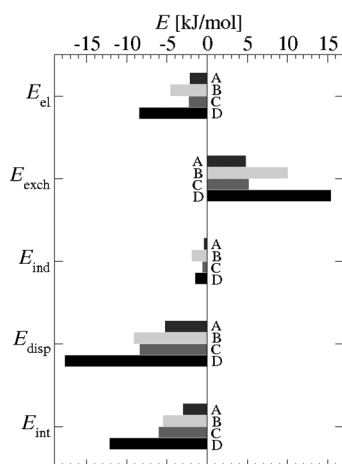
Die Wechselwirkungsenergien eines  $\text{ClN}_3$ -Moleküls (weißes Molekül in Abbildung 6) mit seinen nächsten Nachbarn in der Kristallpackung wurden mit derselben CCSD(T)-F12-Methode berechnet, die auch zur Strukturberechnung eines isolierten  $\text{ClN}_3$ -Moleküls verwendet wurde. Der  $N_\gamma \cdots N_\gamma$ -



**Abbildung 6.** Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen benachbarten  $\text{ClN}_3$ -Molekülen im Kristall.

Kontakt in der *ac*-Ebene (Nachbar A) zeigt mit  $-3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  die schwächste Wechselwirkung. Der Wert von  $-5.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  für den  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakt (Nachbar B) stimmt gut mit dem für ein T-förmiges  $\text{Cl}_2$ -Dimer gefundenen Wert überein.<sup>[49]</sup> Die Wechselwirkung mit dem in der Ebene parallel verschobenen Molekül (Nachbar C) ist geringfügig stärker ( $-5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die stärkste Wechselwirkung ist zum Molekül in der benachbarten Schicht zu finden (Nachbar D), deren Energie zu  $-12.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet wurde. Diese Werte sind kaum durch relativistische Effekte oder Rumpf-Valenz-Korrelation beeinflusst. Nur der  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakt wird bei deren Vernachlässigung 0.2  $\text{kJ mol}^{-1}$  schwächer.

Abbildung 7 stellt das Ergebnis einer Analyse dieser Wechselwirkungen bezüglich ihrer Energiebeiträge dar, das durch symmetrieangepasste Störungstheorie in Kombination



**Abbildung 7.** Elektrostatistische ( $E_{el}$ ), Austausch- ( $E_{exch}$ ), Induktions- ( $E_{ind}$ ) und Dispersionsbeiträge ( $E_{disp}$ ) zur Gesamtwechselwirkungsenergie ( $E_{int}$ ) für die Wechselwirkung mit verschiedenen Nachbarmolekülen gemäß DFT-SAPT-Berechnung.

mit Dichtefunktionaltheorie (DFT-SAPT) erhalten wurde.<sup>[50,51]</sup> 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 Abbildung 7 dargestellt ist, sind Austauschdispersion in  $E_{disp}$  und Austauschinduktion in  $E_{ind}$  enthalten. Die DFT-SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergien von  $-3.0$ ,  $-5.5$ ,  $-6.0$ , und  $-12.1$  kJ mol $^{-1}$  für die Wechselwirkungen mit den Nachbarn A, B, C und D stimmen innerhalb von  $0.3$  kJ mol $^{-1}$  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 ist im Einklang mit einer Populationsanalyse des  $\text{ClN}_3$ -Moleküls,<sup>[52]</sup> die mit  $+0.12$  und  $+0.03$   $e$  vergleichsweise geringe Ladungen der terminalen Cl- und  $\text{N}_\gamma$ -Atome und etwas höhere für  $\text{N}_\alpha$  ( $-0.34$   $e$ ) und  $\text{N}_\beta$  ( $+0.19$   $e$ ) ergab. Zusammenfassend lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den  $\text{ClN}_3$ -Molekülen im Kristall als typische Van-der-Waals-Wechselwirkungen beschreiben, wobei insbesondere die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Schichten den Kristallverband stabilisieren.

Eingegangen am 27. Juli 2012

Online veröffentlicht am 9. November 2012

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Halogenazide · Kovalente Azide · Röntgenbeugung

[1] T. Curtius, *Berichte* **1890**, 23, 3023–3033.

- [2] A. Hantzsch, M. Schumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 522–527.
- [3] J. F. Haller, Dissertation, Cornell University, **1942**.
- [4] Übersichten: a) K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 253–259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **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. Engl.* **1979**, 18, 507–514.
- [6] W. Fraenke, T. M. Klapötke, *Inorganic Chemistry Highlights* (Hrsg.: 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. Engl.* **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. Engl.* **1993**, 32, 759–761.
- [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, 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. B* **1978**, 33, 993–996.
- [18] D. M. Kanjia, J. Mason, I. A. Stenhouse, R. E. Banks, N. D. Venayak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1981**, 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 Part A* **1995**, 51, 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. Phys.* **1961**, 35, 372–373.
- [24] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 2461–2466.
- [25] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 612–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 553–554.
- [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. Foomin, W. Dianxun, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 300–303.
- [29] E. Amble, B. P. Daley, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1422–1422.
- [30] B. P. Winniewisser, *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. Engl.* **1993**, 32, 275–277.
- [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, 2008–2013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1970–1974.
- [37] Details siehe die Hintergrundinformationen.



- [38] U. Engelhardt, M. Feuerhahn, R. Minkwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *440*, 210–216.
- [39] „In Situ Crystallisation Techniques“: R. Boese, M. Nussbaumer, *Organic Crystal Chemistry* (Hrsg.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, S.20–37.
- [40] Bruker AXS SMART Diffraktometer mit APEX2-Detektor ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ; **3**:  $T = 143(1) \text{ K}$ , **5a**, **5b**:  $T = 100(1) \text{ K}$ ). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473) und anisotrop gegen  $F^2$  verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde semiempirisch 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  $\omega$ -Scans mit  $\chi$  bei  $0^\circ$  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**:  $\text{CIN}_3$ ,  $M = 77.48$ , gelbe Nadeln ( $0.43 \times 0.08 \times 0.05 \text{ mm}$ ); orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Cmc}2_1$ ;  $a = 5.6456(7)$ ,  $b = 11.7515(14)$ ,  $c = 4.3077(7) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $V = 285.79(7) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 14$ ;  $\mu = 1.031 \text{ mm}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.801 \text{ g cm}^{-3}$ ; 2023 Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ), 340 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0319$ ); 25 Parameter, 1 Restraint; max./min. Restelextronendichte in der finalen Differenz-Fourier-Synthese  $0.451/-0.693 \text{ e \AA}^{-3}$ ; max./min. Transmission  $0.75/0.48$ ;  $R_1 = 0.0425$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$  (alle Daten) = 0.0984. Absoluter Flack-Strukturparameter  $0.0(2)$  in der finalen Strukturfaktorberechnung (H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881; G. Bernadinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 500–511.). – Neubestimmung von **5a**:<sup>[34]</sup>  $\text{IN}_3$ ,  $M = 168.93$ , dunkelbraune Nadeln ( $0.37 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}$ ); orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pbam}$ ;  $a = 6.5551(3)$ ,  $b = 12.7764(5)$ ,  $c = 3.9837(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 333.64(3) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\mu = 9.338 \text{ mm}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 3.363 \text{ g cm}^{-3}$ ; 7808 Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ ), 550 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0288$ ); 37 Parameter, max./min. Restelextronendichte in der finalen Differenz-Fourier-Synthese  $2.148 [0.68 \text{ \AA} \text{ von } I(1) \text{ entfernt}]/-1.250 \text{ e \AA}^{-3}$ ; max./min. Transmission  $0.75/0.61$ ;  $R_1 = 0.0223$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$  (alle Daten) = 0.0582. – **5b**:  $\text{IN}_3$ ,  $M = 168.93$ , dunkelbraune Nadeln ( $0.42 \times 0.03 \times 0.03 \text{ mm}$ ); orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pbam}$ ;  $a = 8.4583(7)$ ,  $b = 9.7872(8)$ ,  $c = 3.9894(3) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 330.25(5) \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\mu = 9.434 \text{ mm}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 3.398 \text{ g cm}^{-3}$ ; 6312 Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 61^\circ$ ), 570 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.0383$ ); 37 Parameter; max./min. Restelextronendichte in der finalen Differenz-Fourier-Synthese  $1.701 [0.75 \text{ \AA} \text{ von } I(1) \text{ entfernt}]/-0.782 \text{ e \AA}^{-3}$ ; max./min. Transmission  $0.75/0.42$ ;  $R_1 = 0.0253$  ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2$  (alle Daten) = 0.0603. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-424502 (**3**), CSD-424504 (**5a**) und CSD-424503 (**5b**) angefordert werden.
- [41] P. Pykkö, 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  $\text{\AA}$  bei einem Mittelwert von 1.69  $\text{\AA}$ .
- [43] G.-C. Guo, Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Crystallogr.* **1999**, *29*, 561–564.
- [44] a) T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 221106–221110; b) G. Knizia, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054104–054124.
- [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 in den Hintergrundinformationen.
- [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, Hrsg.: 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. Wheatley, 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. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214103–214117.
- [51] Details in den Hintergrundinformationen.
- [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.