

Phosphornitride

DOI: 10.1002/ange.200601670

Erste strukturelle Charakterisierung eines binären P-N-Moleküls: die hochenergetische Verbindung P_3N_{21} **

Michael Göbel, Konstantin Karaghiosoff und
Thomas M. Klapötke*

Professor Karl Otto Christe zum 70. Geburtstag gewidmet

Verbindungen aus den Elementen Phosphor und Stickstoff können sowohl als molekulare Spezies wie auch als dreidimensional vernetzte Festkörper vorliegen. Beispiele für Festkörperverbindungen wie etwa die strukturell gut untersuchten Phasen der binären Verbindung P_3N_5 wurden von Schnick et al. vorgestellt.^[1] Dagegen gibt es bislang keine strukturelle Charakterisierung der literaturbekannten vier binären PN-Moleküle P_4N_4 ,^[2] $P(N_3)_3$,^[3] $P(N_3)_5$,^[4] P_3N_{21} ^[5] oder der ionischen Verbindung $(N_5)P(N_3)_6$.^[6] Die Schwierigkeiten bei der Isolierung und Handhabung dieser Verbindungen ergeben sich, wie Christe et al. für $(N_5)P(N_3)_6$ gezeigt haben,^[6] aus ihrem stark endothermen Charakter, der zusammen mit

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

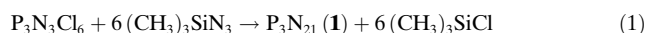
[**] Wir danken Dr. G. Fischer für die Durchführung der Massenspektrometrie-Experimente und T. Kerscher für die Unterstützung bei den Rechnungen. M. Göbel dankt der bischöflichen Studienförderung Cusanuswerk für ein Promotionsstipendium. Der Ludwig-Maximilians-Universität und dem Fonds der chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung gedankt. Wir danken der Bundesrepublik Deutschland und dem Freistaat Bayern für die Beschaffung eines Einkristall-Diffraktometers im Rahmen des HBFG-Programms.



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

äußerst niedrigen Energiebarrieren einen oft unkontrollierbaren, explosiven Zerfall verursacht.^[7a-c]

Hier stellen wir die röntgenkristallographisch ermittelte Molekülstruktur von P_3N_{21} (**1**)^[8] vor und berichten damit über das erste Beispiel eines strukturell vollständig untersuchten binären P-N-Moleküls. Obschon die erstmalige Synthese dieser Substanz bereits vor über 50 Jahren durch Umsetzung von Hexachlorphosphazen mit Natriumazid gelungen war,^[5a] wurde **1** bislang lediglich durch eine Elementaranalyse^[5a] sowie durch Schwingungs-^[5b,c] und NMR-Spektren^[5c] charakterisiert. Die experimentellen Schwierigkeiten bei seiner strukturellen Charakterisierung resultieren aus dem hohen Energiegehalt von P_3N_{21} , dessen Bildungsenthalpie nach unseren Berechnungen $341.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt. Um ein möglichst reines Produkt zu erhalten, wurde für die Einführung der N_3 -Einheit eine neue Synthesestrategie für P_3N_{21} unter Verwendung von Trimethylsilylazid gewählt [Gl. (1)]. Das bei



der Reaktion entstehende Trimethylsilylchlorid wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen fortlaufend aus dem Gleichgewicht entfernt. Der Überschuss an Trimethylsilylazid kann wegen dessen Flüchtigkeit ebenfalls leicht aus der Reaktionslösung entfernt werden.

Nach Reinigung des Produktes durch Sublimation konnte **1** in hoher Reinheit erhalten werden. Das Auftreten eines einzigen ^{31}P -NMR-Signals bei $\delta = 13.6 \text{ ppm}$ ($\Delta\nu_{1/2} = 10 \text{ Hz}$) und das Fehlen weiterer Phosphorsignale belegen den vollständigen Chlorid-Azid-Austausch. In Abbildung 1 sind die ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Spektren gezeigt. Das ^{15}N -NMR-Signal bei $\delta = -305.4 \text{ ppm}$ wird in Anlehnung an die chemischen Verschiebungen hexasubstituierter Cyclotriphosphazatriene^[9] dem Ringstickstoffatom zugeordnet. Die Zuordnung der ^{15}N -Signale der kovalent gebundenen Azid-Einheit erfolgt analog den für kovalente Azide typischen chemischen Verschiebungen:^[10] $\delta = -152.7$ (N_β), -166.8 (N_γ) und -291.3 ppm (N_α). Im ^{14}N -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der Ringstickstoffatome und der N_α -Stickstoffatome als ein verbreitertes Signal bei $\delta = -300 \text{ ppm}$. Die experimentell ermittelten Raman- und Infrarotspektren sind in Abbildung 2 dargestellt. Ein Vergleich mit den nicht skalierten berechneten Schwingungsfrequenzen findet sich in Tabelle 1.

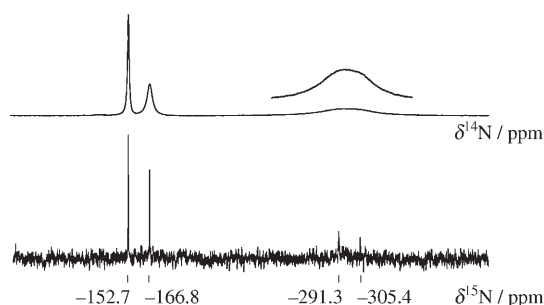


Abbildung 1. ^{14}N - (oben) und ^{15}N - NMR-Spektren (unten) von P_3N_{21} in C_6D_6 . Das verbreiterte Signal bei $\delta = -300 \text{ ppm}$ im ^{14}N -NMR-Spektrum ist zusätzlich vergrößert abgebildet.

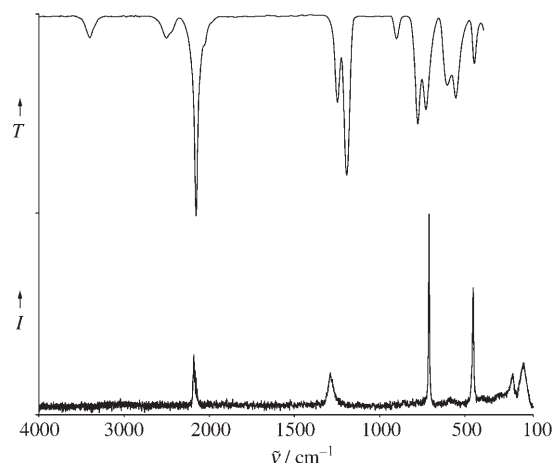


Abbildung 2. IR- (oben) und Raman-Spektren (unten) von P_3N_{21} .

Tabelle 1: Vergleich zwischen experimentell ermittelten sowie theoretisch in der Punktgruppe C_1 berechneten Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und deren Intensitäten.^[a]

| Zuordnung | Experiment | | Theorie | |
|--|------------|----------------------|---|---|
| | IR | Raman | BLYP | B3LYP |
| $\nu_{as}N_3 + \nu_sN_3$ | 3406 (w) | | | |
| $2\nu_sN_3$ | 2511 (w) | | | |
| $\nu_{as}N_3$ | 2162 (vs) | 2181 [26] | 2189 (128) [196] 2181 (701) [30] 2180 (567) [72] 2178 (940) [50] 2175 (303) [25] 2173 (83) [8] | 2318 (172) 2308 (1016) 2306 (624) 2304 (1101) 2303 (251) 2300 (37) |
| ν_sN_3 | | 1291 [21] | 1275 (13) [51] 1257 (22) [18] | |
| ν_sN_3 | 1256 (s) | | 1268 (175) [1] 1265 (99) [6] 1258 (661) [3] | 1336 (191) 1333 (103) 1324 (848) |
| $\nu_{as}(\text{PN})_{\text{Ring}}$ | 1201 (vs) | | 1149 (1536) [1] 1114 (1069) [2] | 1220 (1793) 1185 (1191) |
| $\nu_{as}(\text{PN})_{\text{Ring}}$ | 910 (w) | | 1048 (88) [0] | 1120 (96) |
| δN_3 | 786 (m) | | 727 (421) [0] | 779 (517) |
| δN_3 | 739 (m) | | 679 (175) [0] 672 (191) [1] | 729 (232) 721 (239) |
| $\delta_{\text{bend}}(\text{PN})_{\text{Ring}}^{[b]}$ | | 712 [100] | 638 (1) [63] | |
| $\delta_{\text{wag}}(\text{PN})_{\text{Ring}}^{[b]} \delta N_3$ | 614 (m) | | 582 (222) [1] | 617 (222) |
| $\delta_{\text{rock}}(\text{PN})_{\text{Ring}}^{[b]} \delta N_3$ | 564 (m) | | 562 (11) [15] 533 (148) [0] 526 (116) [1] | 567 (137) 558 (99) |
| $\delta_{\text{bend}}(\text{NPN})^{[b]}$ | 456 (w) | 454 [63] 220 [21] | 410 (0) [47] 298 (2) [1] | |
| $\delta_{\text{twist}}(\text{NPN})^{[b]}$ | | 160 [26] | 215 (1) [11] | |

[a] Die Intensitäten der berechneten IR- und Raman-Spektren sind in km mol^{-1} (runde Klammern) und $\text{\AA}^4 \text{ amu}^{-1}$ (eckige Klammern) angegeben. Die mit der B3LYP-Methode berechneten IR-Frequenzen sehr geringer Intensität sind nicht angegeben. [b] δ_{bend} = Deformationsschwingung, δ_{rock} = Schaukelschwingung, δ_{wag} = Nickschwingung, δ_{twist} = Torsionsschwingung.

Werden die für beide Methoden üblichen Skalierungsfaktoren^[11] (BLYP/6-31G(d): 0.9940, B3LYP/6-31G(d): 0.9613) berücksichtigt, so ergeben sich gute Übereinstimmungen zwischen den berechneten und experimentell ermit-

telten Werten. Die Zuordnung der in flüssiger Phase gemessenen Schwingungsfrequenzen erfolgte durch Vergleich mit den in der Punktgruppe C_1 berechneten Frequenzen und unterscheidet sich dadurch von der Vorgehensweise in der Literatur,^[5b,c] wo von einer Molekülsymmetrie D_{3h} ausgegangen wird.

Die berechnete energetisch günstigste Konformation für freies P_3N_{21} in der Gasphase entspricht der im festen Zustand röntgenographisch gefundenen. Die relative Anordnung der Azid-Einheiten und die Punktgruppe C_1 stimmen überein (Abbildung 3). P_3N_{21} kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit

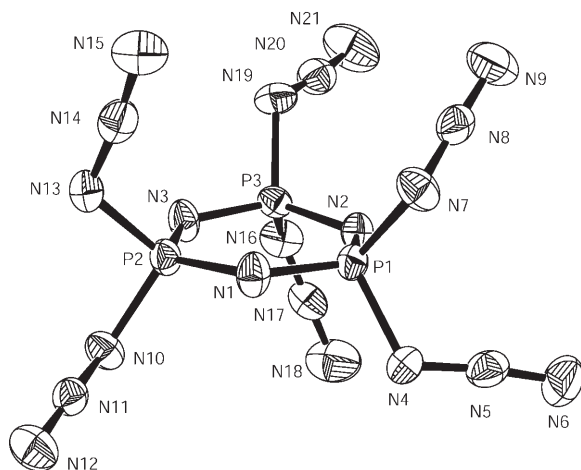


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von P_3N_{21} im Kristall. Die thermischen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.558(2), P1–N2 1.576(2), P1–N4 1.666(2), P1–N7 1.671(2), N4–N5 1.218(3), N5–N6 1.117(3), N7–N8 1.203(3), N8–N9 1.114(3); N1–P1–N2 118.2(1), P1–N1–P2 122.1(1), N4–N5–N6 173.4(3), N7–N8–N9 173.5(3), P1–N4–N5 117.7(2), P1–N7–N8 119.2(2), N4–P1–N7 102.2(1), N1–P1–N4 104.5(1), N2–P1–N4 111.9(1), N1–P1–N7 108.9(1), N2–P1–N7 109.8(1).

zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Drei Azid-Einheiten (N4–N5–N6, N10–N11–N12, N19–N20–N21) ordnen sich dabei – ebenso wie für die Gasphase berechnet – so an, dass sie sich nahezu parallel zum Ring befinden. Die übrigen drei Azid-Einheiten (N7–N8–N9, N13–N14–N15, N16–N17–N18) ordnen sich senkrecht zum Ring an. Die Bindungslängen $N_\alpha-N_\beta/N_\beta-N_\gamma$ sowie die Winkel $N_\alpha-N_\beta-N_\gamma$ stimmen gut mit den Werten überein, die für kovalent gebundenes Azid bekannt sind.^[10] Der sechsgliedrige Ring in **1** ist nahezu planar und weist in Einklang mit den von der Ausgangsverbindung $P_3N_3Cl_6$ bekannten Werten^[12] eine leichte Sesselkonformation auf. Die P–N–P/N–P–N–Winkel (120.8(2)–122.9(2)°/117.0(2)–118.2(1)°) wie auch die P–N–Abstände (1.556(2)–1.576(2) Å) entsprechen den von $P_3N_3Cl_6$ bekannten Durchschnittswerten von 121.4/118.4° bzw. 1.58 Å. Ebenso entsprechen die N_α –P– N_α -Winkel (99.2(1)–102.2(1)°) den Cl–P–Cl-Winkeln von 102°. Lediglich die P– N_α -Abstände sind mit 1.67 Å deutlich kleiner als die entsprechenden P–Cl-Abstände mit Werten von 1.97 Å. Die P– N_α – N_β -Winkel liegen alle nahe bei 120° und

weisen auf die sp^2 -artige Hybridisierung der N_α -Stickstoffatome hin.

Die Identität von P_3N_{21} konnte auch mit hochauflösender Massenspektrometrie belegt werden. Es zeigte sich, dass die Verbindung unzersetzt in die Gasphase überführt werden kann. Im Massenspektrum wurden zwei Signale beobachtet: Der erste Massenpeak entspricht dem Molekülpeak, der zweite einem Teilchen, bei dem gegenüber P_3N_{21} eine Azid-Einheit abgespalten worden ist.

Die thermische Belastbarkeit von P_3N_{21} wurde durch Differentialthermoanalyse (DTA) untersucht. Bei einer Heizgeschwindigkeit von 2°C min^{–1} zersetzte sich die Verbindung bei einer Onset-Temperatur von 220°C explosionsartig. Dieser relativ hohen Zersetzungstemperatur steht eine sehr hohe Schlagempfindlichkeit bei Raumtemperatur mit einem Wert von < 1 J gegenüber. Die Substanz ist demnach außerordentlich stoßempfindlich. Direktes Erhitzen in der Flamme führt ebenso zu einer explosiven Zersetzung unter Aussendung eines lauten Knalls und eines Lichtblitzes.

Experimentelles

Vorsicht! Phosphorazide sind stark endotherme Verbindungen und können sich unter verschiedenen Bedingungen explosionsartig zersetzen! Trimeres Phosphornitridiazid ist extrem schlagempfindlich. Aufgrund des hohen Energiegehaltes von trimerem Phosphornitridiazid können Explosionen selbst bei Ansatzgrößen im Bereich von 1 mmol beträchtlichen Schaden anrichten.^[5a] Die Verwendung geeigneter Sicherheitsausrüstung, bestehend aus Gesichts- und Gehörschutz, einer Splitterschutzweste, Armprotektoren und Handschuhen aus Kevlar, sowie Schutz vor statischer Aufladung durch geeignetes Schuhmaterial ist zwingend erforderlich. **Nichtbeachtung dieser Sicherheitsmaßnahmen kann zu schweren Verletzungen führen!**

$P_3N_3Cl_6$ und Trimethylsilylazid wurden von Aldrich bezogen. Propionitril wurde über P_4O_{10} getrocknet und vor Verwendung destilliert. Die Raman-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrum-2000R-NIR-FT-Raman-Gerät gemessen (Nd:YAG-Laser (1064 nm)). Die Infrarot(IR)-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrum-One-FT-IR-Gerät gemessen. Die ³¹P-, ¹⁵N- und ¹⁴N-NMR-Spektren wurden mit einem Jeol-EX-400-NMR-Spektrometer bei 28.9 MHz (¹⁴N), 40.6 MHz (¹⁵N) bzw. 162.0 MHz (³¹P) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm und relativ zu Nitromethan (^{14/15}N) oder 85 % Phosphorsäure (³¹P) angegeben. Die Massenspektren wurden mit einer Jeol MStation JMS-700 gemessen. Die Zersetzungstemperatur wurde mit einem Pyris-6-DTA-Gerät bestimmt. Der Wert für die Schlagempfindlichkeit der Substanz bei Raumtemperatur wurde mit dem BAM-Fallhammer (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) bestimmt.

Synthese von P_3N_{21} : 224 mg (0.644 mmol) trimeres Phosphornitridchlorid werden in einem ausgeheizten, mit Argon gefüllten Schlenk-Kolben vorgelegt und in 20 mL wasserfreiem Propionitril bei Raumtemperatur gelöst. Zu dieser Lösung werden unter ständigem Rühren tropfenweise 893 mg (7.750 mmol) Trimethylsilylazid im Stickstoff-Gegenstrom zugegeben. Auf den Kolben wird ein Blasen-zähler aufgesetzt, über den kontinuierlich ein leichter Stickstoff-Strom durch die Apparatur geleitet wird. Die farblose Lösung wird auf 60°C erhitzt und bei dieser Temperatur drei Stunden lang gerührt. Anschließend wird die nun leicht gelblich gefärbte Lösung ohne weiteres Heizen neunzehn Stunden gerührt. Die Reaktionslösung wird danach am Rotationsverdampfer eingengt (30°C, 50 mbar) und restliches Lösungsmittel an der Hochvakuumanlage entfernt (1 × 10^{–3} mbar, Raumtemperatur, wenige Minuten). Die dabei erhaltene leicht gelbliche Flüssigkeit wird durch Sublimation (1 × 10^{–3} mbar, 130°C Ölbadtemperatur, –86°C Kühlfingertemperatur) gereinigt

und das Produkt als farblose Flüssigkeit erhalten. Einkristalle von **1** wurden durch mehrmaliges kontrolliertes Erwärmen und anschließendes Abkühlen der festen bzw. flüssigen Substanz um ihren Schmelzpunkt erhalten. Hierfür wurde wiederholt die auf -78.5°C mit Trockeneis gekühlte Substanz bei einer Umgebungstemperatur von -17°C in einem Tiefkühlraum langsam durch die Umgebungstemperatur erwärmt und dabei mit einem Mikroskop beobachtet. Sobald sich eine flüssige Phase gebildet hatte, wurde erneut mit Trockeneis gekühlt. Die Handhabung der Einkristalle muss mit größter Vorsicht geschehen! Raman (fl., RT): siehe Tabelle 1. IR (Nujol, KBr, Hintergrund subtrahiert): siehe Tabelle 1. ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = 13.6$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 10$ Hz); ^{15}N -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = -152.7$ (N_β), -166.8 (N_γ), -291.3 (N_α), -305.4 ppm (N_{Ring}). ^{14}N -NMR (C_6D_6 , 25°C): $\delta = -152.7$ (N_β , $\Delta\nu_{1/2} = 34$ Hz), -166.8 (N_γ , $\Delta\nu_{1/2} = 115$ Hz), -300 ppm ($\text{N}_\alpha/\text{N}_{\text{Ring}}$, $\Delta\nu_{1/2} = 950$ Hz). MS (DEI, 70 eV): 387 (30%) [M^+], 345 (100%) [$M-\text{N}_3^+$]; MS (HR): berechnet für P_3N_{21} : 386.9858 , gefunden: 386.9851 (-0.7 mmu). DTA (2°min^{-1}): 220°C (Zersetzung). Stoßempfindlichkeit: < 1 J. Rechenmethoden: Es wurden BLYP- und B3LYP-Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen durchgeführt. Die Berechnungen der Geometrie, der IR- und der Raman-Spektren erfolgten mit dem Basissatz 6-31G(d) mit dem Programmpaket Gaussian.^[13]

Eingegangen am 27. April 2006

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Azide · Phosphornitride · Röntgenbeugung · Strukturaufklärung

(+ 49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, unter der Hinterlegungsnummer CSD-416415 angefordert werden.

- [9] B. Thomas, G. Seifert, G. Großmann, *Z. Chem.* **1980**, *20*, 217.
- [10] P. Geißler, T. M. Klapötke, H. J. Kroth, *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, *51*, 1075.
- [11] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Aufl., Gaussian, Philadelphia, **1996**, S. 64.
- [12] G. J. Bullen, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1450.
- [13] Gaussian03 (Revision A.1): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen

- [1] a) S. Horstmann, E. Irran, W. Schnick, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1873; b) K. Landskron, H. Huppertz, J. Senker, W. Schnick, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2643.
- [2] E. H. Kober, H. F. Lederle, G. F. Ottmann, USA-Patent US 32918645, **1966**.
- [3] X. Zeng, W. Wang, F. Liu, M. Ge, Z. Sun, D. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 416.
- [4] P. Volgnandt, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 189.
- [5] a) C. Grundmann, R. Rätz, *Z. Naturforsch. B* **1954**, *10*, 116; b) F. Räuchle, M. Gayoso, *Ann. Fis.* **1970**, *66*, 241; c) J. Müller, H. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *450*, 149.
- [6] R. Haiges, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4919.
- [7] a) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511; b) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 443; c) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke in *Combustion Efficiency and Air Quality* (Hrsg.: I. Hargittai, T. Vidoczy), Plenum, New York, **1995**, S. 51.
- [8] Kristallstrukturdaten von P_3N_{21} : Xcalibur S (Oxford Diffraction), Kristallabmessungen $0.26 \times 0.22 \times 0.13$ mm³, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 7.1953(9)$, $b = 7.3718(9)$, $c = 12.994(1)$ Å, $\alpha = 87.41(1)$, $\beta = 78.95(1)$, $\gamma = 89.59(1)^{\circ}$, $V = 675.8(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.902$ g cm⁻³, Messbereich $2\theta_{\text{max}} = 52.12^{\circ}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Omega-Scan, $T = 200$ K, 6941 gemessene Reflexe, 2657 unabhängige Reflexe, 2207 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 217 Parameter, $R_1 = 0.0375$, wR_2 (alle Daten) $= 0.0944$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.486$ mm⁻¹, Rechenprogramme: SHELXS-97, SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**). Verfeinerung gegen F^2 , Restelektronendichten 0.334 (max) und -0.321 e Å⁻³ (min). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationzentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: