

- [1] a) L. Pasteur, *Ann. Phys.* **1848**, 24, 442; b) J. H. van't Hoff, *Arch. Neerl. Sci. Exactes. Nat.* **1874**, 445; c) J. A. LeBel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1874**, 22, 337.
- [2] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 900.
- [3] C. J. Eckart, M. N. Peachey, D. R. Swanson, J. M. Tackacs, M. A. Khan, X. Gong, J. H. Kim, J. Wang, R. A. Upitus, *Nature* **1993**, 362, 614.
- [4] S. de Feyter, P. C. M. Grim, M. Rücker, P. Vanoppen, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveettil, K. Müllen, F. C. de Schryver, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1223.
- [5] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 195.
- [6] I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouwman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 933.
- [7] I. Kuzmenko, I. Weissbuch, E. Gurovich, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Chirality* **1998**, 10, 415.
- [8] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 821.
- [9] M. Böhringer, K. Morgenstern, W.-D. Schneider, R. Berndt, F. Mauri, A. De Vita, R. Car, *Phys. Rev. Lett.*, im Druck.
- [10] A. Gavezzotti in *Theoretical Aspects and Computer Modeling of the Molecular Solid State*, Wiley, **1996**, S. 237.
- [11] P. Hartman, W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* **1955**, 8, 49; P. Hartman, *J. Cryst. Growth* **1980**, 49, 157; P. Hartman, *J. Cryst. Growth* **1980**, 49, 166.
- [12] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Top. Stereochem.* **1986**, 16, 1.
- [13] D. Andelmann, P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.* **1988**, 307, 233.
- [14] R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, 310, 47.
- [15] R. Rietz, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 394.
- [16] J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, *Phys. Rev. E* **1995**, 51:R, 860.
- [17] M. Lundquist, *Prog. Chem. Fats Other Lipids* **1978**, 16, 101.
- [18] M. V. Stewart, E. M. Arnett, *Top. Stereochem.* **1982**, 13, 195.
- [19] J. M. Bijvoet, A. F. Pederman, J. A. Van Bommel, *Nature* **1951**, 168, 271.

Homopolyatomare Stickstoffverbindungen**

Thomas M. Klapötke*

Aufgrund der außergewöhnlich hohen thermodynamischen Stabilität des N_2 -Moleküls sind andere homopolyatomare Stickstoffverbindungen sehr rar. Distickstoff, N_2 (Abbildung 1), wurde erstmals 1772 von D. Rutherford und unabhängig davon auch von C. W. Scheele und H. Cavendish

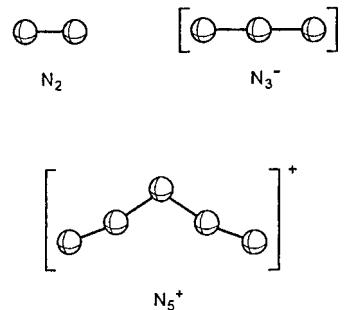
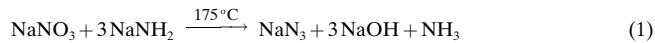


Abbildung 1. Strukturen der isolierten homopolyatomaren Stickstoffverbindungen N_2 , N_3^- und N_5^+ .

isoliert.^[1] Über hundert Jahre später gelang T. Curtius die Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure, HN_3 , von der viele Metallsalze bekannt sind, die lineare, isolierte Azid-Ionen, N_3^- (Abbildung 1), enthalten.^[2] Natriumazid kann aus gepulvertem $NaNO_3$ und einer Schmelze von $NaNH_2$ oder durch

Einleiten von N_2O in eine solche Schmelze erhalten werden [Gl. (1) bzw. (2)].^[1]



In kovalent gebundenen Aziden verhält sich die Azidgruppe wie ein Pseudohalogen (siehe z. B. HN_3 und die Halogenazide FN_3 , CIN_3 , BrN_3 und IN_3).^[3] Trotzdem gelang es bisher nicht, die entsprechenden potentiellen Stickstoffallotrope $N_3^-N_3$ (analog zu Cl_2) und $N(N_3)_3$ (analog zu NCl_3) zweifelsfrei zu identifizieren, allerdings – oder gerade deswegen – sind solche Verbindungen intensiv mit Hilfe quantenchemischer Methoden studiert worden (siehe unten). Die zu erwartende hohe Instabilität aller potentiellen homopolyatomaren Stickstoffverbindungen liegt in der besonders starken N-N-Dreifachbindung im N_2 -Molekül begründet, deren Bindungsenergie mit $226 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich höher ist als die von drei Einfachbindungen ($3 \times 37.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), einer Einfach- und einer Doppelbindung ($37.8 + 99.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder eineinhalb Doppelbindungen ($1.5 \times 99.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[4]

Unlängst haben nun K. Christe und Mitarbeiter über die überraschend einfache Synthese der ionischen Verbindung $N_5^+[AsF_6]^-$ in wasserfreiem HF [Gl. (3)] und ihre Charakte-



risierung berichtet. In diesem Salz liegt das neuartige N_5^+ -Kation vor (Abbildung 1), das erst das dritte stabile Mitglied der N_n -Familie ist.^[5] Diese überragende Leistung von Karl Christe und seinen Mitarbeitern verdient höchste Anerkennung! Die Synthese des N_5^+ -Kations kann als großer Durchbruch bei der Erforschung von homopolyatomaren Stick-

[*] Prof. Dr. T. M. Klapötke

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), D-81377 München
Fax: (+49) 89-2180-7492
E-mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Ich danke Frau C. Nowak für die Erstellung der Abbildungen und Herrn Dr. R. D. Harcourt, Melbourne, für viele anregende Diskussionen.

stoffverbindungen gesehen werden. Das besondere Interesse an der Bildung des N_5^+ -Kations ist nicht nur in seiner Neuartigkeit begründet, sondern vor allem in seinem großen Potential als Vorläuferverbindung für die Synthese weiterer Polystickstoffverbindungen. $N_5^+[AsF_6]^-$ ist ein farbloser Feststoff, der bei Raumtemperatur nur begrenzt stabil ist, aber bei $-78^\circ C$ über Wochen gelagert werden kann.

Die mögliche Existenz des N_5^+ -Kations wurde erstmals von P. Pykkö und N. Runeberg vorhergesagt.^[6] Allerdings ermittelten diese Autoren durch quantenchemische Rechnungen einen $^3\Sigma$ -Grundzustand $[(N\equiv N)\cdots(N_3)]^+$; der C_{2v} -symmetrische $^1\Sigma$ -Zustand lag auf dem MP2-Niveau 1.962 eV über dem asymmetrischen Triplettzustand. Doch haben bereits sie vermutet, daß die sich von der Triplettstruktur stark unterscheidende Struktur des energetisch hochliegenden $^1\Sigma$ -Zustands eventuell lokal (kinetisch) stabilisiert werden könnte. In einer seiner jüngsten experimentellen Arbeiten haben Christe et al. nun genau dieses C_{2v} -symmetrische N_5^+ -Kation ($^1\Sigma$) hergestellt und eindeutig mit $^{14}N/^{15}N$ -NMR- und Schwingungsspektroskopie (IR, Raman) charakterisiert.^[5a,b] Hierbei kann aus der sehr guten Übereinstimmung der quantenchemisch berechneten mit den beobachteten Schwingungsspektren auch auf die Zuverlässigkeit der berechneten Strukturparameter geschlossen werden (Tabelle 1). Darüber hinaus wird die Glaubwürdigkeit der für das N_5^+ -Kation berechneten

Tabelle 1. Berechnete (B3LYP/6-311 + G(2d)) und beobachtete (in Klammern) Strukturparameter und Schwingungsdaten für N_2 , N_3^- und N_5^+ .

	N_2	N_3^-	N_5^+
Symmetrie	$D_{\infty h}$	$D_{\infty h}$	C_{2v}
$d(N-N, \text{terminal}) [\text{\AA}]$	1.092 (1.098) ^[1]	1.181 (1.180) ^[1]	1.110
$d(N-N, \text{innen}) [\text{\AA}]$			1.300
$\tilde{\nu}_1 [\text{cm}^{-1}]$	2435 (2360) ^[7]	1345 (1344) ^[7]	2336 (2271)
$\tilde{\nu}_2 [\text{cm}^{-1}]$		654 (645) ^[7]	850 (871)
$\tilde{\nu}_3 [\text{cm}^{-1}]$		2048 (2041) ^[7]	678
$\tilde{\nu}_4 [\text{cm}^{-1}]$			193 (209)
$\tilde{\nu}_5 [\text{cm}^{-1}]$			502
$\tilde{\nu}_6 [\text{cm}^{-1}]$			424 (420)
$\tilde{\nu}_7 [\text{cm}^{-1}]$			2282 (2211)
$\tilde{\nu}_8 [\text{cm}^{-1}]$			1167 (1088)
$\tilde{\nu}_9 [\text{cm}^{-1}]$			436
$\delta(^{15}\text{N})$	$N1-N2-N1$ (-70.0) ^[8]	$N1-N2-N3-N2-N1$ N1: (-277) ^[9] N2: (-128) ^[9]	$N1-N2-N3-N2-N1$ N1: (-237.3) N3: (-100.4)

Struktur- und Schwingungsdaten dadurch vergrößert, daß auch bei den beiden einzigen anderen homopolyatomaren Stickstoffverbindungen, N_2 und N_3^- , berechnete und beobachtete Strukturen und Schwingungsspektren sehr gut übereinstimmen (Tabelle 1).

Das symmetrisch gebaute, dreiatomige Azid-Anion N_3^- ist zu N_2O isoelektronisch.^[10] Die Standard-Lewis-Strukturen (**1** und **3**) und die „Increased-valence“-Strukturen (**2** und **4**) sind in Abbildung 2 dargestellt.^[11] Die Resonanz zwischen den Increased-valence-Strukturen (zusammen mit der zwischen ihren Spiegelbildern) zeigt deutlicher, als es die zwischen den Standard-Lewis-Strukturen kann, daß die N-N-Bindungen (1.18 Å, siehe Tabelle 1) kürzer als eine Doppelbindung (für die ein Wert von 1.24 Å angenommen wird) sein sollten. In den Increased-valence-Strukturen (die aus den Standard-Strukturen wie gezeigt durch Ein-Elektronen-Delokalisie-

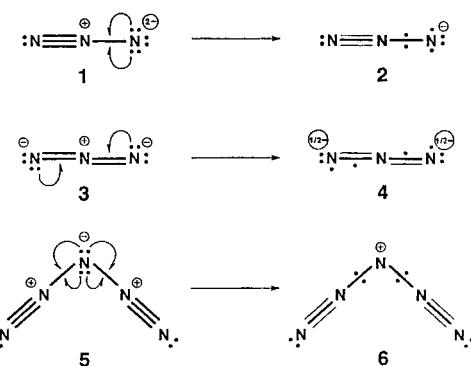


Abbildung 2. Standard-Lewis- und Increased-valence-Strukturen für N_3^- und N_5^+ . Die dünnen Bindungsstriche stehen für fractionale Elektronenpaarbindungen.

rung erzeugt werden können) treten geringere Formalladungen auf, und sie sind stabiler als die Standard-Lewis-Strukturen.^[11] Ganz analog können wir für das N_5^+ -Kation, das mit den Verbindungen $C(N_2)_2$ und $C(CO)_2$ isoelektronisch ist, die Strukturen **5** und **6** als Standard-Lewis- bzw. Increased-valence-Struktur formulieren (vgl. Lit. [12]). Die nähere Betrachtung der Struktur **6** verdeutlicht, warum die innere Bindung des N_5^+ -Kations kürzer als N-N-Einfachbindungen (1.45 Å) und die terminalen Bindungen ähnlich der N-N-Dreifachbindung in N_2 sind. Auf Basis der Valence-Bond-Theorie gibt es eine interessante Alternative zur Beschreibung von Doppel- und Dreifachbindungen.^[11c]

Versuche, andere Polystickstoffverbindungen im Labor zu erhalten, haben sich mit dem N_5^- -Radikal^[13] und 1995 mit dem N_6^- -Radikal anion beschäftigt.^[14] Quantenchemische Rechnungen gibt es dagegen zu vielen weiteren homopolyatomaren Stickstoffverbindungen (Abbildung 3), wobei häufig das

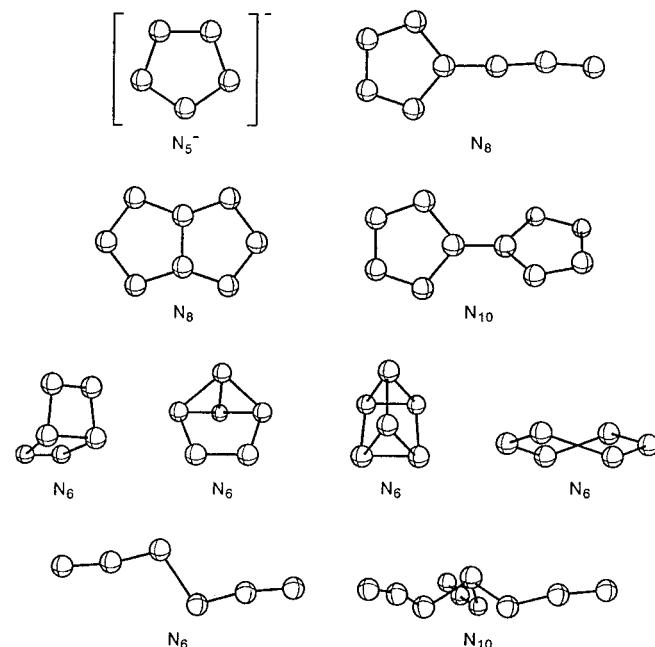
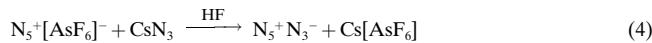


Abbildung 3. Strukturen einiger theoretisch berechneter homopolyatomarer Stickstoffverbindungen. Von links oben nach rechts unten: Pentazol-Anion (D_{5h}), Azidopentazol (C_5), Octaazapentalen (D_{2h}), Bispentazol (D_{2d}), Hexaaza-Dewar-Benzol (C_{2v}), Hexaazabenzvalen (C_{2v}), Hexaazaprisman (D_{3h}), Hexaazacyclohexan in einer verdrillten Bootkonformation (D_2), Diazid (C_2), Stickstofftriazid (C_3).

Potential der Verbindungen als Materialien mit hoher Energie dichte im Vordergrund stand.^[15] In den wahrscheinlich umfassendsten theoretischen Studien auf diesem Gebiet haben P. von R. Schleyer et al. und M. T. Nguen et al. festgestellt, daß die neben dem N_2 -Molekül thermodynamisch stabilsten N_n -Moleküle alle aus Pentazol-Einheiten aufgebaut sind.^[15, 16] Es konnte gezeigt werden, daß Pentazol, HN_5 , und sein Anion, N_5^- (D_{3h}), in ihrem aromatischen Charakter den isoelektronischen Analoga wie Furan, Pyrrol und Cyclopentadienid in keiner Weise nachstehen. Das Azidopentazol mit C_s -Symmetrie (N_5-N_3) ist von allen berechneten N_8 -Isomeren das mit der niedrigsten Energie; sie liegt allerdings immer noch 196.7 kcal mol⁻¹ über der Gesamtenergie von vier N_2 -Molekülen. Es ist an dieser Stelle sicherlich interessant zu spekulieren, ob die Reaktion des N_5^+ -Kations mit einem Azid-Anion die Synthese des experimentell bislang unbekannten N_8 -Moleküls ermöglichen könnte. Vorstellbar wäre beispielsweise die Reaktion von $N_5^+[AsF_6]^-$ (Christes Salz) mit Caesiumazid (das in wasserfreiem HF „unlöslich“ ist [Gl. (4)]). Allerdings scheint es zweifelhaft, ob das C_{2v} -sym-



metrische N_5^+ -Kation zu der dabei erforderlichen Cyclisierung fähig ist. Octaazapentalen (D_{2h}) ist mit zehn π -Elektronen wie das Pentazol-Anion aromatisch. Schließlich ist das Bispentazol mit D_{2d} -Symmetrie nach ab-initio-Rechnungen das energetisch günstigste N_{10} -Isomer, dessen Energie aber immer noch 260 kcal mol⁻¹ über der von fünf N_2 -Molekülen liegt.

Unter allen denkbaren Isomeren des N_6 -Moleküls haben sich lediglich die Analoga von Dewar-Benzol (C_{2v}), Benzvalen (C_{2v}) und Prismen (D_{3h}) sowie eine verdrillte D_2 -Struktur als stabile Minima herausgestellt (Abbildung 3), während das aromatische Benzol-Analogon (D_{6h}) einen Sattelpunkt zweiter Ordnung repräsentiert. Über die Stabilität des verdrillten offenkettigen Diazidmoleküls (C_2) besteht noch keine Einigkeit.^[17–19] Während nach P. von R. Schleyer et al. dieses Molekül das stabilste N_6 -Isomer auf dem MP2-Niveau ist,^[15b] berichtete R. Engelke im selben Jahr, daß es zwar auf dem HF-Niveau als stabil resultiert, auf dem MP2-Niveau aber einem Übergangszustand (Sattelpunkt erster Ordnung) entspricht.^[17] Weitere quantenchemische Rechnungen auf hohem Niveau, die speziell der Elektronenkorrelation Rechnung tragen, z.B. Coupled-Cluster-Methoden, sind notwendig, um die Frage nach der Stabilität dieses N_6 -Isomers endgültig beantworten zu können (siehe auch Lit. [21]). Für das bisher ebenfalls nur durch Rechnungen bekannte Stickstofftriazid-Molekül, N_{10} , wurde die *cis*-Struktur (C_3) als gegenüber der

trans-Form geringfügig stabiler vorhergesagt; allerdings ist auch das *cis*- $N(N_3)_3$ deutlich energiereicher als das bereits diskutierte Bispentazol-Molekül (D_{2d}).^[20]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2536–2538

Stichwörter: Energiereiche Moleküle • Stickstoff

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**, S. 466; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 518.
- [2] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3023.
- [3] a) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511; b) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 443.
- [4] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**, S. 201.
- [5] a) „A Quantitative Scale for the Strength of Lewis Acids“: K. O. Christe, D. A. Dixon, *Abstr. Pap. 14th ACS Winter Fluorine Conference* (St. Petersburg), **1999**, Abstract No. 22; b) K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2004–2010; c) *Chem. Eng. News* **1999**, *77*(4), 7.
- [6] P. Pyykö, N. Runeberg, *J. Mol. Struct.* **1991**, *234*, 279.
- [7] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A*, Wiley, New York, **1997**.
- [8] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb in *Nitrogen NMR Spectroscopy* (*Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1993**, *25*, 1).
- [9] P. Geißler, T. M. Klapötke, H.-J. Kroth, *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, *51*, 1075.
- [10] A. A. Bliznyuk, M. Z. Shen, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*(3–4), 249.
- [11] a) R. D. Harcourt, *Lect. Notes Chem.* **1982**, *30*, Abschnitt 13–1; b) R. D. Harcourt, J. F. Sillitoe, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 691; c) R. D. Harcourt, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 279; d) R. D. Harcourt, *J. Mol. Struct.* **1992**, *259*, 155; e) R. D. Harcourt, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992*, *88*, 1119.
- [12] T. M. Klapötke, A. Schulz, R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, Wiley, New York, **1998**, S. 250.
- [13] a) T. Muraki, H. Togo, M. Yokoyama, *Rev. Heteroatom. Chem.* **1997**, *17*, 213; b) D. Rehorek, T. Berthold, H. Hennig, T. J. Kemp, *Z. Chem.* **1988**, *28*, 72.
- [14] M. S. Workentin, B. D. Wagner, F. Negri, M. Z. Zgierski, J. Lusztyk, W. Siebrand, D. D. M. Wayner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 94.
- [15] a) M. N. Glukhovtsev, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7124, zit. Lit.; b) M. N. Glukhovtsev, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 547; c) M. N. Glukhovtsev, P. von R. Schleyer, C. Maerker, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8200.
- [16] M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1157.
- [17] R. Engelke, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10789.
- [18] R. Janoschek, *Angew. Chem.* **1993**, *104*, 242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 230.
- [19] T.-K. Ha, M. T. Nguyen, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 179.
- [20] a) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 325; b) H. H. Michels, J. A. Montgomery, Jr., K. O. Christe, D. D. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 187.
- [21] T. M. Klapötke, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, im Druck.