

Zerfall von Nitrosylazid, N₄O: Existieren auch cyclische Stickstoff-Oxide?

Thomas M. Klapötke* und Axel Schulz

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Sekr. C 2, Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin, Germany

Eingegangen am 12. September 1994

Key Words: Nitrogen oxides / Calculations, ab initio / Tetranitrogen monoxide / Dinitrogen monoxide

Decomposition of Nitrosyl Azide, N₄O: Are Cyclic Nitrogen Oxides Existent?

The unimolecular decomposition of nitrosyl azide (tetranitrogen monoxide), N₄O, was studied at the electron-correlated, spin-restricted RMP2 level with the 6-31G(d,p) and 6-31+G* basis sets. Frequency calculations were performed at 6-31+G* on the optimized structures. It is demonstrated that the experimentally established *trans-trans*-N₄O (C_s) may ei-

ther interconvert into *cis-cis*-N₄O which upon decomposition forms cyclic N₄O (C_{2v}) as an intermediate species to finally give N₂O (C_{∞v}) and N₂, or *trans-trans*-N₄O may directly dissociate into cyclic N₂O (C_{2v}) and N₂. All structures determined were rationalized by energy hypersurface calculations.

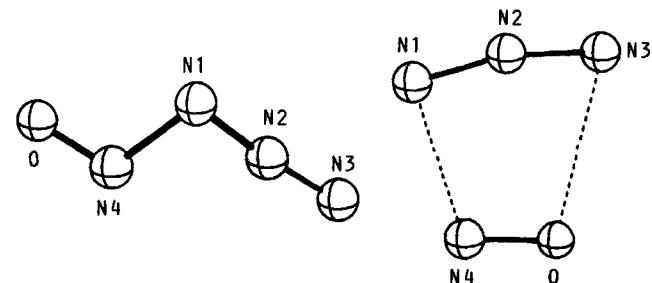
Kürzlich haben wir über die Synthese und spektroskopische Charakterisierung von Nitrosylazid, N₄O^[1], sowie über experimentelle Hinweise bezüglich der Bildung von Nitrylazid, N₄O₂, berichtet^[2]. Alle bekannten molekularen N-Oxide besitzen positive Bildungswärmen^[3]. Während N₂O₄, NO/N₂O₄- und NO₂/HNO₃-Gemische bereits heute Anwendung als umweltfreundliche (da halogen-freie) Oxidationsmittel in Raketenmotoren finden, meist in Kombination mit Methylhydrazin als Brennstoff^[4a], werden extrem instabile („in situ“ erzeugte) N-Oxide wie N₄O und N₄O₂ als Ein-komponententreibstoffe zur Erzeugung hypersonarer Windkanäle intensiv diskutiert^[4b]. Somit ist die Kenntnis des molekularen Zerfalls solch instabiler N-Oxide einerseits von anwendungsbezogenem Interesse, andererseits möchten wir im folgenden zeigen, daß der intrinsische Zerfall von N₄O entweder über cyclisches N₄O oder aber über ebenfalls cyclisches N₂O ablaufen sollte. Beide Heterocyclen sind bisher unbekannt, und der experimentelle Nachweis dieser binären Verbindungen von Elementen der zweiten Periode sollte jetzt eine reizvolle Herausforderung darstellen.

Ergebnisse und Diskussion

Für N₄O (O—N4—N1—N2—N3) wurde auf der Basis Raman-spektroskopischer Daten eine nichtcyclische C_s-Struktur mit einer *trans-trans*-Anordnung (im folgenden *tt*-) an N4—N1 oder N1—N2 nachgewiesen (Abb. 1)^[1]. Hiermit in Einklang ist die Tatsache, daß auf korreliertem Niveau [RMP2(FC)/6-31+G*] weder das *cis-trans*- noch das *trans-cis*-Isomer eine Minimumstruktur darstellt. Das *cis-cis*-C_s-Isomer (im folgenden *cc*-) besitzt eine Minimumstruktur (Abb. 1), allerdings mit 2.044 Å eine auffallend lange N1—N4-Bindung. Für *cc*-N₄O konnte weder ein Triplett-Grundzustand noch ein Open-shell-Singulett-Zustand verifiziert werden. Wie aus Tab. 1 ersichtlich wird, hat zwar in *cc*-N₄O schon ein beträchtlicher Ladungstransfer von der Azid-Einheit zur Nitrosylgruppe stattgefunden (0.72 e), er ist jedoch wesentlich geringer als in *tt*-N₄O (0.98 e). Darüber hinaus bringt die noch sehr geringe Bindungsordnung zwischen N4 und N1 von 0.68 für *cc*-N₄O verglichen mit 0.95 für *tt*-N₄O (überlappungsgewichtete NAO-BO: 0.27

bzw. 0.80) die noch sehr schwache Wechselwirkung der Orbitale des NO⁺- mit dem N₃⁻-Ion zum Ausdruck.

Abb. 1. RMP2-Strukturen des *tt*- und des *cc*-Isomers von N₄O. *tt*: O—N4 1.204, N4—N1 1.484, N1—N2 1.270, N2—N3 1.154 Å; O—N4—N1 110.5, N4—N1—N2 107.1, N1—N2—N3 174.3°; *cc*: O—N4 1.148, N4—N1 2.044, N1—N2 1.223, N2—N3 1.193, N3—O 2.384 Å; O—N4—N1 109.6, N4—N1—N2 87.1, N1—N2—N3 165.6°



Tab. 1. NPA-Ladungen^[a] in e als Funktion des N4—N1-Abstandes^[b] zur Veranschaulichung des Ladungstransfers von der Azid-Einheit auf die Nitrosyl-Einheit

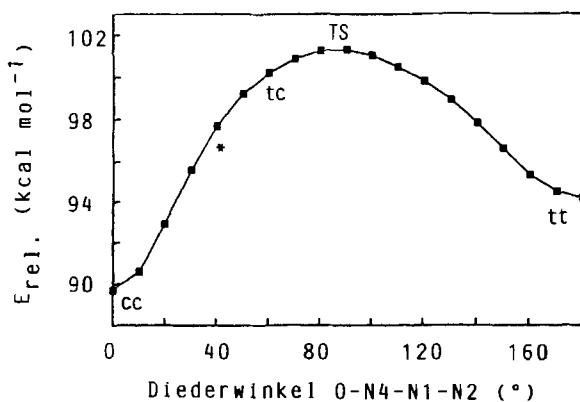
d _{N4-N1} (Å)	N ₄ O- Spezies	O1	N4	NO ⁺	N1	N2	N3	N ₃ ⁻
∞	NO ⁺ /N ₃ ⁻	+0.11	+0.89	+1.00	-0.89	+0.78	-0.89	-1.00
2.044	cc-N ₄ O	-0.18	+0.46	+0.29	-0.32	+0.18	-0.15	-0.29
1.484	tt-N ₄ O	-0.30	+0.32	+0.02	-0.34	+0.26	+0.07	-0.02
1.284	cy-N ₄ O	-0.25	+0.19	-0.06	-0.07	-0.07	+0.19	+0.06

^[a] MP2(FC)/6-31+G*. — ^[b] Verknüpfung: O—N4—N1—N2—N3.

Die Analyse des Reaktionspfades der *cc-tt*-Isomerisierung (Rotation um die N4—N1-Bindung) zeigt, daß ausgehend von *tt*-N₄O eine Energiebarriere von 7.1 kcal mol⁻¹ (mit ZPE-Korrektur 6.7 kcal mol⁻¹) überwunden werden muß; ausgehend vom *cc*-Isomer beträgt die Barriere 11.1 kcal mol⁻¹ (10.1 kcal mol⁻¹ mit ZPE-Korrektur). Bei Rotation um die N4—N1-Achse bildet sich bei einem Winkel von <90° aus dem *tt*-Isomer zuerst das *trans-cis*-Isomer, welches dann infolge der freien Beweglichkeit der Azidgruppe

bei 45° von *trans-cis* nach *cc* konvertiert, ohne daß hierbei ein Minimum oder Maximum durchlaufen wird. Der Übergangszustand ($\text{NIMAG} = 1, -132i \text{ cm}^{-1}$)^[5] liegt bei einem Diederwinkel $\text{O}-\text{N}4-\text{N}1-\text{N}2$ von 93.8° (Abb. 2).

Abb. 2. Isomerisierung des *tt*- in das *cc*- N_4O -Isomere [RMP2/6-31G(d,p)]. (*tt*: *trans-trans*, *tc*: *trans-cis*, *cc*: *cis-cis*; *: Durchschwingen der Azid-Einheit vom *tc*- zum *cc*-Isomer; TS: Übergangszustand)



Um die Starrheit der Azid-Einheit aufzuheben, wurde zur Studie der Ringbildung von cyclischem N_4O und seines Zerfalls, ausgehend von *cc*- N_4O , neben dem $\text{N}1-\text{N}4$ - auch der $\text{N}1-\text{N}2$ -Abstand variiert. Die erhaltenen zweidimensionale Hyperflächen (Abb. 3) illustrieren nicht nur die Bildung von cyclischem N_4O (C_{2v} , Abb. 4) aus *cc*- N_4O , sondern auch den weiteren Zerfall des C_{2v} -Rings in die (experimentell beobachteten)^[11] Produkte N_2O und N_2 . Beim Übergang von *cc*- N_4O zu cyclischem N_4O wird ein Übergangszustand mit einer relativen Energie zum *cc*-Isomeren von $7.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (mit ZPE-Korrektur $6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) durchlaufen, wobei auffällt, daß gemäß dem Hammond-Prinzip^[6] der Übergangszustand für eine exotherme Reaktion mehr den Edukten in seiner Struktur gleicht, was vor allem am noch großen $\text{N}1-\text{N}2-\text{N}3$ -Winkel von 144.6° und dem noch beachtlich langen $\text{O}-\text{N}3$ -Abstand von 2.2 \AA deutlich wird^[7]. Die Frequenzanalyse ($\text{NIMAG} = 1$) liefert eine imaginäre Frequenz mit $-499i \text{ cm}^{-1}$, die einer Bewegung zum Ringschluß entspricht. Ist die Energiebarriere überwunden, so fällt die Potentialfläche sehr schnell in das C_{2v} -Energieminimum des cyclischen N_4O , welches das energetisch tiefstliegende Isomer von N_4O ist.

Das cyclische N_4O stellt formal einen planaren 6π -Aromaten dar, gebildet in einer thermisch erlaubten [3 + 2]-suprafacitalen Cycloaddition. Die NBO-Analyse^[8] liefert zwei Doppelbindungen zwischen $\text{N}1$ und $\text{N}4$ sowie $\text{N}2$ und $\text{N}3$ mit einem p-lone pair am Sauerstoff. Die NON-Einheit ist stark polarisiert. Die $\text{N}-\text{O}$ -Bindungslänge von 1.38 \AA entspricht einer typischen Einfachbindung^[9]. Betrachtet man auf der Hyperfläche, ausgehend vom C_{2v} -Minimum, entlang größer werdendem $\text{N}1-\text{N}2$ -Abstand den Potentialverlauf, was dem Zerfall des cyclischen N_4O entspricht, so zeigt sich, daß nur eine äußerst geringe Energiebarriere von $3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (mit ZPE-Korrektur $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) überwunden werden muß, um in einer exothermen Reaktion zu den wesentlich stabileren Produkten N_2O und N_2 zu gelangen. Der Übergangszustand ($\text{NIMAG} = 1, -575i \text{ cm}^{-1}$) ähnelt wiederum noch sehr dem N_4O -Ring^[10].

Für das experimentell nachgewiesene *tt*- N_4O gibt es zwei Möglichkeiten des unimolekularen Zerfalls. Einerseits kann, wie oben gezeigt, über eine Rotation um die $\text{N}1-\text{N}4$ -Achse eine Umlageung in das *cc*-Isomere erfolgen, welches dann über cyclisches N_4O

Abb. 3A. Dreidimensionale Hyperfläche des Zerfalls von *cc*- N_4O , a: *cc*- N_4O , b: cyclisches N_4O , c: lineares $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$, 3B. Dreidimensionale Hyperfläche des Zerfalls von *tt*- N_4O , a: *tt*- N_4O , b: cyclisches $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$, c: lineares $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$, (Abstände in \AA , Winkel in $^\circ$, $E_{\text{rel.}}$ in kcal mol^{-1})

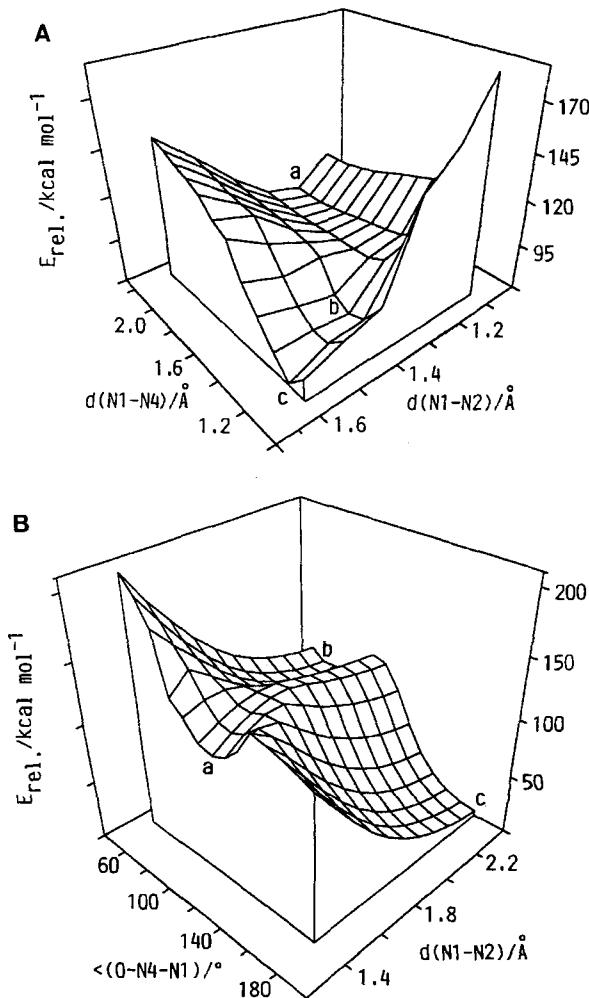
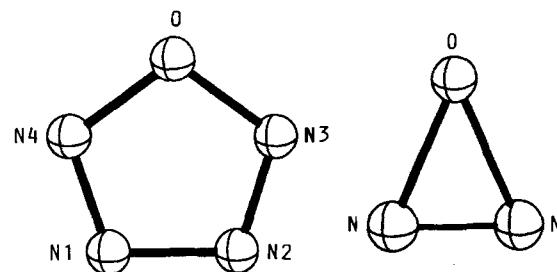


Abb. 4. RMP2-Strukturen des cyclischen N_4O (C_{2v} : 1330, 1248, 1054, 1054, 980, 814, 709, 686, 671 cm^{-1}) und des cyclischen N_2O (C_{2v} : $v_s = 1609$, $\delta = 976$, $v_{as} = 306 \text{ cm}^{-1}$). N_4O : $\text{O}-\text{N}4$ 1.381, $\text{N}4-\text{N}1$ 1.284, $\text{N}1-\text{N}2$ 1.383 \AA ; $\text{N}4-\text{O}-\text{N}3$ 107.4, $\text{O}-\text{N}4-\text{N}1$ 107.1, $\text{N}4-\text{N}1-\text{N}2$ 109.1 $^\circ$; N_2O : $\text{O}-\text{N}$ 1.526, $\text{N}-\text{N}$ 1.225 \AA ; $\text{N}-\text{O}-\text{N}$ 47.3, $\text{O}-\text{N}-\text{N}$ 66.3 $^\circ$



zu N_2O und N_2 zerfällt (Abb. 3), andererseits kann das *tt*-Isomere auch gemäß einer Variation des $\text{N}1-\text{N}2$ -Abstandes direkt zerfallen (Abb. 1, 3). Während allerdings für die Rotation zum *cc*-Isomer eine Barriere von $7.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ mit ZPE-Korrektur) berechnet wurde, liegt der Übergangszustand für die $\text{N}1-\text{N}2$ -

Variation energetisch um 26.5 kcal mol⁻¹ (23.7 kcal mol⁻¹ mit ZPE-Korrektur) über der *tt*-Form (NIMAG = 1, -775i cm⁻¹)^[11], womit deutlich wird, daß ein intrinsischer Zerfall zu N₂O und N₂ mit größerer Wahrscheinlichkeit via *cc*-N₄O und cyclischem N₄O verläuft. Der berechnete Potentialverlauf für den Zerfall ohne Rotation (Abb. 3) zeigt, daß *tt*-N₄O nicht zu linearem N₂O (*C_{∞v}*), sondern zu einem cyclischen N₂O (*C_{2v}*) zerfällt. Die in Abb. 3 dargestellte Hyperfläche zeigt drei Minima: *tt*-N₄O, *C_{∞v}*-N₂O + N₂, und *C_{2v}*-N₂O + N₂. Somit kann *tt*-N₄O zusätzlich zum durch die Rotation zum *cc*-Isomer eingeleiteten Zerfall auf zwei Wegen zerfallen. Hierbei liegt der Übergangszustand zum cyclischen N₂O (*C_{2v}*) energetisch um 2 kcal mol⁻¹ tiefer als der der direkten Umwandlung in lineares N₂O (*C_{∞v}*) und N₂.

Betrachten wir abschließend das Potential für die Umwandlung des cyclischen N₂O in lineares N₂O, so zeigt sich, daß von der *C_{2v}*-zur *C_{∞v}*-Form eine Energiebarriere von 25.9 kcal mol⁻¹ (25.7 mit ZPE-Korrektur) aufgebracht werden muß; umgekehrt (*C_{∞v}* nach *C_{2v}*) liegen die Werte bei 97.1 kcal mol⁻¹ (94.5 kcal mol⁻¹ mit ZPE-Korrektur)^[12]. Dies bedeutet, daß einmal gebildetes cyclisches N₂O (Abb. 4) relativ stabil sein sollte, allerdings erscheint die mögliche Bildung von *C_{2v}*-N₂O aus linearem N₂O eher unwahrscheinlich. Andererseits sollte der unimolekulare Zerfall von Molekülen mit einem ONN-Winkel von $\leq 101.5^\circ$ [ONN-Winkel des Übergangszustands von (*C_{2v}*-N₂O \rightarrow *C_{∞v}*-N₂O); NIMAG = 1, -775i cm⁻¹] zur Bildung des bisher unbekannten cyclischen Isomers von N₂O führen.

Zusammenfassend können wir sagen, daß das erst kürzlich experimentell gesicherte Stickstoffoxid *tt*-N₄O unimolekular auf zwei Wegen zerfallen kann: (a) Über eine Isomerisierung in das *cc*-Isomer, gefolgt von einer Umwandlung in cyclisches N₄O (*C_{2v}*), zu N₂O (*C_{∞v}*) und N₂; (b) direkt aus der *tt*-Form über cyclisches N₂O (*C_{2v}*) und N₂ zu linearem N₂O (*C_{∞v}*) und N₂. Der erste Weg (a) erscheint aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie wahrscheinlicher und sollte über das experimentell bislang unbekannte cyclische N₄O verlaufen. Wir konnten ferner zeigen, daß auch eine bisher ebenfalls unbekannte cyclische Form des N₂O möglich wäre, wobei für die Bildung einer solchen Spezies in der potentiellen Ausgangsverbindung ein NNO-Winkel von kleiner als 101.5° günstig sein sollte.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Berechnungen

Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 92 DFT durchgeführt^[13]. Die Berechnung der Reaktionskoordinaten und Hyperflächen erfolgte spin-restricted auf MP2-Niveau [MP2(FC)/6-31G(d,p)]. Sämtliche stationären Punkte (Minima, Übergangszustände) wurden auf RMP2(FC)/6-31+G*-Niveau berechnet (Tab. 2) und durch Frequenzanalysen auf gleichem Niveau (MP2) charakterisiert. Die Einführung sowohl von Polarisations- wie auch von diffusen Funktionen erschien durch die Möglichkeit des Auftretens von nur schwach gebundenen Komplexen (z.B. *cc*-N₄O) angezeigt^[14].

Ergänzung bei der Korrektur (9. Dezember 1994): Inzwischen wurde der intrinsische Zerfall von N₄O und N₄O₂ unabhängig von

Tab. 2. Absolute (*E*) und relative Energien *E_{rel}*^[a]

	<i>E</i> (a.u.)	ZPE (kcal mol ⁻¹)	<i>E_{rel}</i> (kcal mol ⁻¹) (mit ZPE)	<i>E_{rel}</i> (kcal mol ⁻¹)
NO ⁺ + N ₃ ⁻	-293.07073	9.36	250.35	250.33
<i>tt</i> -N ₄ O	-293.32887	11.07	88.37	89.76
<i>cc</i> -N ₄ O	-293.33517	11.66	84.42	86.40
<i>cy</i> -N ₄ O	-293.35071	12.22	74.67	77.21
<i>cy</i> -N ₂ O + N ₂	-293.35516	7.24	71.87	69.43
N ₂ O + N ₂	-293.46970	9.68	0.00	0.00
TS(<i>tt</i> -N ₄ O \rightarrow)	-293.31749	10.61	95.51	96.44
<i>cc</i> -N ₄ O)				
TS(<i>cc</i> -N ₄ O \rightarrow)	-293.32349	11.25	91.75	93.32
<i>cy</i> -N ₄ O)				
TS(<i>cy</i> -N ₄ O \rightarrow)	-293.34596	11.20	77.65	79.17
N ₂ O + N ₂)				
TS(<i>tt</i> -N ₄ O \rightarrow)	-293.28669	8.82	114.84	113.98
<i>cy</i> -N ₂ O + N ₂)				

^[a] (RMP2(FC)/6-31+G*). — ^[b] *cy*-N₂O: cyclisches N₂O (*C_{2v}*); N₂O: lineares N₂O (*C_{∞v}*); TS: Übergangszustand.

unseren Arbeiten auch auf der Basis von VB-Rechnungen (valence-bond representations) theoretisch studiert^[15]. Hierbei wurden sowohl Standard-Lewis- wie auch „increased-valence“-Strukturen berücksichtigt. Im Fall des Zerfalls von N₄O konnte ebenfalls das Auftreten von cyclischem N₂O (*C_{2v}*) als möglichem Intermediat bei der Zersetzung aufgezeigt werden.

- [1] A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1697–1698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1610–1612.
- [2] T. M. Klapötke, A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2181–2185.
- [3] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1994**, S. 288.
- [4] ^[4a] Rocketdyne Division, Rockwell International, Canoga Park, CA 91304, USA, Publication 571-N-2, 9–84. — ^[4b] E. A. Fletcher, *Chem. Eng. News* **1993**, Dec. 20, 2.
- [5] NIMAG = number of imaginary frequencies.
- [6] S. G. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334–338.
- [7] TS (*cc*-N₄O \rightarrow cyclic-N₄O): O–N₄ 1.213, N₄–N₁ 1.436, N₁–N₂ 1.323, N₂–N₃ 1.157, N₃–O 2.244 Å; N₃–O–N₄ 96.1, O–N₄–N₁ 119.2, N₄–N₁–N₂ 101.7, N₁–N₂–N₃ 144.6°.
- [8] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [9] R. D. Harcourt, *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 245–256.
- [10] TS (cyclic-N₄O \rightarrow N₂+linear-N₂O): O–N₄ 1.305, N₄–N₁ 1.264, N₁–N₂ 1.493, N₂–N₃ 1.215, N₃–O 1.612 Å; N₃–O–N₄ 103.0, O–N₄–N₁ 115.2, N₄–N₁–N₂ 105.8, N₁–N₂–N₃ 111.8°.
- [11] TS (*tt*-N₄O \rightarrow N₂+cyclic-N₂O): O–N₄ 1.279, N₄–N₁ 1.282, N₁–N₂ 1.715, N₂–N₃ 1.134 Å; O–N₄–N₁ 99.7, N₄–N₁–N₂ 103.5, N₁–N₂–N₃ 157.6°.
- [12] TS (cyclic-N₃O \rightarrow linear-N₂O): N₁–N₂ 1.151, N₂–O 1.470, O–N₁ 2.040 Å; N₁–N₂–O 101.5, N₂–O–N₁ 33.6°.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Ragavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. A. Pople, *Gaussian 92/DFT*, revision F2, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1993**.
- [14] P. Hobza, R. Zahradník, *Intermolecular Complexes*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 86.
- [15] R. D. Harcourt, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.*, im Druck. [364/94]