

Festkörperstruktur von Bromazid**

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

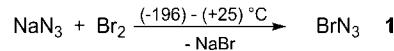
Professor Günter Schmid zum 75. Geburtstag gewidmet

Kovalente Azide werden seit über 100 Jahren intensiv untersucht. Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3) wurde erstmalig 1890 von Curtius synthetisiert,^[1] und ihre molekulare Struktur wurde in der Folgezeit durch IR- und Mikrowellenspektroskopie sowie Gasphasenelektronenbeugung untersucht.^[2–4] Kürzlich berichteten Klapötke et al. über die Festkörperstruktur von HN_3 . HN_3 kristallisiert in einer AB-Schichtstruktur, in der die über intermolekulare Wasserstoffbrücken gebildeten, nahezu planaren Schichten parallel zu (001) gepackt sind.^[5]

Neben HN_3 sind die Halogenazide XN_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) die einfachsten kovalenten Azide.^[6] Sie wurde bereits frühzeitig experimentell und theoretisch untersucht, insbesondere hinsichtlich ihrer Bindungssituation. IN_3 ist monomer in einer CFCl_3 -Lösung und nimmt eine *trans-bent*-Anordnung in der Gasphase ein,^[7] während im Festkörper eine polymere Struktur mit fehlgeordneten Azidgruppen und nahezu identischen I-N-Bindungslängen (2.264(23), 2.30(3) Å) beobachtet wurde.^[8] Leider ist IN_3 bis heute das einzige durch Ein-kristallröntgenstrukturanalyse charakterisierte Halogenazid, was nicht zuletzt auf die große Empfindlichkeit der Halogenazide gegenüber geringen Druckschwankungen zurückzuführen ist. Vom Bromazid wurde beispielsweise berichtet, dass es sowohl bei Druckschwankungen von $\Delta p \geq 0.05$ Torr als auch beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase explodiert.^[9] Trotzdem konnte die Gasphasenstruktur von BrN_3 , welches ebenfalls eine *trans-bent*-Anordnung aufweist,^[9] durch Elektronenbeugung bestimmt werden. Sie stimmt mit der quantenchemisch berechneten Struktur überein.^[10]

Wir interessieren uns seit kurzem für kovalente Hauptgruppenelementazide und berichteten über die Strukturen verschiedener Gruppe-15-Azide wie $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$, $\text{Pyr}_2\text{Bi}(\text{N}_3)_3$,^[11] des Pentaazidoantimonit-Dianions $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ ^[12] sowie Organoantimondiaziden $\text{RSb}(\text{N}_3)_2$.^[13] In der Folge haben wir diese Studien auf Halogenazide ausgeweitet und berichten hier nun über die Einkristallstruktur von BrN_3 (**1**).

BrN₃ (1) wurde durch Reaktion von NaN_3 mit Brom synthetisiert (Schema 1). Das ¹⁴N-NMR-Spektrum einer Lösung von **1** in CDCl_3 zeigt die drei für ein kovalentes Azid erwarteten Resonanzen für N_α ($\delta = -324$ ppm, $\Delta\mu_{1/2} =$

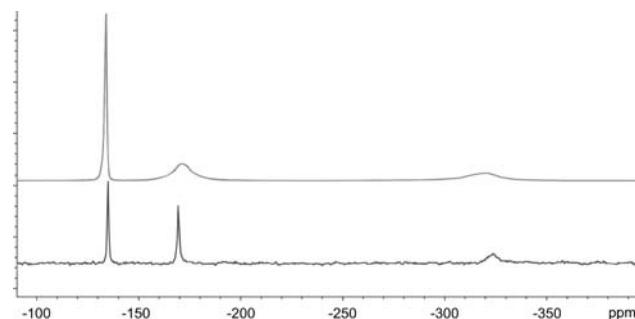
Schema 1. Synthese von BrN_3 .Tabelle 1: ¹⁴N-chemische Verschiebungen von BrN_3 (in ppm).

Probe	N_α	N_β	N_γ	Lit.
$\text{BrN}_3^{[a]}$	$-324, \Delta\mu_{1/2} = 118$ Hz	$-135, \Delta\mu_{1/2} = 16$ Hz	$-170, \Delta\mu_{1/2} = 25$ Hz	diese Arbeit
$\text{BrN}_3^{[b]}$	$-319, \Delta\mu_{1/2} = 288$ Hz	$-134, \Delta\mu_{1/2} = 22$ Hz	$-172, \Delta\mu_{1/2} = 118$ Hz	diese Arbeit
$\text{BrN}_3^{[a]}$	$-349, \Delta\mu_{1/2} = 475$ Hz	$-122, \Delta\mu_{1/2} = 30$ Hz	$-157, \Delta\mu_{1/2} = 90$ Hz	[7]
$\text{BrN}_3^{[c]}$	$-328, \Delta\mu_{1/2} = 220$ Hz	$-142, \Delta\mu_{1/2} = 65$ Hz	$-178, \Delta\mu_{1/2} = 80$ Hz	[14]

[a] CDCl_3 . [b] In Reinform (ohne Lösungsmittel). [c] CH_2Cl_2 .

118 Hz), N_β ($\delta = -135$ ppm, $\Delta\mu_{1/2} = 16$ Hz) und N_γ ($\delta = -170$ ppm, $\Delta\mu_{1/2} = 25$ Hz) (Tabelle 1 und Abbildung 1). Diese Werte weichen geringfügig von Literaturwerten für eine Lösung von **1** in CDCl_3 ab,^[7] stimmen aber sehr gut mit denen einer Lösung in CH_2Cl_2 überein,^[14] auch wenn die Halbwertsbreiten geringfügig schmäler sind.^[14] Das ¹⁴N-NMR-Spektrum von reinem **1** zeigt dagegen deutlich breite Signale.

Das Raman-Spektrum von flüssigem BrN_3 (**1**) zeigt starke Absorptionsbanden der asymmetrischen ($\tilde{\nu} = 2146 \text{ cm}^{-1}$) und der symmetrischen $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Streckschwingungen ($\tilde{\nu} = 1274 \text{ cm}^{-1}$) sowie der $\text{N}_\alpha\text{-Br}$ -Streckschwingung ($\tilde{\nu} = 451 \text{ cm}^{-1}$). Die Aufnahme des Spektrums wurde durch die ausgeprägte Zersetzungseigenschaft von **1** unter Bestrahlung erschwert.^[15]

Abbildung 1. ¹⁴N-NMR-Spektren von BrN_3 in CDCl_3 (unten) und ohne zusätzliches Lösungsmittel (oben). Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

[*] 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 ein Promotionsstipendium (B.L.).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201108092> zu finden.

Einkristalle von **1** wurden direkt auf dem Diffraktometer bei einer Temperatur von 150 K in einer Miniturzonen-schmelzanlage mit fokussierendem Infrarotlaser gezüchtet.^[16] Der IR-Laser erlaubt ein kontrolliertes Erwärmen des BrN_3 , sodass die optimalen Wachstumsbedingungen eingestellt werden können. Das erfolgreiche Züchten von Einkristallen von **1** zeigt das große Potential dieser Methode, gerade auch für die Strukturbestimmung extrem hitze- und stoßempfindlicher Verbindungen.

1 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}cd$ mit 16 Molekülen in der Elementarzelle in einer *trans-bent*-Struktur (Abbildung 2).^[17] Der $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Bindungswinkel

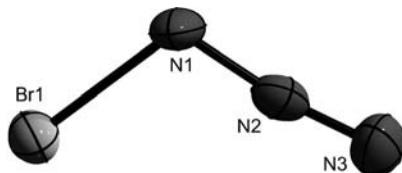


Abbildung 2. Festkörperstruktur von BrN_3 (**1**). Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

(172.2(11) $^\circ$) ist signifikant größer als der $\text{Br-N}_\alpha\text{-N}_\beta$ -Bindungswinkel (108.6(7) $^\circ$). Die $\text{N}_\alpha\text{-Br}$ -Bindungslänge (1.916(9) Å) ist geringfügig größer als die von Pykkö et al. bestimmte Summe der Kovalenzradien (1.85 Å),^[18] stimmt aber sehr gut mit Literaturwerten für Neutralverbindungen mit einer direkten N-Br-Bindung überein.^[19] Die unterschiedlich langen $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ - (1.265(9) Å) und $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Bindungen (1.123(12) Å) belegen eindeutig den kovalenten Bindungscharakter von **1**. Die experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel von **1** stimmen sehr gut mit den durch Elektronenbeugung bestimmten Werten sowie mit den aus HF-MO- und MP2-Rechnungen ermittelten Werten überein.^[19] In dieser Arbeit haben wir Rechnungen auf sehr hohem Niveau mittels Coupled-Cluster-Theorie mit iterativen Einfach- und Zweifach- sowie störungstheoretischen Dreifachanregungen (CCSD(T)) durchgeführt. Der Grenzwert eines vollständigen Basissatzes wurde nahezu erreicht mithilfe der explizit korrelierten CCSD(T)-F12a-Methode.^[20] Relativistische und Core-Valenzelektronenkorrelationsbeiträge wurden mit dem Douglas-Kroll-Heß-Hamilton-Operator bestimmt.^[21,22]

Geometrieeoptimierungen und Berechnungen harmonischer Frequenzen mit numerischen ersten und zweiten Ableitungen für die Stickstoff- und Brommoleküle demonstrieren die Genauigkeit der verwendeten Methode: Bindungslängen und harmonische Frequenzen für $^{14}\text{N}_2$ wurden zu 1.099 Å und 2359 cm $^{-1}$ erhalten (experimentelle Werte: 1.09768 Å und 2358.57 cm $^{-1}$),^[23] während für $^{79}\text{Br}_2$ 2.278 Å und 328.5 cm $^{-1}$ (exp. Werte: 2.28105 Å und 325.321 cm $^{-1}$) berechnet wurden. Ohne Berücksichtigung von relativistischen und Core-Valenzkorrelationseffekten wurde die Br-Br-Bindung in Br_2 um 0.019 Å länger und ihre harmonische Frequenz um 2 cm $^{-1}$ niedriger berechnet. Die experimentellen und berechneten Geometrieparameter von BrN_3 sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Hier ist anzumerken, dass sich die ab initio berechneten Bindungslängen und -winkel auf die Gleichgewichtsstruktur beziehen, während die experimen-

Tabelle 2: Ausgewählte Strukturparameter von **1**.

	ED ^[a]	SC ^[b]	ab initio
$\text{N}_\alpha\text{-Br}$	1.899(6)	1.916(9)	1.894
$\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$	1.231(22)	1.265(9)	1.250
$\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$	1.129(22)	1.123(12)	1.134
$\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$	170.7(24)	172.2(11)	172.6
$\text{Br-N}_\alpha\text{-N}_\beta$	109.7(11)	108.6(7)	108.6

[a] Elektronenbeugung. [b] Einkristallröntgenstrukturanalyse.

telten Daten der Tabelle 2 im Falle der Elektronenbeugungsdaten die Effekte von Schwingungsmittelung bei von null verschiedener Temperatur sowie im Falle der Einkristallröntgenstruktur zusätzlich die Auswirkungen der Wechselwirkungen mit der Umgebung beinhalten. Dennoch stimmen die Bindungslängen innerhalb von 0.02 Å und die Bindungswinkel innerhalb von 2 $^\circ$ überein. Die wichtigsten Veränderungen nach Vernachlässigung von relativistischen und Core-Valenzkorrelationseffekten sind eine Verlängerung der N-Br-Bindung um 0.006 Å und eine Aufweitung des Br-N-N-Winkels um 0.3 $^\circ$.

Die harmonischen Schwingungsfrequenzen für $^{79}\text{Br}^{14}\text{N}_3$ (187, 475, 543, 698, 1189 und 2125 cm $^{-1}$) stimmen innerhalb von 23 cm $^{-1}$ mit den gemessenen Werten überein, mit Ausnahme der symmetrischen $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Streckschwingung, die in den Rechnungen um 85 cm $^{-1}$ niedriger erhalten wurde. Diese Abweichung kann nicht allein auf relativistische oder Core-Valenzkorrelationseffekte zurückgeführt werden, da diese in unseren Rechnungen die Frequenzen typischerweise um weniger als 5 cm $^{-1}$ ändern, sondern ist vielmehr nichtharmonischen Korrekturen geschuldet. Die Reaktionsenergie für den Zerfall von BrN_3 in Br_2 und N_2 ($-403.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 0 K) wurde unter Berücksichtigung der Nullpunktschwingungskorrektur (ZPE) berechnet, die (in harmonischer Näherung) mit -9.0 kJ mol^{-1} zu dem Wert beiträgt, während relativistische und Core-Valenzkorrelationseffekte -0.9 kJ mol^{-1} beitragen.

Im deutlichen Unterschied zur Festkörperstruktur von IN_3 , die aus endlosen Ketten aufgebaut ist, die über verbrückende Iodatome mit nahezu identischen I-N $_\alpha$ -Bindungslängen (2.264(23), 2.30(3) Å) gebildet werden, nimmt BrN_3 eine helicale Struktur im Festkörper ein (Abbildung 3). Ein derartiges Strukturmotiv wurde in der Chemie kovalenter Azide bislang noch nicht beobachtet.

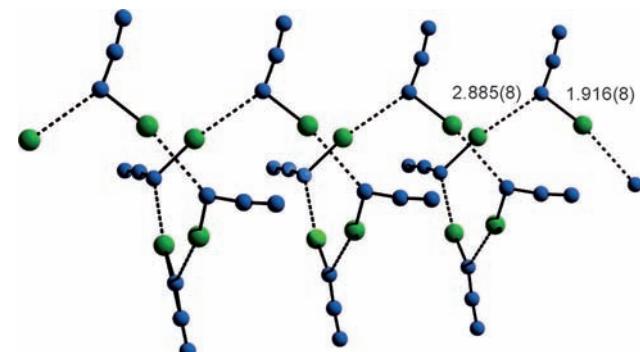


Abbildung 3. Helicale Struktur von **1**, wie sie infolge intermolekulärer Wechselwirkungen zwischen N_α und dem benachbarten Bromatom entsteht. Die Helix bildet sich über eine 4₁-Schraubenachse ($y-1/2, -x+1, z+1/4$).

Die Br-N_α - (1.916(9) Å) und $\text{Br-N}_\alpha'$ -Bindungslängen (2.885(8) Å) differieren um 0.9 Å. Der Wert von 2.885(8) Å liegt aber deutlich unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von Br und N (3.38 Å)^[20] und weist daher aus kristallographischer Sicht eindeutig auf attraktive Wechselwirkungen hin. Verglichen mit der Festkörperstruktur von HN_3 zeigt Bromazid einige frappierende Analogien. BrN_3 bildet eine Helix über eine 4₁-Schraubenachse, während für HN_3 das gleiche Strukturmotiv mit einer annähernd vierzähligen Symmetrie, jedoch ohne die Translationskomponente beobachtet wurde. Infolgedessen bildet sich ein achtgliedriger Ring (siehe Abbildung 4a in Lit. [5]) aus vier HN_3 -Molekülen anstelle der Helixstruktur von BrN_3 . Das Gleiche gilt für das Strukturmotiv, das in Abbildung 4b in Lit. [5] gezeigt wird. Die Molekülordnung von **1** ist wiederum von einem Ring in eine Helix umgewandelt, allerdings sind die Kontakte in diesem Strukturmotiv bei **1** im Vergleich zu denen bei HN_3 weniger eindeutig als attraktive Wechselwirkungen einzustufen. Schwache, aber eindeutig vorhandene Wasserstoffbrücken verbinden die Moleküle in der HN_3 -Struktur, begleitet von N···N-Kontakten gerade unterhalb der Summe der Van-der-Waals Radien.^[24] In **1** sind an dieser Stelle jedoch nur N···N-Kontakte (3.094(16) Å) zu finden. Klapötke et al. haben diesen Kontakten schwache attraktive Wechselwirkungen zugeschrieben und dies auf die unterschiedlichen Formalladungen von N_β und N_γ in einer mesomeren Struktur zurückgeführt, auch wenn diese Grenzstruktur nicht den wichtigsten Beitrag liefert. Zusätzlich beschreiben sie diese Kontakte als Nebeneffekte der Wasserstoffbrücken. Da vergleichbare Kontakte aber nun auch in der Packung von **1** auftreten, wo sie nicht auf Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden können, erscheint eine schwach bindende Wechselwirkung möglich. Da sie zudem nicht in IN_3 auftreten, erklären sie möglicherweise auch die Entstehung der helicalen Struktur im Festkörper von BrN_3 , während IN_3 eine Kettenstruktur aufweist. Leider führte der Versuch, ein Raman-Spektrum von dem Einkristall von **1** aufzunehmen, um diese Kontakte weiter im Detail zu untersuchen, zu einer sofortigen Detonation infolge der Bestrahlung mit dem Raman-Laser, sodass leider keine weiteren experimentellen Aussagen getroffen werden können.

Das dritte Strukturmotiv in der Packung von HN_3 (Abbildung 4c in Lit. [5]) findet sich ebenfalls in der Packung von **1** wieder. Vier BrN_3 -Moleküle bilden einen Ring mit zweizähliger Symmetrie. Analog zu den Befunden für HN_3 sind die BrN_3 -Moleküle über zwei schwache und zwei starke Kontakte miteinander verknüpft. Unabhängig davon, ob diese N···N-Kontakte auf attraktive Wechselwirkungen hindeuten, führen sie in Kombination mit den Br···N-Wechselwirkungen zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes (Abbildung 4). Zwei dieser über eine *c*-Gleitspielebene verwandten Netzwerke sind ineinander verschlungen (Abbildung 5).

Um die stabilisierende oder destabilisierende Rolle der N···N- und Br···N-Kontakte zu quantifizieren, wurde die Wechselwirkungsenergie eines BrN_3 -Moleküls mit seinen nächsten Nachbarn im Kristall über CCSD(T)-F12a-Rechnungen mittels derselben Ab-initio-Methode bestimmt, wie sie weiter oben für das Monomer verwendet wurde.^[25] Die

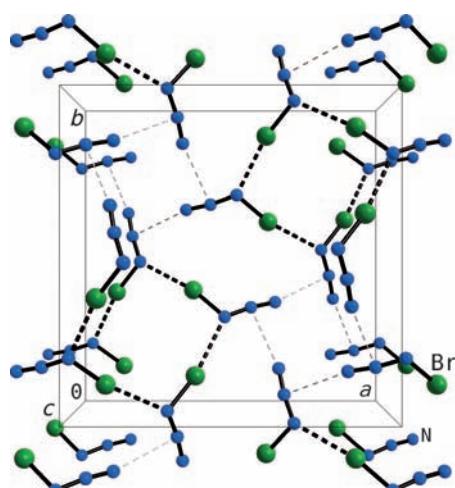


Abbildung 4. Packungsbild von **1**. Die Br···N-Wechselwirkungen werden durch dicke gestrichelte Linien illustriert, während die N···N-Kontakte durch dünne gestrichelte Linien angedeutet werden. Die aus den Br···N-Wechselwirkungen resultierenden Helices sind parallel zur *c*-Achse primitiv gepackt. Unter der Annahme, dass die N···N-Kontakte auf bindende Wechselwirkungen hinweisen, verbinden sich diese Helices zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die N···N-Kontakte bilden ihrerseits eine Helix mit 4₁-Symmetrie. Entlang der zweizähligen Achse parallel zu *c* erkennt man eine Reihe gestapelter Ringe, z. B. in der Mitte der *ab*-Schicht (andere sind nur unvollständig abgebildet).

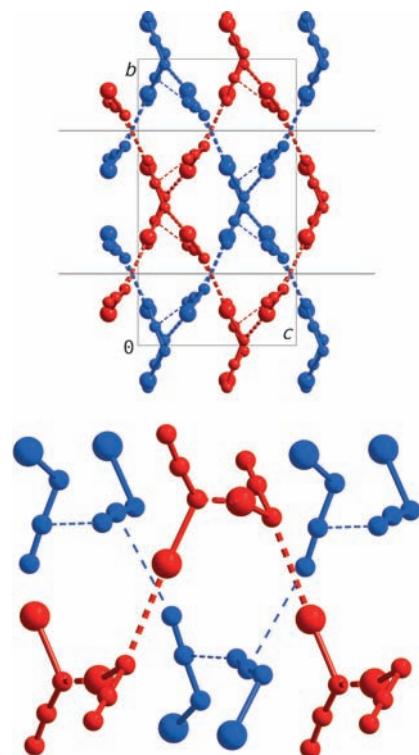


Abbildung 5. Oben: Verschlungenes Netzwerk in der Packung von **1**. Ein Netzwerk ist blau, das andere rot abgebildet. Die hellgrauen Linien markieren die Position der 4₁-Schraubenachse in der Mitte der Helices. Die Netzwerke sind über eine *c*-Gleitspielebene miteinander verwandt. Unten: Details der ineinander verschlungenen Netzwerke. Die durch Br···N-Wechselwirkungen gebildete Helix (rot) wird von der durch N···N-Kontakte gebildeten Helix (blau) durchdrungen.

Wechselwirkungsenergie eines Dimers mit $\text{Br}\cdots\text{N}$ -Kontakt in exakt der Geometrie, die auch im Kristall vorliegt, wurde zu $-13.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet, während für ein Dimer mit $\text{N}\cdots\text{N}$ -Kontakt -6.1 kJ mol^{-1} gefunden wurden. Dieser Befund belegt, dass der $\text{N}\cdots\text{N}$ -Kontakt den Kristall in der Tat stabilisiert. Relativistische und Core-Valenzkorrelationseffekte tragen -0.8 kJ mol^{-1} zum ersten Wert bei, während ihr Einfluss für den $\text{N}\cdots\text{N}$ -Kontakt völlig vernachlässigbar ist. Man sollte beachten, dass die intermolekulare $\text{Br}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkung ziemlich bedeutsam ist und ca. 60 % der für die Wasserstoffbrückenbindung im dimeren Wassermolekül beobachteten 21 kJ mol^{-1} beträgt.^[26] Diese starken Wechselwirkungen sind hauptsächlich verantwortlich für die Stabilität des Kristalls.

Um die Gründe für die Stärke dieser Wechselwirkungen zu beleuchten, wurden DFT-SAPT-Berechnungen vorgenommen, d.h. Rechnungen mit symmetrieadaptierter intermolekularer Störungstheorie basierend auf einer dichtenfunktionaltheoretischen Beschreibung der Monomere.^[27] Dabei wird die Wechselwirkungsenergie als Summe von elektrostatischen, Induktions- und Dispersionsenergiebeiträgen erhalten, zu denen noch repulsive Austauschkorrekturen hinzutreten, die die energetischen Konsequenzen des Antisymmetriprinzips berücksichtigen.^[28] Man sollte beachten, dass in DFT-SAPT keinerlei Multipolentwicklung zur Berechnung dieser Beiträge verwendet wird, sondern sie vielmehr aus Elektronendichten, Dichtematrizen und entsprechenden statischen und dynamischen Responseeigenschaften bestimmt werden. Unter Vernachlässigung relativistischer Effekte wird die Wechselwirkungsenergie der Dimerstruktur mit $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ -Kontakt zu $-12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem nichtrelativistischen CCSD(T)-Wert von $-12.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Während die Partialladungen einer natürlichen Populationsanalyse (NPA)^[29] mit $+0.19 \text{ e}$ für das Br-Atom und mit -0.39 e für das N_α -Atom suggerieren, dass der elektrostatische Beitrag der Hauptbeitrag sein könnte, zeigt Abbildung 6, dass der Dispersionsbeitrag noch etwas bedeutsamer ist. Dies spiegelt die große Polarisierbarkeit des Bromatoms wider, die auch in der Wichtigkeit des Induktionsbeitrags E_{ind} zum Ausdruck kommt.

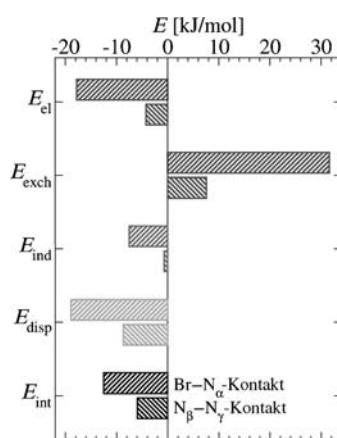


Abbildung 6. Elektrostatische (E_{el}), Austausch- (E_{exch}), Induktions- (E_{ind}) und Dispersionsbeiträge (E_{disp}) (nach DFT-SAPT) zur Gesamtwechselwirkungsenergie (E_{int}) für Dimere mit $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ - und $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontakten in der im Kristall beobachteten Geometrie.

onsbeitrags sichtbar wird. Für die Dimerstruktur mit $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontakt beträgt die DFT-SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie -6.0 kJ mol^{-1} , in exzellenter Übereinstimmung mit dem CCSD(T)-Resultat. Wie aufgrund der NPA-Partialladungen von $+0.18 \text{ e}$ für N_β und $+0.02 \text{ e}$ für N_γ zu erwarten war,^[30] ist der elektrostatische Wechselwirkungsenergiebeitrag sehr viel geringer als der beim $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ -Kontakt. Aufgrund der unvollständigen Abschirmung der Anziehung zwischen Kernen und Elektronen der verschiedenen Moleküle durch die Elektron-Elektron- und Kern-Kern-Abstößungen handelt es sich dennoch um einen anziehenden Beitrag. Nichtsdestotrotz ist die Dispersionsenergie der dominante stabilisierende Beitrag im Falle des $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontaktes.

Experimentelles

Bromazid ist potentiell toxisch und kann unter verschiedenen Bedingungen explosionsartig zerfallen! Es sollte mit größter Sorgfalt und nur in kleinen Mengen ($< 2 \text{ mmol}$) mit entsprechender Schutzausrüstung (Sicherheitsschilde, Schutzbrille, Gesichtsschutz, Lederhandschuhe, Schutzmantel (Leder) und Ohrschützer) gehandhabt werden. Wann immer möglich sollten Teflonbehälter benutzt werden, um im Explosionsfall Splitterbildung vorzubeugen. Das Ignorieren der geschilderten Schutzvorkehrungen kann erhebliche Schäden nach sich ziehen. Alle Reaktionen wurden in FEP-Röhrchen durchgeführt. Flüchtige Verbindungen wurden an einer kombinierten Stahl-Teflon-FEP-Vakuumapparatur abgefüllt, nichtflüchtige Substanzen unter Argon in einer Handschuhbox. CDCl_3 wurde sorgfältig über Molekularsieb (3 Å) getrocknet und vor Gebrauch entgast. Die ^{14}N -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-Avance-300-Spektrometer bei 25°C mit 21.7 MHz aufgenommen und auf externes CH_3NO_2 (δ -(^{14}N) = 0) referenziert. Die Raman-Spektren wurden mit einem Bruker-FT-Ramanspektrometer RFS 100/S mit der 1064-nm-Linie eines Nd:YAG-Lasers gemessen. Die zurückgestreute (180°) Strahlung wurde analysiert (Stoke-Bereich: 0 to 3500 cm^{-1}). Die flüssige Probe wurde in abgeschmolzenen Glaskapillaren (400 Scans und einer Auflösung von 2 cm^{-1}) und einer Laserleistung von 40 mW vermessen. Leider führte der Versuch, ein Raman-Spektrum des BrN_3 -Einkristalls direkt auf dem Diffraktometer zu messen (80 mW Leistung), zu einer spontanen Explosion.

BrN_3 (**1**): 0.14 g (2.15 mmol) NaN_3 wurden in der Handschuhbox in ein FEP-Reaktionsröhren abgefüllt. 80 μL (1.55 mmol) Br_2 wurden auf das NaN_3 bei -196°C aufkondensiert. Das Röhrchen wurde anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur 30 min gehalten. Anschließend wurde die resultierende Reaktionsmischung langsam auf -15°C abgekühlt und das BrN_3 in ein zweites, auf -80°C gekühltes FEP-Röhrchen umkondensiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, um reines BrN_3 zu erhalten.

Raman (40 mW, 25°C , 400 Scans): $\tilde{\nu} = 2146, 1273, 451, 303 \text{ cm}^{-1}$. $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ (21.7 Hz, CDCl_3): $\delta = -135$ (s, N_β , $\Delta\nu_{1/2} = 16 \text{ Hz}$), -170 (s, N_γ , $\Delta\nu_{1/2} = 25 \text{ Hz}$), -324 ppm (s, N_α , $\Delta\nu_{1/2} = 118 \text{ Hz}$). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ (reines BrN_3): $\delta = -134$ (s, N_β , $\Delta\nu_{1/2} = 22 \text{ Hz}$), -172 (s, N_γ , $\Delta\nu_{1/2} = 182 \text{ Hz}$), -319 ppm (s, N_α , $\Delta\nu_{1/2} = 288 \text{ Hz}$).

Eingegangen am 17. November 2011
Online veröffentlicht am 16. Januar 2012

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Bromazid · Festkörperstrukturen · Kovalente Azide · Röntgenbeugung

[1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw in *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Amsterdam, **1984**, S. 12.

- [2] E. H. Eyster, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 135–142.
- [3] E. Amble, B. P. Daley, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1422–1422.
- [4] V. R. Schomaker, A. Spurr, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1184–1187.
- [5] J. Evers, M. Göbel, B. Krumm, F. Martin, S. Medvedyev, G. Oehlinger, F. X. Steemann, I. Troyan, T. M. Klapötke, M. I. Eremets, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12100–12105.
- [6] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 559–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 511–520, zit. Lit.
- [7] P. Geissler, T. M. Klapötke, H.-J. Kroth, *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, 51, 1075–1078.
- [8] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von R. Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 289–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 275–277.
- [9] 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.
- [10] a) M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3647–3655; b) A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4343–4346.
- [11] S. Schulz, B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3401–3403.
- [12] B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11394–11398.
- [13] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4914–4920.
- [14] T. M. Klapötke, *Polyhedron* **1997**, 16, 2701–2704.
- [15] Details sind in den Hintergrundinformationen angegeben.
- [16] „In Situ Crystallisation Techniques“: R. Boese, M. Nussbaumer in *Organic Crystal Chemistry*, (Hrsg.: D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, S. 20–37.
- [17] Bruker-AXS-SMART-Diffraktometer mit APEX2-Detektor ($Mo_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda=0.71073\text{ \AA}$; $T=150(1)\text{ K}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467) und gegen F^2 verfeinert. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Eine semiempirische Absorptionskorrektur wurde nach dem Multi-Scan-Verfahren (Bruker AXS APEX2) durchgeführt. Ein geeigneter Einkristall wurde durch ein In-situ-Zonenschmelzverfahren in einer Quarzkapillare mit IR-Laser gezogen. Der experimentelle Aufbau erlaubt lediglich ω -Scans mit χ von 0° . Jede andere Orientierung hätte die Kapillare aus dem Kühlbereich entfernt und zu einem Schmelzen des Kristalls geführt. Diese experimentelle Anordnung limitiert die Vollständigkeit der Daten je nach Kristallsystem auf 65 % bis 90 %. **1**: BrN_3 , $M=121.94$, gelber Kristall ($0.27 \times 0.05 \times 0.03\text{ mm}$); tetragonal, Raumgruppe $I\bar{4}cd$; $a=13.1873(12)$, $b=13.1873(12)$, $c=7.266(3)\text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=1263.6(5)\text{ \AA}^3$; $Z=16$; $\mu=12.736\text{ mm}^{-1}$; $\rho_{ber}=2.564\text{ g cm}^{-3}$; 3541 Reflexe ($2\theta_{max}=54^\circ$), 586 unabhängig ($R_{int}=0.1904$); 37 Parameter, 1 Restraint; Max./Min. in der finalen Differenz-Fourier-Synthese 0.620 e \AA^{-3} – -0.613 e \AA^{-3} ; max./min. Transmission $0.75/0.17$; $R_1=0.0423$ ($I>2\sigma(I)$), wR_2 (alle Daten)=0.0616. Absoluter Flack-Strukturparameter 0.11(6) in der finalen Strukturfaktorberechnung (a) H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 876–881; (b) G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, 41, 500–511). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **1** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-423741 angefordert werden.
- [18] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186–197.
- [19] Eine Suche in der Cambridge Structure Database (CSD) (Version 5.32 Update August 2011) mit ConQuest (Version 1.13) ergab 41 Verbindungen (30 neutrale, 11 ionische) mit N-Br-
- Bindung und einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.89 \AA .
- [20] a) T. B. Adler, G. Knizia, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 221106; b) G. Knizia, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 054104.
- [21] G. Jansen, B. A. Heß, *Phys. Rev. A* **1989**, 39, 6016–6017.
- [22] CCSD(T)-F12a- und F12b-Rechnungen wurden mit einem Gauß-Orbital-Basisatz augmentierter triple-zeta-valence-Qualität durchgeführt (aug-cc-pVTZ; siehe: R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796–6806), wobei die passenden Hilfsbasisätze für die verwendeten Näherungen (density-fitting (DF) und Einheitseinschub (RI)) zum Einsatz kamen (a) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4285–4291; b) F. Weigend, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 3175–3183). Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Molpro ausgeführt (MOLPRO, Version 2010.1, ein Paket von Ab-initio-Programmen, H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamsundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köpl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O'Neill, P. Palmieri, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang, A. Wolf, siehe <http://www.molpro.net>). Die kombinierten Effekte von relativistischen Korrekturen und Core-Valenzelektronenkorrelation des Bromatoms wurden durch Standard-CCSD(T)-Rechnungen mit dem relativistischen Douglas-Kroll-Heß-Hamilton-Operator zweiter Ordnung ermittelt, wobei der Basisatz für Brom durch aug-cc-pwCVTZ-DK (B. Prascher, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, Jr., A. K. Wilson, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, 128, 69–82) und der für Stickstoff durch aug-cc-pVTZ-DK ersetzt und die 3d-Schale des Bromatoms in die Korrelationsbehandlung einbezogen wurde. Die Veränderung der betrachteten molekularen Eigenschaft gegenüber dem nicht-relativistischen CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Resultat ohne 3d-Korrelation wurde dann zum entsprechenden CCSD(T)-F12a-Wert addiert. Weitere Details und (nahezu identische) CCSD(T)-F12b-Resultate finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [23] K. P. Huber, G. Herzberg, „Constants of Diatomic Molecules“ (Daten ermittelt von J. W. Gallagher und 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>.
- [24] Mit dem Begriff „Kontakt“ werden im Folgenden Abstände unterhalb der Summe der Van-der-Waals Radien beschrieben.
- [25] Der Basisatzsuperpositionsfehler wurde durch Anwendung der Counterpoise-Korrektur berücksichtigt (S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553–566).
- [26] A. D. Buckingham, J. E. Del Bene, S. A. C. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 463, 1–10, zit. Lit.
- [27] 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.
- [28] DFT-SAPT-Rechnungen wurden mit der density-fitting-Näherung wie im Molpro implementiert (A. Heßelmann, G. Jansen, M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 014103) unter Verwendung von aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Orbitalbasisätzen und den oben angegebenen passenden Hilfsbasisätzen durchgeführt. Dispersions- und Austausch-Dispersionsenergien wurden mit Orbitalen berechnet, die mit einer asymptotisch korrigierten Variante des Perdew-Burke-Ernzerhof-Austausch-Korrelationspotentials (PBEAC) bestimmt wurden, in Kombination mit

der adiabatischen lokalen Dichtenäherung (ALDA) für den Austausch-Korrelationskernel. Die verbleibenden DFT-SAPT-Beiträge sowie die Partialladungsanalyse wurden mit dem entsprechenden Hybrid-Austausch-Korrelationspotential, welches 25% exakten Austausch beinhaltet, erhalten (PBE0AC, siehe A. Heßelmann, G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 464–470; A. Heßelmann, G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 319–325). Die Dispersions- und Austausch-Dispersionsbeiträge zweiter Ordnung wurden im Beitrag E_{disp} zusammengefasst, welcher zu seinem Grenzwert für den vollständigen Basissatz mithilfe der $1/X^3$ -Zweipunktstandardformel für $X = 3$ und 4 extrapoliert wurde (A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243–252). Die verbleibenden Beiträge wurden direkt den aug-cc-pVQZ-Re-

sultaten entnommen. Während E_{el} und E_{exch} die elektrostatischen und Austauschbeiträge erster Ordnung bedeuten, steht E_{ind} für die Summe aus Induktions- und Austausch-Induktionsbeiträgen zweiter Ordnung sowie der $\delta(\text{HF})$ -Abschätzung der Beiträge höherer Ordnung.

- [29] 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.
- [30] Der mesomeren Struktur mit entgegengesetzten Formalladungen an N_β und N_γ wurde von Klapötke et al. eine bedeutende Rolle bei der Festkörperstruktur von HN_3 zugesprochen. Für die Struktur von BrN_3 spielt diese Grenzform nach unseren Rechnungen dagegen keine Rolle.