

Die Molybdän(V)- und Wolfram(VI)-oxoazide $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$, $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$, $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$

Ralf Haiges,* Juri Skotnitzki, Zongtang Fang, David A. Dixon und Karl O. Christe

In memoriam Howard S. Taylor

Abstract: Eine Serie neuartiger Molybdän(V)- und Wolfram(VI)-oxoazide wurde ausgehend von $[\text{MOF}_4]$ ($M = \text{Mo}$, W) und Me_3SiN_3 synthetisiert. Während $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ durch Fluorid-Azid-Austausch in der Umsetzung von Me_3SiN_3 mit $[\text{WO}_4]$ in SO_2 -Lösung erhalten wurde, resultierte die Reaktion mit MoOF_4 in einer Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{V} unter Bildung von $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$. Entsprechende Umsetzungen in Acetonitrillösung führten zur Isolierung der Addukte $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$. $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]$ konnten nach anschließenden Umsetzungen von $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ mit 2,2'-Bipyridin bzw. $[\text{PPh}_4]/[\text{N}_3]$ isoliert werden. Die Molybdän(V)- und Wolfram(VI)-oxoazide wurden schwingungsspektroskopisch, bezüglich ihrer Empfindlichkeit gegenüber Schlag, Reibung und Erhitzen, und im Fall von $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$, $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]$ auch durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert.

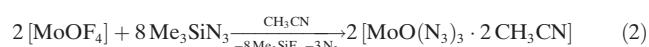
Polyazide sind energiereiche Verbindungen mit hohem Interesse als potenzielle energetische Materialien („high energy density materials“).^[1] Aufgrund ihrer stark endothermen Natur sind Polyazide für gewöhnlich ausgesprochen stoßempfindliche Verbindungen, weshalb sich die Synthese von Molekülen mit einer großen Zahl von Azidogruppen äußerst schwierig darstellt. Die Erhöhung der Oxidationsstufe des Zentralatoms resultiert in einer erhöhten Empfindlichkeit und Explosivität der entsprechenden Polyazidverbindung,^[2] weshalb die Chemie von Polyaziden mit Metallen in hohen Oxidationsstufen eine größere Herausforderung ist als die von Metallen in niedrigeren Oxidationsstufen. In den vergangenen Jahren konnte gezeigt werden, dass die Stabilisierung neutraler Polyazide durch Anionen- oder Adduktbildung erfolgen kann.^[3] Eine weitere, weniger bekannte Methode zur Stabilisierung von Metallaziden in hohen Oxida-

tionsstufen ist die Einführung von Sauerstoffatomen, da dies das Oxidationspotential des zentralen Metallatoms verringert.^[4] In der Literatur werden die binären Polyazide $\text{Mo}(\text{N}_3)_6$, $\text{W}(\text{N}_3)_6$, $[\text{PPh}_4][\text{Mo}(\text{N}_3)_7]$ und $[\text{PPh}_4][\text{W}(\text{N}_3)_7]$ als sehr tückische, extrem stoß- und temperaturempfindliche Verbindungen beschrieben, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur explodieren.^[5] Die einzigen strukturell charakterisierten Polyazide des Molybdäns und Wolframs sind $[\text{W}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{NMo}(\text{N}_3)_4]^-$.^[5,6] Keine Molybdän(V)-, Molybdän(VI)- oder Wolfram(VI)-oxopolyazide wurden nach unseren Erkenntnissen bisher strukturell untersucht.

In Analogie zu unseren früher berichteten Synthesen von $[\text{Mo}(\text{N}_3)_6]$, $[\text{W}(\text{N}_3)_6]$, $[\text{MoO}_2(\text{N}_3)_2]$ und $[\text{WO}_2(\text{N}_3)_2]$ ^[5] verließen die Reaktionen von Molybdän- und Wolframoxotetrafluorid mit einem Überschuss an Trimethylsilylazid in Acetonitrillösung bei -20°C unter vollständigem Fluorid-Azid-Austausch, wobei dunkel-bordeauxrote, beinahe schwarze ($M = \text{Mo}$) oder orangefarbene ($M = \text{W}$) Lösungen erhalten wurden. Nach dem Abpumpen aller flüchtiger Komponenten (CH_3CN , Me_3SiF und im Überschuss eingesetztes Me_3SiN_3) aus dem $[\text{WO}_4]$ -Reaktionsgemisch, zuerst bei -20°C und dann bei Raumtemperatur, konnte das Acetonitriladdukt $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$ als orangefarbener Feststoff erhalten werden [Gl. (1)].



Einkristalle von $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$ konnten aus einer Acetonitrillösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittel im Vakuum gezüchtet werden. Die Verbindung wurde durch ihre Röntgenkristallstruktur, Schwingungs- und NMR-Spektren sowie durch die ermittelte Reaktionsstöchiometrie (siehe die Hintergrundinformationen) charakterisiert werden. Im Fall der $[\text{MoOF}_4]$ -Reaktion erfolgte durch Me_3SiN_3 eine Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{V} unter Stickstoffentwicklung und dunkel-bordeauxrotes $[\text{Mo}(\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ konnte nach dem Abpumpen aller flüchtigen Bestandteile erhalten werden [Gl. (2)].



Alle Versuche, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ -Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse zu züchten, waren erfolglos. Die Verbindung wurde durch die ermittelte Reaktionsstöchiometrie, ihre Schwingungs- und NMR-Spektren (siehe die Hintergrundinformationen) sowie ihre Umsetzung in des

[*] Prof. Dr. R. Haiges, J. Skotnitzki, Prof. Dr. K. O. Christe
Loker Hydrocarbon Research Institute and
Department of Chemistry, University of Southern California
Los Angeles, CA 90089-1661 (USA)
E-Mail: haiges@usc.edu

Z. Fang, Prof. Dr. D. A. Dixon
Department of Chemistry, The University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35487 (USA)

Hintergrundinformationen und ORCIDs der Autoren zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505418> zu finden.

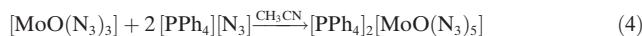
Addukt $[(\text{bipy})\text{MO}(\text{N}_3)_3]$ und das Anion $[\text{MO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ identifiziert und charakterisiert.

Die Reaktionen der Metalloxotetrafluoride mit Trimethylsilylazid bei -20°C in SO_2 -Lösung resultierten in der Bildung der entsprechenden nichtsolvatisierten Oxoazide $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$. Beide Verbindungen sind zwar stabil bei Raumtemperatur, aber tückisch und explodieren sehr heftig bei geringster Provokation (Schlag und Reibung). Die Strukturen dieser Verbindungen wurden durch ihre Schwingungsspektren und die Reaktionsstöchiometrien (siehe die Hintergrundinformationen) ermittelt.

Die Umsetzung von $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ mit 2,2'-Bipyridin (bipy) in Acetonitril resultierte in quantitativer Bildung des Addukts $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ [Gl. (3)]. Die Verbindung wurde als brauner kristalliner Feststoff erhalten und durch Schwingungsspektren und eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert.



Aus einer Lösung von $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ in Acetonitril, die für mehrere Tage in einem evakuierten FEP-Reaktor (0.5 mm Wanddicke) aufbewahrt wurde konnte nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein dunkles heterogenes Gemisch mit einigen hellbraunen Kristallen erhalten werden. Das kristalline Material wurde durch Röntgenstrukturanalyse als $[(\text{bipy})\text{MoON}_3)_2\text{O}_2]$ identifiziert (siehe die Hintergrundinformationen). Dieses doppelt O-verbrückte Molybdänoxoazid wurde wahrscheinlich durch Hydrolyse von $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ durch in den Reaktor diffundierte Feuchtigkeit gebildet. Eine weitere Charakterisierung der Verbindung und Identifizierung anderer Hydrolyseprodukte wurde nicht durchgeführt. Die Metalloxooazine $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ wurden durch Reaktion mit $[\text{PPh}_4][\text{N}_3]$ in Acetonitril quantitativ in die Salze der Anionen $[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_5]^-$ überführt [Gl. (4) und (5)].



Die beiden Oxopentaazidometallat-Salze wurden als orangebraune (Mo) oder hellorange Feststoffe isoliert und durch die ermittelte Reaktionsstöchiometrie sowie Schwingungs- und NMR-Spektren identifiziert und charakterisiert. Zusätzlich konnte das Salz $[\text{PPh}_4]_2[\text{Mo}(\text{N}_3)_5]$ durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Alle Versuche, Einkristalle von $[\text{PPh}_4][\text{WO}(\text{N}_3)_5]$ zu erhalten, waren nicht erfolgreich.

Die Details der kristallographischen Messungen und Strukturverfeinerungen für die strukturell charakterisierten Verbindungen $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]$, $[(\text{bipy})\text{MoON}_3)_2\text{O}_2]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}]$ sind in den Hintergrundinformationen enthalten. Das Bipyridin-Addukt $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ kristallisiert mit vier symmetrieverwandten Molekülen pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Während die Festkörperstruktur aus isolierten und separierten Molekülen besteht, betragen die kleinsten intermolekularen $\text{N}_{\text{Azid}}\cdots\text{N}_{\text{Azid}}$ -Abstände lediglich 2.996(2) Å, was ungefähr der Summe der Van-der-Waals-

Radien (3.0 Å)^[7] entspricht. Die kleinsten intermolekularen $\text{Mo}\cdots\text{N}_{\text{Azid}}^-$ und $\text{Mo}\cdots\text{O}$ -Abstände betragen 3.839(2) Å und 5.154(2) Å. Die Struktur des $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ -Moleküls ist von einer pseudo-oktaedrischen Anordnung abgeleitet, in welcher der Bipyridinligand, ein Sauerstoffatom sowie eine Azidgruppe die äquatorialen und zwei weitere Azidogruppen die axialen Positionen besetzen (Abbildung 1 A). Der

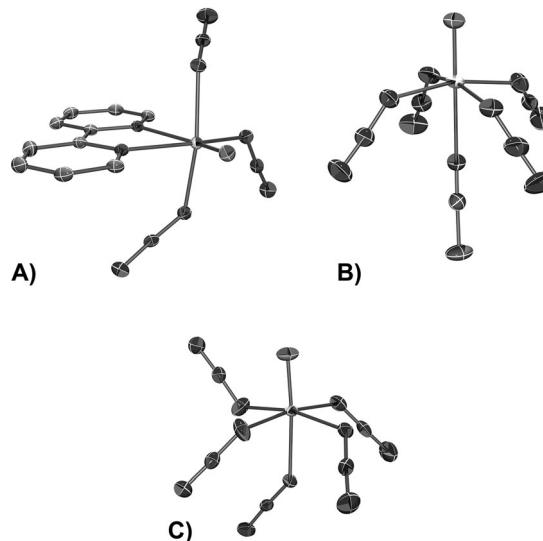


Abbildung 1. Strukturen von A) $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, B) $[\text{WO}(\text{N}_3)_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}]$ und C) dem Anion in $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]$ im Festkörper. Thermische Ellipsen bei 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

durchschnittliche $\text{Mo-N}_{\text{Azid}}$ -Abstand von 2.051(2) Å ist etwa 0.01 Å kleiner als der Abstand im Molybdän(VI)-dioxodiazid $[(\text{bipy})\text{MoO}_2(\text{N}_3)_2]$.^[8] Der gemessene Mo-O-Abstand von 1.691(1) Å in $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ ist 0.025 Å kleiner als der in $[(\text{bipy})\text{MoO}_2(\text{N}_3)_2]$,^[8] aber größer als derjenige im polymeren $[\text{MoOF}_4]$ (1.64(1) Å),^[9] das jedoch F-Brücken enthält. Die durchschnittlichen N-N-Abstände der Azido-Liganden von 1.143(3) Å für die terminalen Azido-Bindungen und 1.212(2) Å für die internen Bindungen sind typisch für kovalente Azide.

Das Wolframoxoazid $[\text{WO}(\text{N}_3)_4\cdot\text{CH}_3\text{CN}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit ($Z=4$, $Z'=2$). Die Kristallstruktur dieses Metalloxoazids besteht aus isolierten Molekülen, und die kleinsten $\text{N}_{\text{Azid}}\cdots\text{N}_{\text{Azid}}$ -Abstände (2.978(9) Å) sind auch hier wieder vergleichbar mit der Summe der Van-der-Waals-Radien. Die kleinsten intermolekularen $\text{W}\cdots\text{N}_{\text{Azid}}^-$ und $\text{W}\cdots\text{O}$ -Abstände betragen 3.997(4) Å und 4.267(4) Å. In beiden nichtäquivalenten Molekülen der Elementarzelle ist die Koordinationsgeometrie um das zentrale Wolframatom abgeleitet von einem verzerrten Pseudo-Oktaeder mit vier Azidgruppen in den äquatorialen Positionen (Abbildung 1 B). Alle vier Azido-Liganden sind vom Sauerstoffatom weg ausgerichtet und zeigen in die Richtung des Acetonitrilliganden. Die daraus resultierende Molekülstruktur erinnert etwas an einen Regenschirm. Die W-N_{Azid} -Abstände betragen zwischen 1.956(4) Å und 2.019(4) Å, mit einem Durchschnitts-

wert von 1.989(4) Å, welcher kleiner als der in [(bipy)WO₂(N₃)₂] (2.049(3) Å)^[8] aber etwas größer als der in [W(N₃)₆] (1.978(2) Å)^[5] ist. Der durchschnittliche W-O-Abstand von 1.697(4) Å ist 0.032 Å kleiner als der in [(bipy)WO₂(N₃)₂]^[8] aber wesentlich kleiner als der in tetrameren und O-verbrücktem [WO₄]²⁻ (2.11(4) Å).^[10]

Das Salz [PPh₄]₂[MoO(N₃)₅] kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ ($Z=2$). Die Festkörperstruktur besteht aus isolierten und vollständig separierten [PPh₄]⁺-Kationen und [MoO(N₃)₅]²⁻-Anionen. Die kleinsten intermolekularen N···N- und Mo···N-Abstände betragen 4.471(2) Å und 6.480(2) Å. Der kleinste intermolekulare Mo···O-Abstand beträgt 9.985(1) Å. Auch die Struktur des [MoO(N₃)₅]²⁻-Anions ist von einem verzerrten Oktaeder abgeleitet, in welchem das Sauerstoffatom sowie eine Azidgruppe die axialen Positionen und die übrigen vier Azidliganden die äquatorialen Positionen besetzen (Abbildung 1C). Der mittlere Mo-N_{Azid}-Abstand von 2.112(2) Å ist deutlich größer als in [bipy](MoO(N₃)₃) (2.051(2) Å). Der Mo-O-Abstand von 1.684(1) Å ist etwas kleiner als in [(bipy)MoO(N₃)₃].

Die Strukturen der Metalloxoazide [MO(N₃)₄]²⁻, [MO(N₃)₅]²⁻, [MO(N₃)₄]⁻, [MO(N₃)₅]⁻, [MO(N₃)₄]⁺ und [MO(N₃)₅]⁺ sowie der Addukte [MO(N₃)₃·CH₃CN]⁺, [MO(N₃)₃·2CH₃CN]⁺, [MO(N₃)₄·CH₃CN]⁺ und [(bipy)MO(N₃)₃]⁺ (M = Mo, W) wurden nach den Methoden B3LYP//DZVP2/cc-pVQZ-PP und SVWN5//DZVP2/cc-pVQZ-PP^[11] der Dichtefunktionaltheorie (DFT) optimiert. Die erhaltenen Strukturen und berechneten Schwingungsfrequenzen und -intensitäten sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Es wurde ein lokales DFT-Funktional verwendet, da dieses für Übergangsmetallverbindungen oft bessere Strukturen ergibt als Hybridfunktionale wie B3LYP. Relative Energien wurden nach den Methoden B3LYP/aug-cc-pVQZ(-PP), MP2/ROMP2/aug-cc-pVQZ(-PP)^[12] und R/UCCSD(T)/aug-cc-pVQZ(-PP)^[13] berechnet, wobei die beiden letztgenannten für die SVWN5-Strukturen eingesetzt wurden.^[14] Die Ergebnisse für [MO(N₃)₄]²⁻ und [MO(N₃)₅]²⁻ sind in Abbildung 2 bzw. Abbildung 3 zusammengefasst.

Der mit dem SVWN5-Funktional berechnete Mo-O-Abstand in [(bipy)MoO(N₃)₃] beträgt 1.670 Å und ist um 0.021 Å kleiner als der experimentelle Wert. Der durchschnittliche Mo-N-Abstand beträgt 2.000 Å und ist um 0.051 Å ebenfalls kleiner als der experimentelle Wert. Die gemittelten N-N-Abstände der externen und internen Azidbindungen werden zu 1.166 Å und 1.220 Å vorhergesagt und damit etwas kleiner als die experimentellen Werte. Die W-O- und gemittelten W-N-Abstände wurden für [WO(N₃)₄·CH₃CN]⁺ zu 1.685 Å und 1.986 Å berechnet und sind ebenfalls etwas kleiner als die experimentellen Werte. Dagegen wird der Mo-O-Abstand in [MoO(N₃)₅]²⁻ mit dem SVWN5-Funktional zu 1.710 Å berechnet und ist damit um 0.026 Å größer als in der Kristallstruktur. Die Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Werten können relativ einfach darauf zurückgeführt werden, dass die Berechnungen für die Gasphase und ohne Gegenionen durchgeführt wurden.

Der durchschnittliche Mo-N-Abstand von 2.068 Å ist ebenfalls kleiner als der experimentelle Wert. Im Fall der Dublettzustände der Oxidationsstufe + V ist der Spin des zentralen Metallatoms etwas auf die Azid-Stickstoffatome

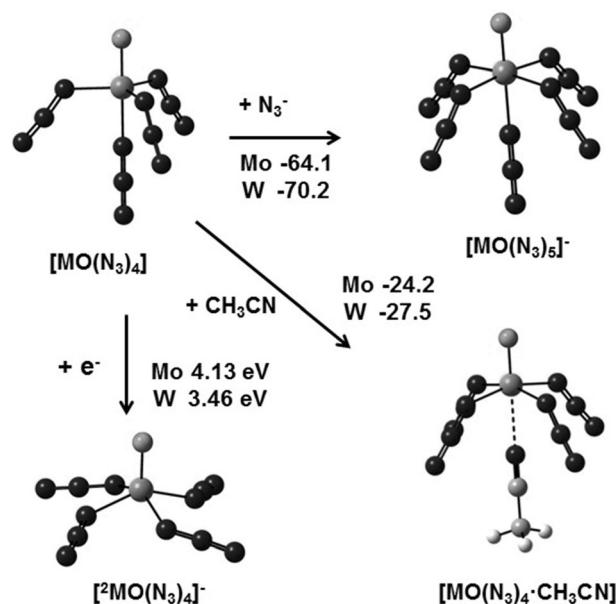


Abbildung 2. Optimierte Strukturen der Metalloxoazide abgeleitet von geschlossenschaligem $[\text{MO}(\text{N}_3)_4]$ (M = Mo, W) und relative Energien [kcal mol^{-1}] auf dem CCSD(T)-Niveau.

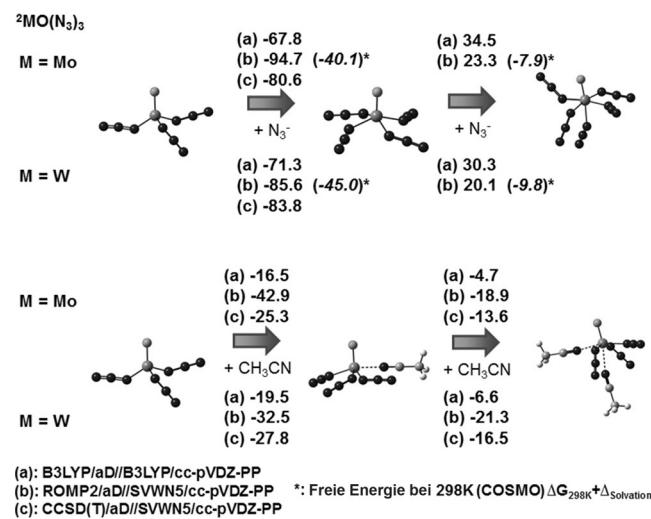


Abbildung 3. Optimierte Strukturen der Metalloxoazide abgeleitet von $[\text{MO}(\text{N}_3)_3]$ (M = Mo, W) sowie B3LYP-, ROMP- und CCSD(T)-Reaktionsenergien [kcal mol^{-1}].

delokalisiert. Zur Berechnung der Elektronenaffinitäten von $[\text{MO}(\text{N}_3)_4]$ wurden alle drei Methoden verwendet, da die Ergebnisse mit ROMP2/MP2 und B3LYP keine gute Übereinstimmung zeigten. Die besten Ergebnisse wurden mit CCSD(T) erhalten; sie zeigen, dass $[\text{MoO}(\text{N}_3)_4]$ um 0.67 eV wesentlich einfacher reduziert werden kann als $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$, und dass die Elektronenaffinität von 4.13 eV von $[\text{MoO}(\text{N}_3)_4]$ vergleichbar mit der von $[\text{MoF}_6]$ ist.^[15] Die B3LYP-Elektronenaffinitäten sind höher als die CCSD(T)-Werte, und die nach ROMP2/MP2 ermittelten Werte sind niedriger als die CCSD(T)-Elektronenaffinitäten. Die N_3^- -Bindungsenergie an $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ von 70 kcal mol^{-1} ist um 6 kcal mol^{-1} höher als die entsprechende Energie für $[\text{MoO}(\text{N}_3)_4]$, was zeigt, dass

die zuerst genannte Verbindung die bessere Lewis-Säure ist. Die N_3^- -Affinität von $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ ist vergleichbar mit der von $[\text{WF}_6]$.^[15] Die in Abbildung 2 gezeigte Konformation mit CH_3CN in der axialen Position ist für W um 8 kcal mol⁻¹ und für Mo um 7 kcal mol⁻¹ bevorzugt gegenüber der Konformation mit CH_3CN und drei N_3^- -Gruppen in äquatorialen Positionen.

Die CH_3CN -Bindungsenergie von 28 kcal mol⁻¹ für $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ ist um 3 kcal mol⁻¹ höher als die von $[\text{MoO}(\text{N}_3)_4]$. Das Muster, dass die Wolframverbindungen bessere Lewis-Säuren als die entsprechende Molybdänverbindungen sind, welche aber einfacher reduziert werden können, ist bekannt für Übergangsmetall-Clusterverbindungen und wichtig im Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität dieser Verbindungen.^[16] Die Addition von N_3^- an $[\text{WO}(\text{N}_3)_3]$ ist um 3 kcal mol⁻¹ stärker exergon als an $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und ist höher als der Wert für die N_3^- -Addition an $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$. Dies stimmt gut mit dem größeren sterischen Anspruch der letzteren Verbindung überein. Die Addition des zweiten N_3^- -Ions in der Gasphase ist endotherm. Zur Modellierung dieses Additionsprozesses wurden von uns Einzelpunktentrgien mit einem selbstkonsistenten Reaktionsfeld („self-consistent reaction field“, SCRF) und CH_3CN als Lösungsmittel ($\varepsilon = 35.7$) berechnet.^[17] Diese SCRF-Rechnungen erfolgten nach der COSMO-Methode auf dem ROMP2/aug-cc-pVDZ-Niveau.^[18] Die Berechnungen mit Lösungsmittel entsprechen der freien Energie bei 298 K unter Berücksichtigung der freien Energien in der Gasphase und des Lösungsmittels. Die für die Addition des ersten N_3^- -Ions in CH_3CN ermittelten freien Energien sind zwar nur noch halb so groß wie die Exothermen für die Gasphase, bleiben jedoch merklich exotherm. Die Addition des zweiten N_3^- -Ions in CH_3CN unter Bildung des Dianions ist ebenfalls exotherm, allerdings um einen wesentlich geringeren Betrag. Es ist jedoch anzumerken, dass in den SCRF-Rechnungen keine Gegenionen, welche das gebildete Dianion weiter stabilisieren könnten, berücksichtigt wurden. Die Exothermen der CH_3CN -Additionen an $[\text{MO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{MO}(\text{N}_3)_4]$ sind praktisch identisch.

Die gemessenen und berechneten Schwingungsdaten der untersuchten Molybdän- und Wolframoxoazide sind in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Die Schwingungen wurden mithilfe der DFT-Rechnungen zugeordnet. Die IR-Spektren der Verbindungen werden durch die Banden der $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Schwingungen im Bereich 2000–2200 cm⁻¹ dominiert. Die $\nu(\text{MoO})$ -Schwingung kann im Bereich 940–960 cm⁻¹ für die Molybdänverbindungen und im Fall der Wolframverbindungen im Bereich 960–980 cm⁻¹ beobachtet werden. Daneben sind die intensiven Banden der $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Valenzschwingungen in der Region 2000–2200 cm⁻¹ die dominierenden Merkmale der Raman-Spektren. Die wesentlich schwächeren Banden der $\nu_s(\text{N}_3)$ -Schwingungen werden bei etwa 1200–1350 cm⁻¹ beobachtet, was charakteristisch für kovalent gebundene Azidgruppen ist. Die M-N_{Azid}-Valenzschwingungen werden im Bereich 420–470 cm⁻¹ beobachtet. Die ¹⁴N-NMR-Spektren bestätigten die Gegenwart von kovalenten Aziden. Die Lösungen der Verbindungen in SO_2 , CD_3CN oder CDCl_3 zeigten die für kovalente Azide charakteristischen Resonanzen bei etwa –280 ppm, –140 ppm und –200 ppm für Na , $\text{N}\beta$ bzw. $\text{N}\gamma$.

Die Schlag- und Reibungsempfindlichkeiten (SE und RE; Tabelle 1) der Molybdän(V)- und Wolfram(VI)-oxoazide wurden mittels eines BAM-Fallhammers und eines BAM-Reibungstesters ermittelt (BAM: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung). Wie bereits erwartet, sind die Metallpolyazide $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ sehr schlag- und reibungsempfindlich. Die Acetonitriladdukte $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$ zeigen etwa dieselben Empfindlichkeiten wie die entsprechenden nichtsolvatisierten Verbindungen. Die Adduktbildung mit 2,2'-Bipyridin oder Salzbildung mit $[\text{PPh}_4][\text{N}_3]$ erhöht die Stabilität der Metalloxoazide, jedoch kann nur das Salz $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]$ als unempfindlich angesehen werden. Alle anderen untersuchten Verbindungen müssen als explosionsgefährlich eingestuft werden.

Tabelle 1: Empfindlichkeitsdaten^[a] der Metalloxoazide.

Verbindung	T_{decomp} [°C]	RE [N]	SE [J]
RDX ^[b]	220	120	7.5
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ^[19]	300	0.1	2.5
$[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$	104 ^[c]	< 5	< 1
$[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$	145 ^[c,d]	< 5	< 1
$[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$	145	240	2
$[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]$	180 ^[e]	> 360	> 100
$[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$	171 ^[c]	< 5	< 1
$[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$	170 ^[c]	< 5	< 1
$[\text{PPh}_4][\text{WO}(\text{N}_3)_5]$	190	> 360	12

[a] RE: Reibungsempfindlichkeit, SE: Schlagempfindlichkeit. [b] 1,3,5-Trinitroperhydro-1,3,5-triazin (Hexogen). [c] Explosion. [d] Breiter Endotherm im Bereich 85–120°C. [e] Endotherm bei 155 °C (Schmelzpunkt).

Die thermischen Stabilitäten der Oxoazide (Tabelle 1) wurden durch Differenz-Thermoanalyse (DTA) mit Heizraten von 5 °C min⁻¹ bestimmt. Lediglich das Bipyridinaddukt $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ sowie die Salze $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]$ und $[\text{PPh}_4][\text{WO}(\text{N}_3)_5]$ zeigten eine sanfte Zersetzung. Die Verbindungen $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$, $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$ explodierten sehr heftig beim Erhitzen mit 5 °C min⁻¹. Es ist interessant, dass die Molybdän(V)-azide thermisch weniger beständig als die entsprechenden Wolfram(IV)-azide sind und, dass das Solvat $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ eine höhere Zersetzungstemperatur als nichtsolvatisiertes $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ aufweist, während sich $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$ bei ähnlichen Temperaturen zersetzen. Wie erwartet, zeigten die Salze $[\text{PPh}_4]_2[\text{MoO}(\text{N}_3)_5]$ und $[\text{PPh}_4][\text{WO}(\text{N}_3)_5]$ mit 180 °C und 190 °C die höchsten Zersetzungstemperaturen unter den hier untersuchten Verbindungen.

Zusammenfassend wurde eine Reihe neuartiger Molybdän(V) und Wolfram(VI)-oxoazide synthetisiert und charakterisiert. Die Reaktion von $[\text{WO}_4]$ mit Me_3SiN_3 verläuft unter vollständigem Fluorid-Azid-Austausch unter Bildung von $[\text{WO}(\text{N}_3)_4]$. Die Umsetzung von Molybdänoxotetrafluorid, $[\text{MoOF}_4]$, mit Me_3SiN_3 resultiert in einer Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^V unter Stickstoffentwicklung und der Bildung des neuen Molybdän(V)-azids $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$. Mit SO_2 als Lösungsmittel konnten die lösungsmittelfreien Metalloxoazide als explosive und sehr empfindliche Feststoffe isoliert werden.

Die Lösungsmitteladdukte $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ und $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$ wurden durch die Umsetzung der Metalloxo-fluoride mit Me_3SiN_3 in Acetonitril erhalten. Die Umsetzung von $[\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ mit 2,2'-Bipyridin und $[\text{PPh}_4][\text{N}_3]$ resultierte in der Bildung von $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{PPh}_4]_2[\text{MO}(\text{N}_3)_5]$. $[(\text{bipy})\text{MoON}_3)_2\text{O}_2]$ wurde durch Hydrolyse von $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$ gebildet und konnte isoliert werden. Die Molybdän- und Wolframoxoazide wurden durch ihre Schwingungsspektren, Schlag-, Reibungs- und thermische Empfindlichkeiten sowie im Fall von $[\text{WO}(\text{N}_3)_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}]$, $[(\text{bipy})\text{MoO}(\text{N}_3)_3]$, $[\text{PPh}_4]_2[\text{MO}(\text{N}_3)_5]$ und $[(\text{bipy})\text{MoON}_3)_2\text{O}_2]$ durch Röntgenkristallstrukturanalysen charakterisiert. Die meisten Verbindungen dieser Arbeit, die CH_3CN und N_3^- -Additionsreaktionen von $[\text{MO}(\text{N}_3)_3]$ und $[\text{MO}(\text{N}_3)_4]$, sowie die Reduktionen von $[\text{MO}(\text{N}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) wurden mit Rechnungen studiert.

Experimentelles

Vorsicht! Polyazide sind extrem stoßempfindlich und können bei der geringsten Provokation heftig explodieren. Wegen des hohen Energiegehalts und der hohen Detonationsgeschwindigkeiten dieser Azide sind ihre Explosionen äußerst heftig und können, selbst bei einem Maßstab von einem mmol, signifikante Schäden anrichten. Die Verwendung entsprechender Sicherheitsmaßnahmen (Sicherheitsschilde, Gesichtsschutz, Lederhandschuhe, Sicherheitskleidung wie z. B. schwere Lederjacken und Gehörschutz) ist zwingend notwendig. **Das Ignorieren dieser Sicherheitshinweise kann zu schwersten Verletzungen führen!**

Materialien und Apparaturen: Alle Reaktionen wurden in Teflon-FEP-Ampullen oder NMR-Röhrchen durchgeführt, die mit Ventilen aus Edelstahl verschlossen wurden. Flüchtige Verbindungen wurden an einer Pyrex-Glasvakuumapparatur gehandhabt. Nichtflüchtige Verbindungen wurden in einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff in einer Glovebox gehandhabt. Die Ausgangsverbindungen $[\text{MoOF}_4]$ und $[\text{WOF}_4]$ wurden mit HF/SiO₂ aus den entsprechenden Hexafluoriden erhalten. PPh_4N_3 wurde nach einer Literaturmethode^[20] hergestellt, und 2,2'-Bipyridin (bipy) (Aldrich) wurde verwendet wie erhalten. Trimethylsilylazid (Aldrich) wurde durch fraktionierte Umkondensation gereinigt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert.

Kristallstrukturbestimmung: Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit Bruker SMART oder Bruker SMART APEX DUO Diffraktometern mit Mo_{Kα}-Strahlung bestimmt. Die Strukturen wurden durch „intrinsic phasing“ gelöst und mit dem Bruker SHE-LXTL Software Packet und ShelXle gegen F^2 verfeinert.^[21] Die ORTEP-Plots wurden mit ORTEP-3 for Windows V2.02 erstellt.^[22] Weitere kristallographische Details können vom Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: (+44) 1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) mit den Referenzen CCDC 1405935–1405937 erhalten werden.

Berechnungsmethoden: Die Strukturen wurden mit Gaussian09^[23] nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[23] mit den LSDA („local spin density approximation“) SVWN5^[24] und Hybrid-B3LYP^[25]-Austauschkorrelationsfunktionen und den DFT-optimierten Basissätzen DZVP2^[26] für H-, C-, N- und O-Atome und cc-pVDZ-PP^[27] für Mo und W berechnet. Schwingungsfrequenzen wurden berechnet, um zu zeigen, dass die Strukturen echte Minima waren. Die ROMP2- und CCSD(T)-Berechnungen wurden mit MOLPRO durchgeführt.^[29]

Weitere experimentelle Details sind in den Hintergrundinformationen enthalten.

Danksagung

Das Office of Naval Research (ONR) und die Defense Threat Reduction Agency (DTRA) hat diese Arbeit finanziert. Die National Science Foundation unterstützte das Röntgendiffraktometer (NSF CRIF 1048807). Wir danken der Hydrocarbon Research Foundation für finanzielle Unterstützung und Prof. G. K. S. Prakash, Dr. W. W. Wilson, Dr. R. I. Wagner, Dr. G. B.-Chabot, sowie P. Deokar, A. Baxter und T. Saal für ihre Hilfe und stimulierende Diskussionen. Die Berechnungen wurden unterstützt durch Chemical Sciences, Geosciences and Biosciences Division, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy (DOE) (catalysis center program). D.A.D. dankt dem Robert Ramsay Chair Fund of The University of Alabama für Unterstützung.

Stichwörter: Kristallstruktur · Molybdän · Oxoazide · Polyazide · Wolfram

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15550–15555
Angew. Chem. **2015**, *127*, 15771–15776

- [1] a) R. Haiges, R. J. Buszek, J. A. Boatz, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8200–8205; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8339–8344; b) W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1053–1082; c) W. K. Seok, T. M. Klapötke, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 781–788; d) T. M. Klapötke, *Chem. Ber. Recl.* **1997**, *130*, 443–451; e) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 511–520; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 559–568.
- [2] a) R. Haiges, J. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6676–6680; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6844–6848; b) R. Haiges, A. Vij, J. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Gerken, K. Christe, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 508–517.
- [3] R. Haiges, P. Deokar, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5431–5434; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5535–5538.
- [4] R. Haiges, M. Vasiliu, D. A. Dixon, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9101–9105; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9229–9233.
- [5] R. Haiges, J. A. Boatz, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1860–1865; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1894–1899.
- [6] K. Dehnicke, J. Schmitte, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1070–1074.
- [7] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals; An Introduction to Modern Structural Chemistry*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., **1960**.
- [8] R. Haiges, J. Skotnitzki, Z. Fang, D. A. Dixon, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9581–9585; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9717–9721.
- [9] A. J. Edwards, B. R. Stevento, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2503–2510.
- [10] A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2074–2078.
- [11] a) D. Figgen, K. A. Peterson, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 164108–164112; b) R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806; c) K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101–124112.
- [12] P. J. Knowles, J. S. Andrews, R. D. Amos, N. C. Handy, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 130–136.
- [13] a) R. J. Bartlett, M. Musial, *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 291–352; b) M. J. O. Deegan, P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 321–326; c) P. J. Knowles, C. Hampel, H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5219–5227; d) P. J. Knowles, C. Hampel, H. J.

- Werner, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3106–3107; e) G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910–1918; f) K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Headgordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483; g) J. D. Watts, J. Gauss, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8718–8733.
- [14] a) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622; b) J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *1*–19.
- [15] a) R. Craciun, R. T. Long, D. A. Dixon, K. O. Christe, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7571–7582; b) R. Craciun, D. Picone, R. T. Long, S. G. Li, D. A. Dixon, K. A. Peterson, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1056–1070.
- [16] a) Z. T. Fang, Z. J. Li, M. S. Kelley, B. D. Kay, S. G. Li, J. M. Hennigan, R. Rousseau, Z. Dohnalek, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22620–22634; b) R. Rousseau, D. A. Dixon, B. D. Kay, Z. Dohnalek, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7664–7680.
- [17] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093.
- [18] A. Klamt, G. J. Schürmann, *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [19] R. Meyer, J. Köhler, A. Homburg, *Explosives*, 6th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [20] K. O. Christe, R. Haiges, J. A. Boatz, H. D. Brooke Jenkins, E. B. Garner, D. A. Dixon, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3752–3756.
- [21] a) C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284; b) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3–8; d) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2015**, *71*, 3–8; e) G. M. Sheldrick, SHELLXL 2014/6; f) SHELLXTL, 2014/7, Bruker AXS Madison, WI, **2014**.
- [22] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565.
- [23] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Clarendon Press, New York, Oxford, England, **1989**.
- [24] a) J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids: The self-consistent field for molecules and solids*, McGraw-Hill, New York, **1963**; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [25] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [26] N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560–571.
- [27] a) N. B. Balabanov, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 064107–064115; b) N. B. Balabanov, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 074110–074116.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
- [29] a) MOLPRO 2012.1, ein Ab-initio-Programmpaket von: 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. Shamasundar, 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. Köpli, 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, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, M. Wang. <http://www.molpro.net>; b) H. J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 242–253.

Eingegangen am 12. Juni 2015

Online veröffentlicht am 2. November 2015