

Homoleptische Azidometallate

Andreas Kornath*

Bereits vor über 100 Jahren wurden die Azide durch Curtius entdeckt, und bis heute ist das Interesse ungebrochen, obwohl zu dieser Verbindungsklasse die explosivsten Verbindungen zählen.^[1] Aus Lehrbüchern ist bekannt, dass ionogen aufgebaute Azide wie die der Alkali- und Erdalkalimetalle nicht zu Explosionen neigen. Dagegen sind kovalent gebundene Azide zum Teil extrem stoßempfindlich.^[2] Erklärt wird dieses Verhalten mit der unterschiedlichen Bindungssituation. So sind im symmetrisch gebauten Azidion die Stickstoffatome gleichmäßig stark mit einer Bindungsordnung von ca. 2 gebunden. In kovalenten Verbindungen ist die endständige N-N-Bindung stärker und die exotherme Bildung von elementarem Stickstoff vorprogrammiert. Treibende Kraft hierfür ist, dass die mittlere Bindungsenthalpie überproportional mit dem Bindungsgrad zunimmt (N–N 159 kJ mol⁻¹; N=N 466 kJ mol⁻¹; N≡N 946 kJ mol⁻¹) – ein wesentlicher Unterschied zu allen anderen Elementen mit Ausnahme von Sauerstoff.

Vor diesem Hintergrund erscheint es umso erstaunlicher, dass in jüngster Zeit über neue, sehr stickstoffreiche kovalente Verbindungen von verhältnismäßig hoher Stabilität berichtet wurde. Dazu zählen Azidometallate und Pentaazoniumsalze.^[3–6]

Azidometallate sind schon seit längerem bekannt, jedoch ist die Zahl röntgenographisch untersuchter Salze verhältnismäßig gering. Die herkömmliche Methode zur Herstellung der Verbindungen beruht auf der Umsetzung entsprechender Chlorometallate mit Natrium- oder Silberazid. Dabei werden oftmals nicht alle Chlorliganden gegen Azidliganden ausgetauscht. Eine Verbesserung bietet die Verwendung von Trimethylsilylazid als Azid-übertragendes Reagens.^[3, 4] Nach dieser Methode konnten kürzlich Salze mit den Anionen [Pt(N₃)₆]²⁻ und [As(N₃)₆]²⁻ hergestellt werden [Gl. (a)].



Entscheidend für die Stabilität der gebildeten Verbindungen ist die Wahl des Kations. Schon frühzeitig erkannte Beck et al., dass Azidometallate durch großvolumige Kationen wie [PPh₄]⁺ oder [AsPh₄]⁺ stabilisiert werden und gefahrlos gehandhabt werden können.^[7] Offenbar sind die Anionen im festen Zustand räumlich genügend voneinander getrennt, sodass eine hohe Aktivierungsbarriere für die Zersetzung resultiert. Der Stabilisierungseffekt tritt jedoch nicht immer auf. Dehnicke et al. konnten zeigen, dass [AsPh₄]₂[Pt(N₃)₆]²⁻ dieser Regel folgt aber das azidärmere [AsPh₄]₂[Pt(N₃)₆]²⁻ schlagempfindlich ist,^[4] weil die Azidgruppen des Anions

entlang einer kristallographischen Achse direkt benachbart sind.

Wegen der durch großvolumige Kationen zumindest zum Teil gedämpften Brisanz dieser Verbindungsklasse sind Strukturuntersuchungen an den ansonsten schwierig zu handhabenden Substanzen möglich. Durch ¹⁴N-NMR-Spektroskopie kann in Lösung belegt werden, dass die Azidliganden kovalent an das Zentralatom gebunden sind. Zum gleichen Ergebnis führt die Beobachtung des gleichzeitigen Auftretens einer symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingerung der Azidgruppen im IR- und im Raman-Spektrum. Die Möglichkeit, Einkristalle zu züchten und röntgenographisch zu untersuchen, gibt Einblicke in die Strukturvielfalt der Azidometallate.

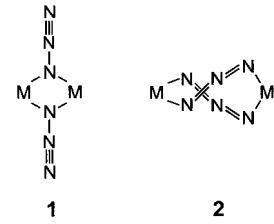
Zunächst ist eine Reihe an röntgenographisch untersuchten Anionen mit zwei bis sechs Azidgruppen bekannt. Im einfachsten Anion, dem Hydrogendifiazid ([H(N₃)₂]⁻), liegt eine asymmetrische und nahezu lineare N-H···N-Brücke vor, wobei die Azidgruppen einen Diederwinkel von 66° zueinander einnehmen.^[8] In [Ag(N₃)₂]⁻ sind die Azidgruppen, ähnlich wie in [I(N₃)₂]⁻, erwartungsgemäß *C*₂-symmetrisch angeordnet.^[9] In den Anionen mit mehr als zwei Azidgruppen sind die Zentralatome quadratisch planar ([Pt(N₃)₄]²⁻,^[4] [Cu(N₃)₄]²⁻,^[10] [Pd(N₃)₄]²⁻,^[11] [Au(N₃)₄]²⁻,^[12] [Zn(N₃)₄]²⁻,^[13] [Mn(N₃)₄]²⁻,^[14]), tetraedrisch ([Fe(N₃)₅]²⁻,^[15] oder oktaedrisch ([Sn(N₃)₆]²⁻,^[16] [Pb(N₃)₆]²⁻,^[17] [Pt(N₃)₆]²⁻,^[4] [As(N₃)₆]²⁻,^[3] [Ge(N₃)₆]²⁻,^[5]) von kovalent gebundenen Azidliganden umgeben, wobei die Azidgruppen gewinkelt um das Zentralatom angeordnet sind (Abbildung 1). Die Symmetrie weicht nur geringfügig von den idealen Werten ab.



Abbildung 1. Struktur von Hexaazidometallaten.

Azidgruppen können zwei Metallatome verbrücken, was zu zwei- und mehrkernigen Komplexen führt. Zwei Arten der Verbrückung sind aus der Chemie der Übergangsmetallazide bekannt: Typ 1 und 2.

Bislang sind nur wenige zweikernige Azidometallate beschrieben. In den Anionen [Fe₂(N₃)₁₀]⁴⁻,^[18] [Pd₂(N₃)₆]²⁻,^[19] und [Cu₂(N₃)₆]²⁻,^[20] wird aus-



[*] Priv.-Doz. Dr. A. Kornath
Fachbereich Chemie der Universität
44221 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 231-7553837
E-mail: kornath@citrin.chemie.uni-dortmund.de

schließlich eine Verbrückung nach Typ 1 gefunden (Abbildung 2). Ein Unterschied zu Metallaizen ist, dass die dimeren Anionen auch in Lösung beständig sind. Das gleiche Strukturmuster weisen auch die in Form unendlicher Ketten

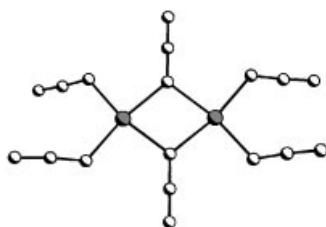


Abbildung 2. Struktur des zweikernigen Azidometallations $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$.

vorliegenden vielkernigen Azidometallationen $\{[\text{Cd}(\text{N}_3)_3]^-_\infty$, $\{[\text{Cd}(\text{N}_3)_4]^{2-}\}_\infty$ und $\{[\text{Cd}_3(\text{N}_3)_4]^{8-}\}_\infty$ auf.^[21] Dagegen findet man im ebenfalls kettenförmigen Anion $\{[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]^-_\infty$ zusätzlich eine Verknüpfung nach Typ 2.^[22] In $\{[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]^{2-}\}_\infty$ liegen Ketten aus kondensierten Einheiten nach Typ 1 vor, die ihrerseits über 1,3-Azidverknüpfungen (halber Typ 2) zu Schichten verbunden sind.^[23] Ein Beispiel für eine dreidimensionale Verknüpfung ist in $\{[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-_\infty$ realisiert, das eine dem Perowskit-Gitter ähnliche Struktur mit einer 1,3-Azidverknüpfung (halber Typ 2) zwischen den Mn-Atomen aufweist.^[22]

Die verhältnismäßig wenigen Beispiele für homoleptische Azidometallate lassen eine große Strukturvielfalt vermuten. Sie sind darüber hinaus wegen ihrer magnetischen Eigenschaften von hohem materialwissenschaftlichen Interesse. So ist beispielsweise bekannt, dass Azidverknüpfungen nach Typ 1 zu einer ferromagnetischen Kopplung führen, während solche nach Typ 2 eine antiferromagnetische Kopplung ergeben. In einigen Fällen findet man kooperative magnetische Effekte (molekulare Magneten).^[24]

Die Verwendung von großvolumigen Kationen und verbesserte Synthesemethoden wie der Einsatz von Trimethylsilylazid könnten den Zugang zu neuen Azidometallaten erleichtern. Eine Übertragung des Stabilisierungsprinzips auf kationische Spezies durch Verwendung geeigneter großvolumiger Anionen scheint ebenfalls möglich. Besonderer Erwähnung verdient hierbei das kürzlich von Christe et al. hergestellte $[\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$.^[6] Im Unterschied zu den Azidometallaten ist das gewinkelte Pentaazoniumkation (Abbildung 3) mesomeriestabilisiert, sodass keine isolierten N-N-Einfachbindungen vorliegen. Sowohl die Erhöhung der Stabilität als

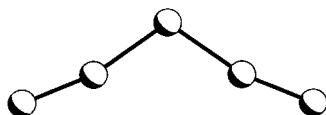


Abbildung 3. Struktur des Pentaazoniumkations $[\text{N}_5]^+$.

auch die Aussicht auf die Synthese eines so ungewöhnlichen Salzes wie $[\text{N}_5]^+[\text{N}_3]^-$ müssen nicht im Bereich des Unmöglichen liegen, wenn es auch zu berücksichtigen gilt, dass in der hypothetischen neuen Stickstoff-Modifikation ein oxidierendes Kation und ein reduzierndes Anion vorliegen. Die Beispiele lassen vermuten, dass neue und überraschende Erkenntnisse aus dem Bereich der Azid-Chemie zu erwarten sind.

- [1] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3023.
- [2] A. M. Golub, H. Köhler, V. V. Stopenko, *Chemistry of Pseudothalides*, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [3] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197–2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2108–2109.
- [4] B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1792–1796.
- [5] A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4524–4527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4333–4336.
- [6] K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2112–2118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2004–2009.
- [7] W. Beck, K. Feldl, E. Schuierer, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 439.
- [8] B. Neumüller, F. Schmock, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1243–1245.
- [9] a) B. Busch, E. Hellner, K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **1976**, 63, 531–532; b) U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 463, 7–13.
- [10] W. Hiller, K. Hösler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 574, 7–13.
- [11] W. Beck, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, T. Schütt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 523–526.
- [12] W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 419–422.
- [13] a) G. F. Platzer, H. Krischner, *Z. Kristallogr.* **1975**, 141, 363; b) A. C. Brunner, H. Krischner, *Z. Kristallogr.* **1975**, 142, 24; c) H. Krischner, O. Baumgartner, H. E. Maier, A. I. Saracoglu, *Z. Kristallogr.* **1983**, 164, 89; d) F. A. Mautner, H. Krischner, *Monatsh. Chem.* **1990**, 121, 91.
- [14] K. Steiner, W. Willing, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 555, 7–15.
- [15] J. Drummond, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1373.
- [16] D. Fenske, H.-D. Dörner, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1301–1303.
- [17] K. Polborn, E. Leidl, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1206–1208.
- [18] G. De Munno, T. Poerio, G. Vianu, M. Julve, F. Lloret, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1531–1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1459–1461.
- [19] W. P. Fehlhammer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 3377–3382.
- [20] a) D. Fenske, K. Steiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 57–63; b) M. A. S. Goher, N. A. Al-Salem, F. A. Mautner, K. O. Klepp, *Polyhedron* **1997**, 16, 825–831.
- [21] a) W. Clegg, H. Krischner, A. I. Saracoglu, G. M. Sheldrick, *Z. Kristallogr.* **1982**, 161, 307–313; b) H. Krischner, C. Kratky, H. E. Maier, *Z. Kristallogr.* **1982**, 161, 225–229.
- [22] F. A. Mautner, S. Hanna, R. Cortes, L. Lezama, M. G. Barandika, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4647–4652.
- [23] F. A. Mautner, H. Krischner, C. Kratky, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 509–514.
- [24] J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193, 1027–1068.