

Synthese und Charakterisierung von binären Polyaziden der p-Blockelemente

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Benjamin Lyhs

geboren in Bochum

Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2013

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2009 bis Dezember 2012 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

- | | |
|---------------|-------------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. Stephan Schulz |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. Georg Jansen |
| 3. Gutachter: | Priv.-Doz. Dr. Helmut Beckers |
| Vorsitzender: | Prof. Dr. Jochen S. Gutmann |

Tag der Disputation: 14.02.2014

Für meine Eltern

„Der Horizont der meisten Menschen ist ein Kreis mit dem Radius 0.

Und das nennen sie ihren Standpunkt.“

Albert Einstein

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
1.1. Zielsetzung der Arbeit	15
2. Ergebnisse und Diskussion	17
2.1. Azide der 15. Gruppe	17
2.1.1. Amidinatoantimon- und Amidinatobismut-Komplexe	17
2.1.1.1. Einleitung	17
2.1.1.2. Reaktivitätsstudien von $LECl_2$	19
2.1.1.3. LEF_2	22
2.1.1.4. $LE(N_3)_2$	27
2.1.1.5. Theoretische Berechnungen	41
2.1.2. Binäre Polyazid-Verbindungen der Gruppe 15	45
2.1.2.1. $N(N_3)_3$	45
2.1.2.2. Binäre Polyazide von As, Sb und Bi	47
2.1.2.2.1. Einleitung	47
2.1.2.2.2. Synthese	47
2.1.2.2.3. NMR-Spektroskopie	49
2.1.2.2.4. IR- und Raman-Spektroskopie	51
2.1.2.2.5. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und theoretische Berechnungen	59
2.2. Azide der 17. Gruppe	89
2.2.1. Einleitung	89
2.2.2. Synthese	89
2.2.3. NMR-Spektroskopie	91
2.2.4. Raman-Spektroskopie	92

2.2.5.	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und theoretische Berechnungen	94
2.3.	Niedervalente Azide der 14. Gruppe	111
2.3.1.	Einleitung	111
2.3.2.	Synthese, NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie	111
2.3.3.	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und theoretische Berechnungen	113
3.	Zusammenfassung und Ausblick	121
3.1.	Amidinatoantimon- und -bismut-Komplexe.....	121
3.2.	Binäre Polyazid-Verbindungen der Gruppe 15.....	122
3.3.	Azide der 17. Gruppe	123
3.4.	Niedervalente Azide der 14. Gruppe	124
4.	Experimenteller Teil.....	127
4.1.	Arbeitstechniken.....	127
4.2.	Verwendete Chemikalien.....	128
4.3.	Analytik.....	130
4.3.1.	NMR-Spektroskopie.....	130
4.3.2.	IR- und Raman-Spektroskopie	130
4.3.3.	Elementaranalyse	130
4.3.4.	Schmelzpunktanalyse	130
4.3.5.	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	130
4.4.	Präparative Arbeiten	132
4.4.1.	Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{SbF}_2$ 5	132
4.4.2.	Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{SbF}_2$ 6	132
4.4.3.	Synthese von $\{[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{BiI}_2\}_2$ 8	133
4.4.4.	Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ 9	133
4.4.5.	Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ 10	133

4.4.6.	Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2$ 11	134
4.4.7.	Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2$ 12	134
4.4.8.	Synthese von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ 15	135
4.4.9.	Synthese von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ 16	135
4.4.10.	Synthese von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ 17	136
4.4.11.	Synthese von $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ 18	136
4.4.12.	Synthese von $\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ 19	137
4.4.13.	Synthese von $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ 20	137
4.4.14.	Synthese von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ 21	138
4.4.15.	Synthese von ClN_3 22	138
4.4.16.	Synthese von BrN_3 23	139
4.4.17.	Synthese von IN_3 24	139
4.4.18.	Synthese von $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ 25	139
5.	Literaturverzeichnis	141
6.	Abkürzungsverzeichnis	151
7.	Anhang	157
7.1.	Kristallstrukturdaten	157
7.2.	Theoretische Berechnungen	177
8.	Publikationsliste	179
9.	Konferenzbeiträge	181
10.	Presse-Veröffentlichungen	181
11.	Vorträge	181
12.	Stipendium	183
13.	Lebenslauf	185

14. Erklärung.....187

1. Einleitung

Das Azid-Ion besteht aus einer linearen Anordnung von drei Stickstoffatomen, die jeweils über Doppelbindungen verbunden sind (siehe Abb. 1.1). Liegt keine ionogene Azid-Verbindung vor, sondern ist eines der terminalen Stickstoffatome an ein Atom (z. B. Kohlenstoff, Hauptgruppenmetall) kovalent gebunden, ändert sich die Bindungssituation zwischen den Stickstoffatomen. Kovalent gebundene Azide (mit $R-N_{\alpha}-N_{\beta}-N_{\gamma}$) sind über zwei mesomere Grenzstrukturen stabilisiert. In der ersten Grenzstruktur ist das N_{α} -Atom über eine Einfachbindung mit dem N_{β} -Atom verbunden, während die N_{β} - und N_{γ} -Atome eine Dreifachbindung aufweisen. In der zweiten Grenzstruktur sind die Stickstoffatome wie im Azid-Ion über Doppelbindungen verknüpft. Damit beträgt die Bindungsordnung ca. 1.5 zwischen den N_{α} - und N_{β} -Atomen und ca. 2.5 für die $N_{\beta}-N_{\gamma}$ -Bindung.^[1,2]

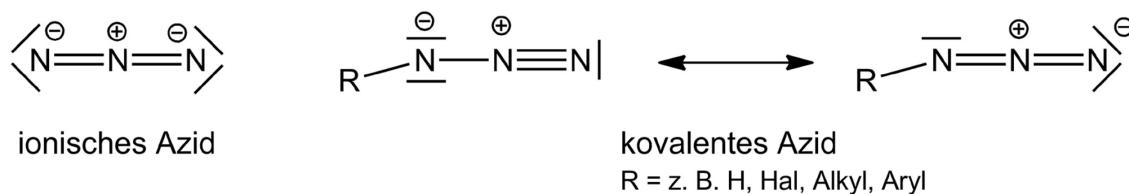


Abb. 1.1: Lewis-Formeln für ein ionisches Azid und ein kovalentes Azid.

Zusätzlich zum dem einfach über das N_{α} -Atom gebundenen kovalenten Azid, können bei mehrkernigen Übergangsmetall-Komplexen die Azid-Liganden entweder μ -1,1 (*end-on*) oder μ -1,3 (*end-to-end*) die Metalle verbrücken (siehe Abb. 1.2).

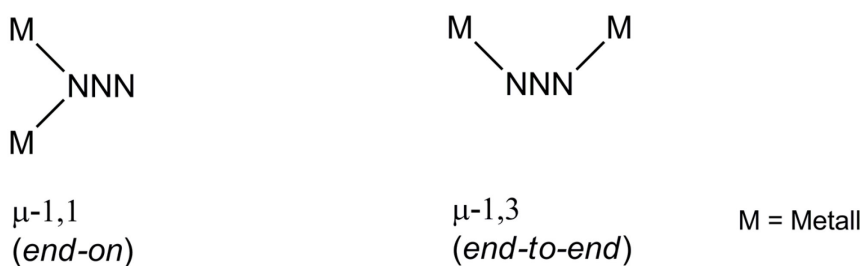


Abb. 1.2: Koordinationsmodi von verbrückenden Azid-Liganden.

Materialwissenschaftlich interessant sind die magnetischen Eigenschaften solcher Azido-Komplexe. Der μ -1,1-Modus führt zur ferromagnetischen Kopplung, während die μ -1,3-Verbrückungen antiferromagnetische Kopplung ergeben. In einigen Fällen werden kooperative magnetische Effekte beobachtet (molekulare Magnete).^[3]

Azide sind thermodynamisch instabil in Bezug auf den Zerfall in Distickstoffmoleküle mit Dreifachbindungen zwischen den Atomen. Die Triebkraft hierfür ist, dass die Bindungsenergie überproportional mit der Bindungsordnung zunimmt. Im Gegensatz dazu steht die Kohlenstoffchemie, in der z. B. drei C-C-Einfachbindungen energetisch güns-

tiger sind als eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung. (siehe Tab. 1.1). Generell sind aus diesem Grund Verbindungen, die polyatomare Stickstoffketten enthalten im Vergleich zu polymeren Kohlenstoffverbindungen thermodynamisch instabil. Azide sind jedoch kinetisch am Zerfall zu elementarem Stickstoff gehindert.

Tab. 1.1: Bindungslängen [pm] und molare Bindungsenergien [kJ mol^{-1}] bei 298 K.^[4]

Bindungslängen		Bindungsenergie	
C–C	154	C–C	345
C=C	133	C=C	615
C≡C	120	C≡C	811
N–N	148	N–N	159
N=N	120	N=N	419
N≡N	110	N≡N	945

Die Erforschung kovalenter organischer Azide begann vor über 150 Jahren durch die Arbeiten von *P. Grieb*. Er synthetisierte 1862 als erster Phenylazid.^[5] Die Synthese von Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3) wurde erstmalig 1890 von *T. Curtius* beschrieben,^[6] und ihre molekulare Struktur wurde in der Folgezeit durch NMR-,^[7,8] IR-,^[9–12] Raman-,^[13] Photoelektronen-^[14–16] und Mikrowellenspektroskopie^[17,18] sowie mittels Gasphasenelektronenbeugung^[19] untersucht. Erst kürzlich berichteten *Klapötke et al.* über die Festkörperstruktur von HN_3 .^[20] Mit vereinzelt Ausnahmen von z. B. den Ionen $[\text{Cr}(\text{N}_3)_2\text{en}_2]^+$,^[21] $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$,^[22] $[\text{Fe}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ^[23] und den Arbeiten von *Wiberg et al.* über die Gruppe 2, 13 und 14 Azid-Verbindungen,^[24] begann die Forschung über homo- und heteroleptische Azidometallat-Komplexe nicht vor Mitte der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts. Die ersten Pioniere auf diesem Gebiet waren *Beck et al.*,^[25] *Dori et al.*,^[26] *Dehnicke et al.*^[27,28] und *Thayer et al.*^[29]

Binäre Hauptgruppenelementazide werden bereits seit längerem untersucht, leider ist die Zahl der strukturell mittels Einkristall-Röntgenbeugung analysierten Verbindungen bis heute verhältnismäßig klein (siehe Tab. 1.2). Dies ist insofern bedauerlich, als dass in Aziden sehr häufig intermolekulare Wechselwirkungen auftreten, die sehr zum Verständnis der chemischen Bindung beitragen können. Die komplexe dreidimensionale Struktur unter Ausbildung verschiedener Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper von HN_3 ist hierfür ein Beispiel.^[20] Ähnliche Effekte sollten auch in Halogenaziden zu beobachten sein.

Tab. 1.2: Kenntnisstand über binäre Polyazid-Verbindungen der p-Blockelemente, die zu Beginn der Dissertation (10.2009) vollständig charakterisiert waren.

Hauptgruppe 3	Hauptgruppe 4	Hauptgruppe 5	Hauptgruppe 6	Hauptgruppe 7
B(N ₃) ₃ (qui) ^[30] (pyr)(B(N ₃) ₃) ₂ ^[30] tmpH ₂ [B(N ₃) ₄] ^[30] PPh ₄ [B(N ₃) ₄] ^[31]	C(N ₃) ₃ [SbCl ₆] ^[32]	-	-	-
Al(N ₃) ₃ (py) ₃ ^[33] [(thf) ₂ Na] [(thf) ₂ Al(N ₃) ₄] ^[34]	(PNP) ₂ [Si(N ₃) ₆] ^[35]	PNP[P(N ₃) ₆] ^[36]	-	-
Ga(N ₃) ₃ (NMe ₃) ^[37] Ga(N ₃) ₃ (NEt ₃) ^[37,38] Ga(N ₃) ₃ (py) ₃ ^[39] Na[Ga(N ₃) ₄] ^[34,38]	Ge(N ₃) ₄ (bipy) ^[40] [Na ₂ (thf) ₃ (Et ₂ O)] [Ge(N ₃) ₆] ^[40] (PNP) ₂ [Ge(N ₃) ₆] ^[40]	As(N ₃) ₃ ^[41] PPh ₄ [As(N ₃) ₆] ^[42] pyH[As(N ₃) ₆] ^[43]	(PPh ₄) ₂ [Se(N ₃) ₆] ^[44]	-
In(N ₃) ₃ (py) ₃ ^[45] [Na(py) ₂] [In(N ₃) ₄ (py) ₂] ^[34]	(PPh ₄) ₂ [Sn(N ₃) ₆] ^[46]	Sb(N ₃) ₃ ^[41] PPh ₄ [Sb(N ₃) ₆] ^[47]	Te(N ₃) ₃ [SbF ₆] ^[48] pyH[Te(N ₃) ₅] ^[49] (PPh ₄) ₂ [Te(N ₃) ₆] ^[50]	IN ₃ ^[51] (bipy)(IN ₃) ₂ ^[52] PPh ₄ [I(N ₃) ₂] ^[53]
TlN ₃ ^[54,55]	α-Pb(N ₃) ₂ ^[56-60] Pb(N ₃) ₂ (dmp) ^[61] Pb(N ₃) ₂ (dapdh) ^[62] Pb(N ₃) ₂ (phen) ₂ ^[63] (AsPh ₄) ₂ [Pb(N ₃) ₆] ^[64]	-	-	-

Die meisten Polyazide sind extrem stoßempfindlich, hochexplosiv und schwer zu handhaben sowie aufzureinigen. Die konventionelle Methode zur Herstellung der gewünschten Verbindungen gründet auf der Umsetzung der entsprechenden Chlorid-Verbindungen mit Natriumazid oder dem explosiven Silberazid (Salzeliminierung). Hier ist allerdings zu beobachten, dass der gewünschte Chlorid-Azid-Austausch nicht immer vollständig verläuft.^[65] Eine alternative Synthesestrategie basiert auf der Reaktion von

analogen Fluorid-Verbindungen mit Trimethylsilylazid, das hierbei sowohl als Reagenz als auch als Lösungsmittel eingesetzt wird. Die Triebkraft dieser Reaktionen liegt in der Bildung der thermodynamisch bevorzugten Si-F-Bindung. Ein weiterer entscheidender Vorteil ist die erleichterte Aufarbeitung, denn Trimethylsilylfluorid und überschüssiges Trimethylsilylazid sind leicht flüchtige Verbindungen, die unter vermindertem Druck vergleichsweise einfach entfernt werden können.

Um die explosiven binären Polyazide zu stabilisieren, gibt es prinzipiell zwei geeignete Methoden. Durch Reaktion mit salzartigen Aziden bilden sich Azidometallat-Anionen. Die resultierenden Salze werden durch die Gitterenthalpie stabilisiert. Zusätzlich haben großvolumige Kationen eine Art „Verdünnungseffekt“ zwischen den stickstoffreichen Anionen zur Folge, wodurch die Aktivierungsenergie für die Zersetzung erhöht wird.^[66] Ein alternativer Ansatz ist, die Verbindungen durch die Koordination zusätzlicher Basen koordinativ abzusättigen und somit mögliche Zerfallswege zu inhibieren. Beide Prinzipien haben darüber hinaus einen weiteren stabilisierenden Effekt auf die Azid-Gruppen. Die zusätzliche Elektronendichte am Metall durch einen weiteren Azid-Liganden bzw. durch eine koordinierende Base vergrößert die ionogenen Anteile der restlichen Metall-Stickstoff-Bindungen und die N_γ-Atome erhalten höhere negative Partialladungen. Durch die Schwächung der M-N-Bindungen und den Anstieg der ionischen Anteile in den Azid-Gruppen, bekommen die N-N-Einfachbindungen und die N≡N-Dreifachbindungen in den kovalenten Aziden mehr Doppelbindungscharakter. Hierdurch wird die Abspaltung von elementaren Distickstoffmolekülen erschwert, denn der Dreifachbindungsanteil in kovalenten Aziden, der vorgebildete N₂-Moleküle enthält, wurde verkleinert.^[47]

Die Einsatzgebiete von Azidometallaten sind vielseitig: Übergangsmetallazide spielen als Ausgangsverbindungen für die entsprechenden Metallnitride eine entscheidende Rolle.^[67] In pflanzlichen Katalyse-Zyklen wie z. B. in der Nitrit-Reduktase, bei der Nitrit in Ammoniak umgewandelt wird, sind Nitride wichtige Zwischenstufen.^[68] Weiterhin bietet die thermische Zersetzung von Azidometallaten den Zugang zu den jeweiligen Nitrid-Filmen (z. B. GaN,^[69] TiN^[70]) und Nitrid-Nanokristallen (z. B. GaN,^[71] Si₃N₄^[72]) die technische Anwendung in der Halbleiter-, Opto- und Mikroelektronik finden oder als Schutzbeschichtung von z. B. Werkzeugen dienen.

Da jede Azid-Gruppe etwa 70 kcal mol⁻¹ zum Energiegehalt einer Verbindung hinzufügt,^[50] eignen sich Polyazid-Verbindungen auch als HEDMs (high-energy-density material).^[73] Dadurch können Initialsprengstoffe wie α-Bleiazid, das nach der Explosion giftiges Blei in die Umwelt freigibt, durch ungiftige Silizium- bzw. Bismutazide oder alternative Hauptgruppenelementpolyazide ersetzt werden.^[74]

1.1. Zielsetzung der Arbeit

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung kovalenter binärer Azide der p-Blockelemente. Hierbei stand neben der Etablierung neuer Synthesewege insbesondere die vollständige Charakterisierung der Verbindungen im Vordergrund. Zudem sollten Organoelementazide sowie die entsprechenden binären Elementazide bezüglich der Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen analysiert werden. Die zu untersuchenden Azide stellen ausnahmslos explosive Verbindungen dar, die mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie (Infrarot- und Ramanspektroskopie) und der multinukleare Kernresonanz-Spektroskopie (^1H , ^{13}C , ^{14}N -, ^{19}F , ^{31}P -NMR) charakterisiert werden sollten. Zudem war ihre Strukturaufklärung mittels der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von besonderer Bedeutung. Weitere Informationen über Struktur und Bindungssituation sollten in Kooperation mit Prof. Dr. Georg Jansen durch quantenchemische Berechnungen gewonnen werden. Vorwiegend die Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenbeugung und damit die Betrachtung der intermolekularen Wechselwirkungen gestützt durch die theoretischen Untersuchungen waren von sehr großem Interesse. Zudem sollten durch die Strukturoptimierung und die nachfolgende Schwingungsfrequenzanalyse einerseits Minimumstrukturen gefunden sowie andererseits Infrarot- und Ramanfrequenzen berechnet werden. Durch die Bestimmung der theoretischen Schwingungsfrequenzen sollte eine genaue Zuordnung der experimentellen Schwingungsbanden erfolgen. Zusätzlich ermöglicht die Schwingungsfrequenzanalyse eine exakte Beschreibung der Schwingungsmodi, die bei komplexen Schwingungen bzw. Überlagerung mit anderen Schwingungen von enormem Vorteil ist.

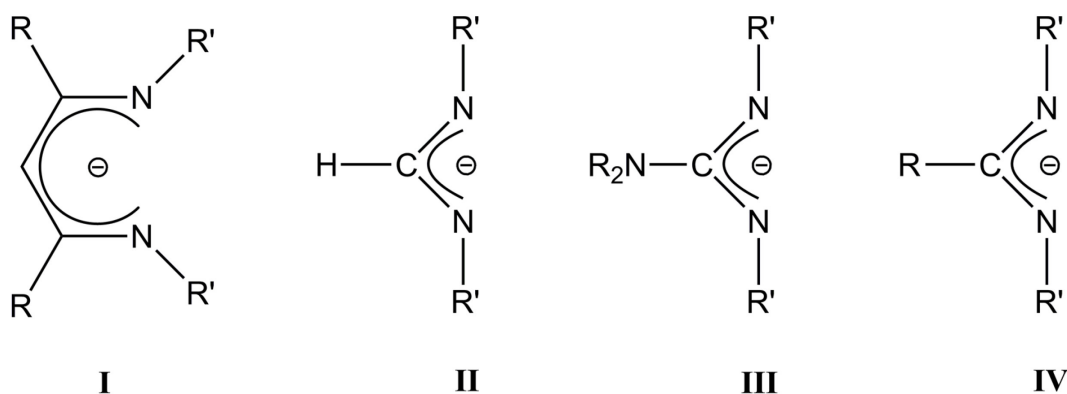
2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Azide der 15. Gruppe

2.1.1. Amidinatoantimon- und Amidinatobismut-Komplexe

2.1.1.1. Einleitung

N,N'-chelatisierende organische Liganden, z. B. β -Diketiminat- **I**,^[75] Formamidinat- **II**,^[76] Guanidinat- **III**^[76,77] und Amidinat-Liganden **IV**^[76,78,79] (siehe Abb. 2.1) werden schon seit vielen Jahren zur Synthese metallorganischer Komplexe von s-, p-, d- und f-Blockmetallen verwendet. In den vergangenen Jahrzehnten wurde die Chemie von Hauptgruppen-, Nebengruppen- wie auch Lanthanoidamidinat-Komplexen intensiv erforscht^[78–80] und Parallelen zu den Carboxylat- (RCO_2^-) und Triazenat-Liganden ($\text{N}(\text{NR})_2^-$) festgestellt.^[81]



R = Alkyl, Aryl
R' = Alkyl, Aryl, Trimethylsilyl

Abb. 2.1: Allgemeine Strukturen von β -Diketiminat- **I**, Formamidinat- **II**, Guanidinat- **III** und Amidinat-Liganden **IV**.^[82,83]

Ihre vergleichsweise einfache Synthese sowie die leichte Einstellung ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften lassen diese Verbindungen für vielfältige Anwendungen interessant erscheinen. Neben eher akademischen Fragestellungen wie beispielsweise der Stabilisierung von Verbindungen in niedrigen Oxidationsstufen^[84] wurden zudem intensiv technische Anwendungen in den Materialwissenschaften (Stichwort: CVD-Verfahren, Materialfilme)^[80] oder in der Katalyse^[85] verfolgt. Für die letztgenannten Forschungsbereiche ist die Kontrolle der sterischen und elektronischen Eigenschaften der Komplexe essentiell.^[86]

Durch Variation des Substitutionsmusters an den Amidinat-Liganden lassen sich die sterischen und elektronischen Eigenschaften maßschneidern. Beispielsweise wird durch

2. Ergebnisse und Diskussion

sterisch anspruchsvolle Reste (R, R') am „Amidinat-Rückgrat“ der NCN-Bindungs-
winkel verkleinert (siehe Abb. 2.2) oder durch elektronenziehende bzw. -schiebende
Substituenten die Komplexstabilität gezielt eingestellt.^[87,88]

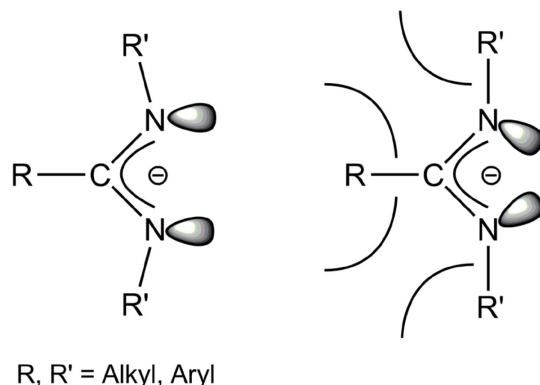
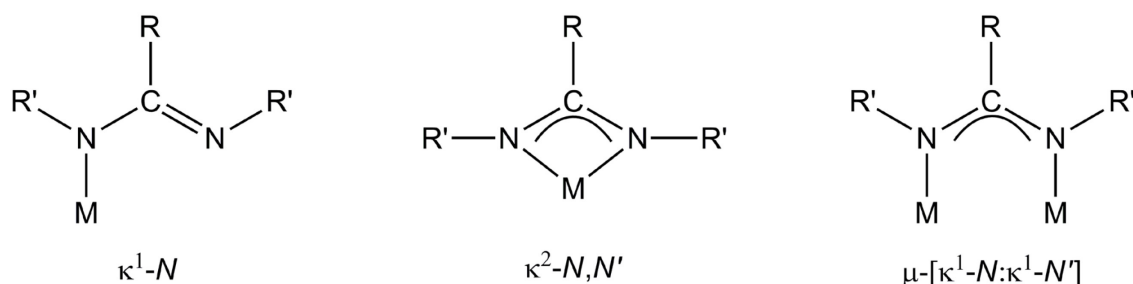


Abb. 2.2: Einfluss unterschiedlich großer Reste auf den NCN-Bindungswinkel des Amidinat-Liganden.^[88]

Ein zusätzlicher Vorteil der Amidinat-Liganden liegt in ihrem vielfältigen Bindungsverhalten. Sie können am Metallzentrum als einzähniger (κ^1-N) Zwei-Elektronendonator-Ligand, als zweizähniger chelatisierender (κ^2-N,N') Vier-Elektronendonator-Ligand oder als verbrückender einzähniger ($\mu-[\kappa^1-N:\kappa^1-N']$) Vier-Elektronendonator-Ligand unter Bildung von σ -Metall-Stickstoff-Bindungen binden (siehe Abb. 2.3).^[80]



R, R' = Alkyl, Aryl
M = Metall z. B. Li, Mg, Al

Abb. 2.3: Generelle Bindungsmodi der Amidinat-Liganden.^[80,82]

In meiner Diplomarbeit habe ich verschiedene Amidinat-Komplexe von Antimon und Bismut vom Typ $LECl_2$ (E = Sb, Bi; L = $RC(NR')_2$ mit R = *n*Bu, *t*Bu; R' = *i*Pr, Cy, Dipp) in hoher Ausbeute synthetisiert und vollständig charakterisiert.^[89] Bis dahin waren nur wenige Komplexe vom Typ LEX_2 (L = *N,N'*-chelatisierender Ligand) mit den zwei schwersten Elementen der Gruppe 15 bekannt.^[90,91] Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass unter den typischen Metathese-Reaktionsbedingungen die Komplexe die Tendenz haben, zu dem betreffenden elementaren Metall zu zerfallen.

Die Komplexe $LECl_2$ erschienen als gute Ausgangsverbindungen für die Synthese der entsprechenden Hydrido-, Fluorido- und Azido-Komplexe $LE(H/F/N_3)_2$. Zudem sollten durch Reduktion die jeweiligen Distibene bzw. Dibismuthene $LE=EL$ zugänglich sein,

wie ein entsprechender verbrückter Guanidinatodiarsen-Komplex, der aus dem Dichloridoguanidinatoarsen-Komplex und KC_8 ^[92] hergestellt wurde, vermuten ließ.^[91]

2.1.1.2. Reaktivitätsstudien von LECl_2

Die Reaktionen von LECl_2 mit verschiedenen Fluoridtransfer-Reagenzien wie, NaF , AgF und Me_3SnF ^[93] in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln führt nicht zu den gewünschten Difluorido-Komplexen (siehe Abb. 2.4).

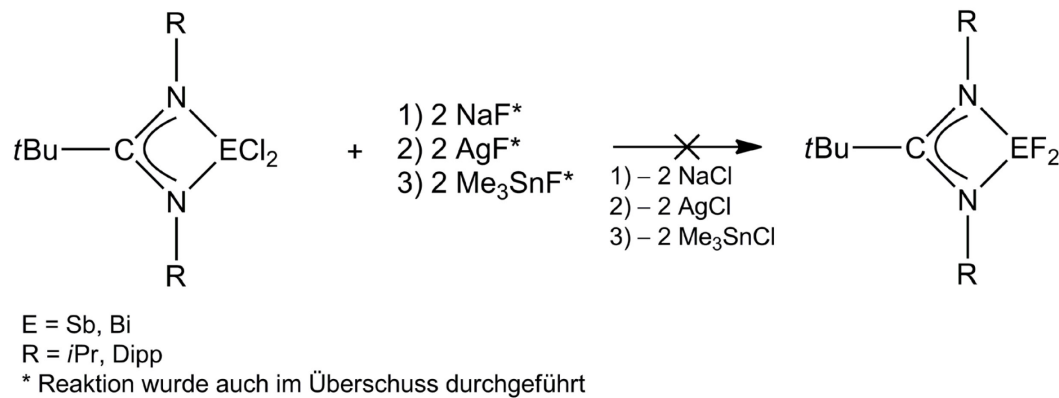


Abb. 2.4: Reaktionsversuch zum Chlorid-Fluorid-Austausch.

Diese Problematik wurde auch schon früher in der Literatur beschrieben.^[94] Aus den Reaktionslösungen der LBiCl_2 -Komplexe mit Me_3SnF ^[93] bzw. AgF konnten einige wenige farblose Kristalle (Ausbeute <3 %) von $[\text{tBuC}(\text{NiPr})_2]\text{SnMe}_2\text{Cl}$ **1** (siehe Abb. 2.5) bzw. $\{[\text{HC}(\text{NDipp})_2]\text{Ag}\}_2$ **2** (siehe Abb. 2.6) nach Lagerung bei 0 °C (**1**) bzw. bei -30 °C (**2**) erhalten werden.

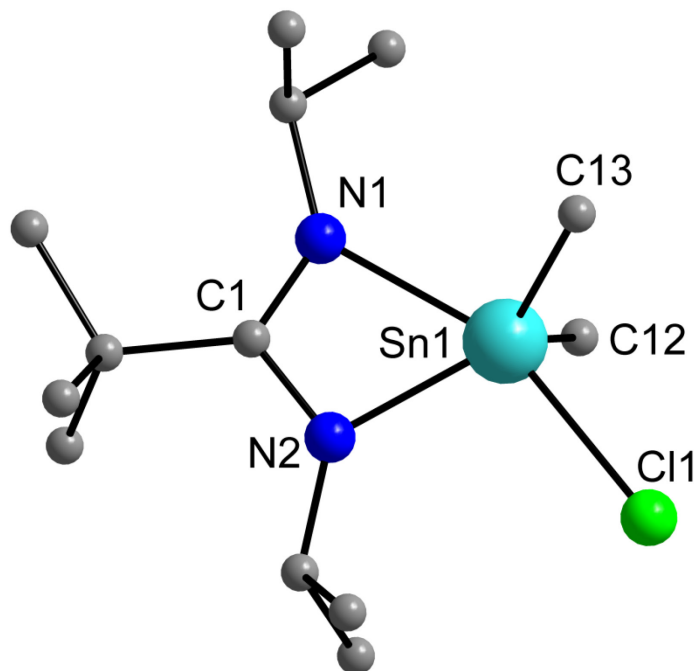


Abb. 2.5: Molekülstruktur von $[\text{tBuC}(\text{NiPr})_2]\text{SnMe}_2\text{Cl}$ **1**. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Das Zinnatom in **1** wird von zwei Methyl-Gruppen, einem Chloratom und dem κ^2 -*N,N'*-chelatisierenden Amidinat-Liganden fünffach koordiniert. Die Bildung von **1** zeigt, dass der gewünschte Fluorid-Chlorid-Austausch zum Teil stattgefunden hat, es jedoch zudem auch partiell zum Transfer der Amidinat-Gruppe auf das Zinnatom kam.

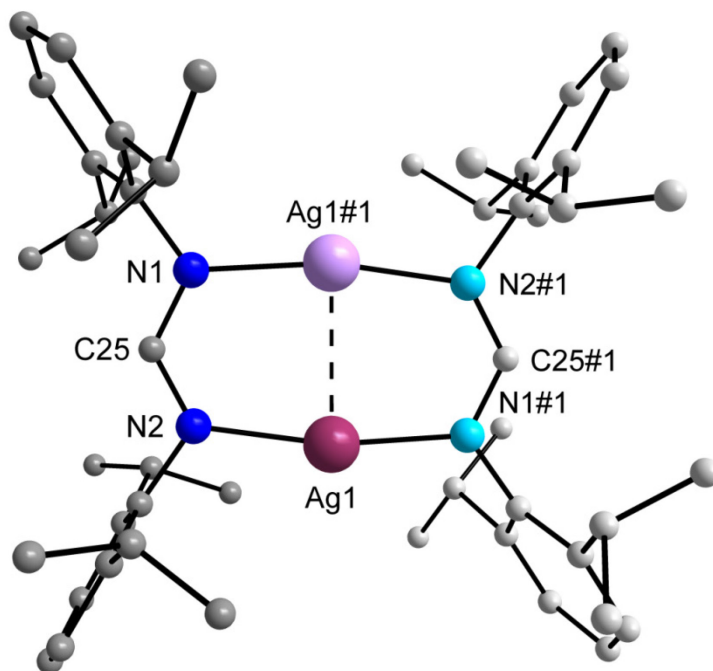


Abb. 2.6: Molekülstruktur von $\{[HC(NDipp)_2]Ag\}_2$ **2**. Wasserstoffatome und $CHCl_3$ wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieäquivalente Atome sind in blassen Farben dargestellt (#1: $-x+1, -y+1, -z+1$). Der Kontakt ist in einer gestrichelten Linie eingezeichnet.

Während in $LiBiCl_2$ das Bismutatatom chelatisierend (κ^2 -*N,N'*) koordiniert war, sind die Silberatome in **2** von zwei jeweils verbrückenden (μ - $[\kappa^1$ -*N*: κ^1 -*N'*]) Formamidinat-Liganden umgeben. Unerwarteterweise wurde die *t*Bu-Gruppe vom „Amidinat-Rückgrat“ in **2** durch ein Wasserstoffatom substituiert. Auf eine weitere Diskussion der beiden Strukturen wird hier verzichtet, da sie keine strukturellen Besonderheiten aufweisen und die Bindungslängen und -winkel gut mit denen von vergleichbaren Systemen wie $[(iPrHN)C(NiPr)_2]SnCl_3$ ^[95] und den Diarylformamidinatodisilber-Komplexen^[96] übereinstimmen.

Die Reduktions-Reaktionen von $LECl_2$ mit unterschiedlichen reduzierenden Reagenzien, wie Na, K, KC_8 ,^[92] Na-Naphthalid^[97,98] und Mg, sowie die Reaktionen mit Hydridtransfer-Reagenzien, wie NaH, KH, $LiBHET_3$ und $LiAlH_4$ in verschiedenen organischen Lösungsmitteln führten jeweils nur zu schwarzen, unlöslichen Feststoffen, die nicht weiter charakterisiert werden konnten (siehe Abb. 2.7).

Auch hier konnten aus zwei Reaktionslösungen nach Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wenige Kristalle in sehr geringer Ausbeute ($<2\%$) erhalten werden. Der Komplex $\{[tBuC(NDipp)_2]AlH_2\}_2$ **3** (siehe Abb. 2.8) entstand aus der Reaktion vom

entsprechenden Dichloridostiban-Komplex mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether. Die Reaktion zwischen elementarem Kalium und $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{SbCl}_2$ lieferte $\{[\text{HC}(\text{NDipp})_2]\text{H}\} \{[\text{HC}(\text{NDipp})_2]\text{K}(\text{thf})_3\}$ **4** (siehe Abb. 2.9).

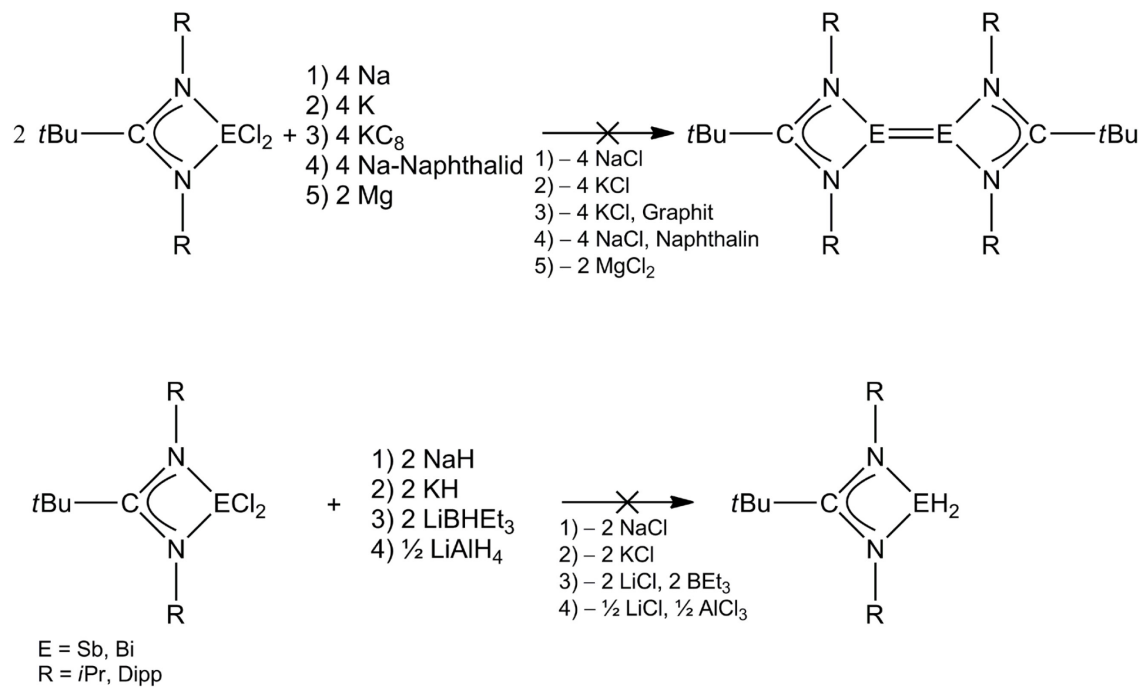


Abb. 2.7: Reaktionsversuch zur Reduktion und zum Chlorid-Hydrid-Austausch.

Verbindung **3** zeigt eine über hydridische Wasserstoffatome verbrückte dimere Struktur im Festkörper, bei der das Aluminiumatom fünffach koordiniert vorliegt.

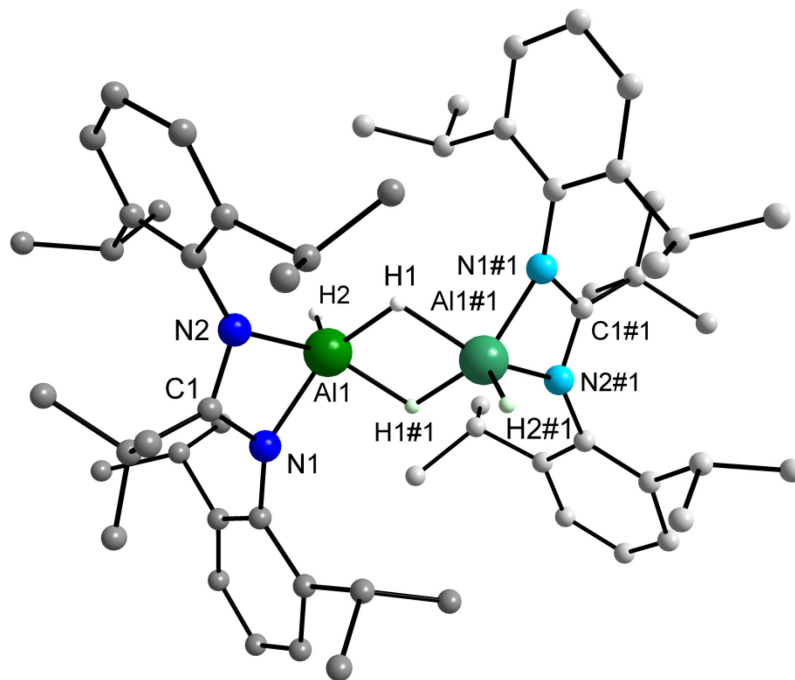


Abb. 2.8: Molekülstruktur von $\{[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{AlH}_2\}_2$ **3**. Wasserstoffatome, außer den hydridischen an den Aluminiumatomen, wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieäquivalente Atome sind in blassen Farben dargestellt (#1: $-x, -y, -z+2$).

Auch in **4** wurde die *t*Bu-Gruppe im Amidinat-Liganden durch ein Wasserstoffatom substituiert. Das Kaliumatom in **4** wird κ^1 von einem Stickstoffatom sowie η^6 vom gegenüberliegenden Phenyl-Ring der Dipp-Gruppe des Formamidinat-Liganden und zusätzlich von drei weiteren THF-Molekülen koordiniert. Der Kalium-Komplex wird im Festkörper als Co-Kristallisat mit einem Molekül Formamidin erhalten.

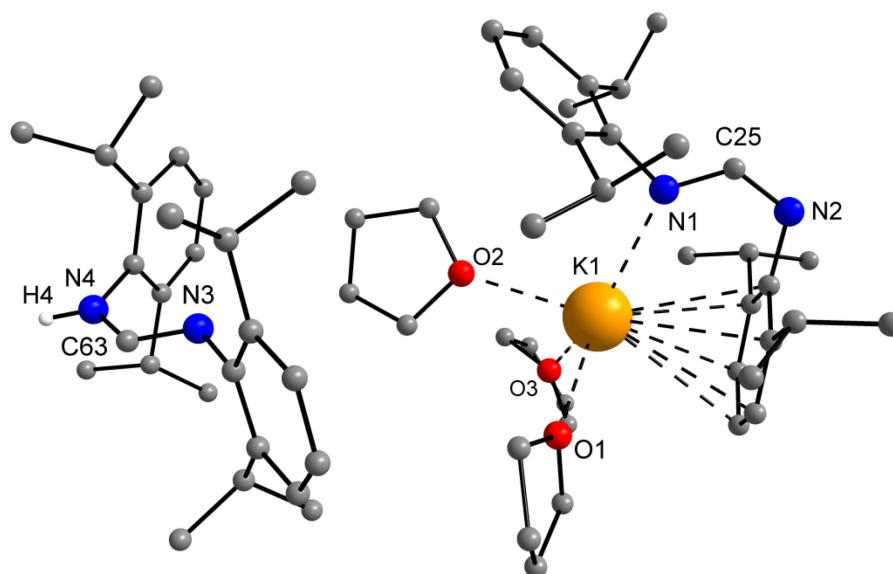


Abb. 2.9: Molekülstruktur von $\{[HC(NDipp)_2]H\} \{[HC(NDipp)_2]K(thf)_3\}$ **4**. Wasserstoffatome, außer das am Stickstoffatom vom Formamidin, wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Die Kontakte sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Auf eine weitere Diskussion der Strukturen wird hier verzichtet, da beide Verbindungen (**3**,^[99] **4**^[100]) bereits bekannt sind und die Bindungslängen und -winkel gut mit diesen übereinstimmen. Die vier Kristallstrukturen zeigen, dass die Metalle Antimon und Bismut nicht rigide am Amidinat-Liganden gebunden sind und Transmetallierungs-Reaktionen zulassen. Möglicherweise ist der „Bisswinkel“ vom Amidinat-Liganden zu klein für diese voluminösen Metalle und ein alternativer Ligand wie z. B. der β -Diketiminat-Ligand wäre besser geeignet.

2.1.1.3. LEF₂

Die Komplexe $[tBuC(NiPr)_2]SbF_2$ **5** und $[tBuC(NDipp)_2]SbF_2$ **6** konnten in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Salzmetathese-Reaktionen der entsprechenden Lithiumamidinat-Komplexe^[81] mit Antimontrifluorid bei tiefer Temperatur ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) in Diethylether synthetisiert werden (siehe Abb. 2.10).^[101] Eine analoge Reaktionsführung mit Bismuttrifluorid unter Bildung der gewünschten Difluorid-Verbindungen verlief dagegen erfolglos. Die Reaktionen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln führten jeweils nur zu schwarzen, unlöslichen Feststoffen, die nicht weiter charakterisiert werden konnten.

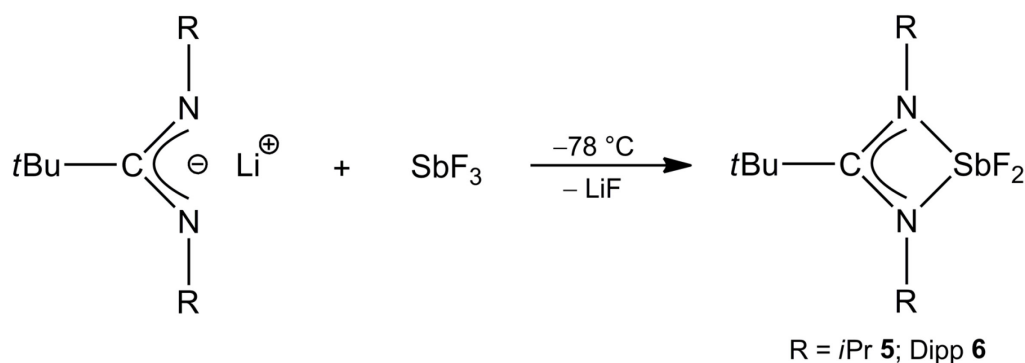


Abb. 2.10: Synthese der Difluoridostiban-Komplexe **5** und **6**.

Es sind wenige Organofluoridoantimon(III)-Komplexe in der Literatur beschrieben, wobei es sich überwiegend um die Monofluorid-Spezies handelt.^[102] Nur drei Antimon(III)-difluorid-Verbindungen ([2,6-(YCH₂)₂C₆H₃]SbF₂ mit Y = MeO, *t*BuO, Me₂N) mit dem tridentaten Pincer-Liganden sind strukturell charakterisiert.^[103]

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **5** und **6** zeigen die erwarteten Resonanzen der jeweiligen organischen Reste der Amidinat-Liganden, welche im selben Bereich wie die entsprechenden Dichloridostiban-Komplexe anzutreffen sind.^[89] Die Resonanzen bei $\delta = -107.9$ (**5**) und -115.3 ppm (**6**) in den ¹⁹F-NMR-Spektren weisen eine leichte Tiefelfverschiebung zu anderen Organoantimonfluorid-Verbindungen ([2,6-(YCH₂)₂C₆H₃]SbF₂ mit Y = MeO, *t*BuO, Me₂N: $-148.1 - -156.3$;^[103] [(2-Et₂N-C₆F₄)(2-C₅H₄N)N]SbF(NEt₂): -160.0 ;^[104] [(2-Et₂N-C₆F₄)(2-C₅H₄N)N]SbF[N(C₆F₅)(2-C₅H₄N)]: -154.7 ^[104] ppm) auf. In den IR-Spektren von **5** und **6** lassen sich zwei starke Sb-F-Valenzschwingungen bei 559 cm^{-1} (**5**) und 588 cm^{-1} (**6**) für $\nu(\text{Sb-F}_{\text{äq}})$ und bei 482 cm^{-1} (**5**) und 516 cm^{-1} (**6**) für $\nu(\text{Sb-F}_{\text{ax}})$ zuordnen, wie ein Vergleich mit [SbF₂(NPEt₃)]₂ ($533, 480\text{ cm}^{-1}$)^[105] und SbF₂[OC(OMe)(C₅H₄N)₂] ($515, 480\text{ cm}^{-1}$)^[106] zeigt.

Einkristalle von **5** (siehe Abb. 2.11) und **6** (siehe Abb. 2.12) wurden aus CHCl₃-Lösungen nach 48-stündiger Lagerung bei -30 °C erhalten. Zusätzlich wurde noch [tBuC(NDipp)₂]SbF- μ -F-Li[(NDipp)₂C*t*Bu] **7** (siehe Abb. 2.13) als Nebenprodukt in sehr geringer Ausbeute erhalten. Verbindung **7** kristallisierte direkt aus der Reaktionslösung aus. **5** und **6** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, während **7** im Festkörper in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ vorliegt. Die asymmetrischen Einheiten von **5** und **6** enthalten zusätzlich jeweils ein Chloroform-Molekül, dagegen kristallisiert **7** als lösungsmittelfreier Komplex. **5** und **6** treten im Festkörper als Monomere auf, im Gegensatz zu dem schwach gebundenem, fluorverbrückten Dimer {[2,6-(MeOCH₂)₂C₆H₃]SbF₂]₂.^[103] In **7** wird das [tBuC(NDipp)₂]SbF₂-Molekülfragment über das F1-Atom an das benachbarte Lithiumatom der Li[tBuC(NDipp)₂]-Molekülkomponente koordiniert.

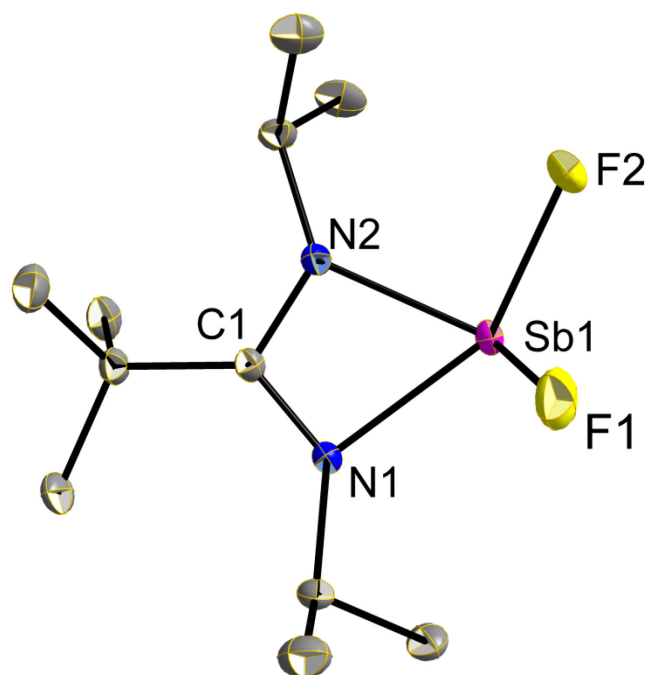


Abb. 2.11: Molekülstruktur von $[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{SbF}_2$ **5**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und CHCl_3 wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

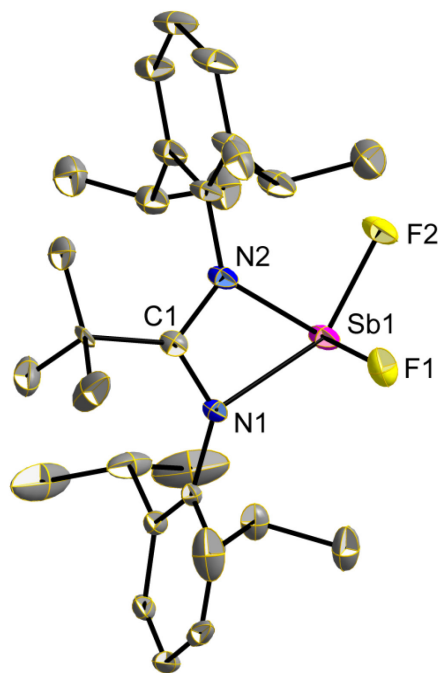


Abb. 2.12: Molekülstruktur von $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{SbF}_2$ **6**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und CHCl_3 wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

In **5** – **7** wird das Antimonatom jeweils von einem $\kappa^2\text{-}N,N'$ -chelatisierenden Vier-Elektronendonor-Amidinat-Liganden über die Stickstoffatome zweifach koordiniert. Diese zwei Stickstoffatome und das Kohlenstoffatom im „Rückgrat“ des Amidinat-Liganden können als sp^2 -hybridisiert beschrieben werden, wie die jeweilige Summe der Bindungswinkel (**5**: $\Sigma\alpha(\text{N1})$ 360.0, $\Sigma\alpha(\text{N2})$ 358.2, $\Sigma\alpha(\text{C1})$ 360.0; **6**: $\Sigma\alpha(\text{N1})$ 357.4, $\Sigma\alpha(\text{N2})$ 359.0, $\Sigma\alpha(\text{C1})$ 360.0; **7**: $\Sigma\alpha(\text{N1})$ 359.8, $\Sigma\alpha(\text{N2})$ 359.7, $\Sigma\alpha(\text{C1})$ 359.7°) von

etwa 360° nahelegt. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen des Amidinat-Liganden liegen zwischen den typischen Werten einer C–N-Einfachbindung ($\sim 1.47 \text{ \AA}$)^[4] und einer C=N-Doppelbindung ($\sim 1.22 \text{ \AA}$).^[4] Die Delokalisierung der π -Elektronen im Amidinat-Liganden ist jedoch gestört, wie die unterschiedlich langen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen zeigen (**5**: C1–N1 1.316(2), C1–N2 1.360(2); **6**: C1–N1 1.311(4), C1–N2 1.359(4); **7**: C1–N1 1.356(5), C1–N2 1.315(5) Å) (siehe Tab. 2.1).

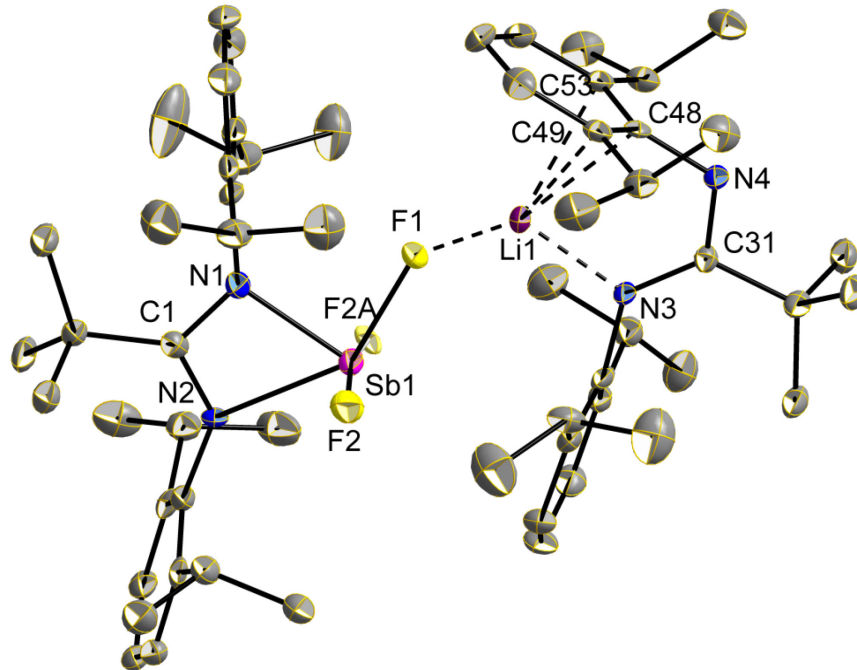


Abb. 2.13: Molekülstruktur von $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{SbF}-\mu\text{-F-Li}[(\text{NDipp})_2\text{C}t\text{Bu}]$ **7**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Das F2-Atom ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Die schwächere Komponente F2A ist in blassen Farben dargestellt. Die Kontakte sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Die Koordinationsgeometrie um das zentrale Antimonatom in **5** – **7** kann als verzerrt trigonale Bipyramide mit einem stereochemisch aktiven, freien Elektronenpaar in der äquatorialen Position beschrieben werden. Die gleiche Geometrie wurde auch in den entsprechenden LSbCl_2 -Komplexen^[89] beobachtet. Ein Stickstoffatom und ein Fluoratom besetzten jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen um das Antimonatom. Durch diese Anordnung entstehen die längeren axialen Sb-N_{ax} - und Sb-F_{ax} -Bindungen (**5**: Sb1–N1 2.219(2), Sb1–F2 1.986(1); **6**: Sb1–N1 2.300(2), Sb1–F2 1.960(2); **7**: Sb1–N2 2.258(3), Sb1–F1 2.027(2) Å) sowie die kürzeren äquatorialen $\text{Sb-N}_{\text{äq}}$ - und $\text{Sb-F}_{\text{äq}}$ -Bindungen (**5**: Sb1–N2 2.088(2), Sb1–F1 1.922(1); **6**: Sb1–N2 2.100(3), Sb1–F1 1.897(2); **7**: Sb1–N1 2.093(3), Sb1–F2 1.860(3) Å). Auffällig sind die beiden kurzen Antimon-Fluor-Bindungen (**6**: Sb1–F1 1.897(2); **7**: Sb1–F2 1.860(3) Å), die signifikant kürzer sind als andere Sb–F-Bindungen in Organoantimon(III)-difluorid-Verbindungen ($[\text{2,6-(YCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]\text{SbF}_2$ mit $\text{Y} = \text{MeO}, t\text{BuO}, \text{Me}_2\text{N}$: 1.948 – 1.984;^[103] $[\text{SbF}_2(\text{NPEt}_3)]_2$: 1.925, 2.028;^[105] $\text{SbF}_2[\text{OC}(\text{OMe})(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2]$: 1.967^[106] Å). Aufgrund

2. Ergebnisse und Diskussion

des freien Elektronenpaares in der äquatorialen Position, das einen vergleichsweise großen sterischen Anspruch aufweist, weicht die $N_{ax}\text{-Sb-F}_{ax}$ -Achse (**5**: $N1\text{-Sb1-F2}$ $141.1(1)$; **6**: $N1\text{-Sb1-F2}$ $142.5(1)$; **7**: $N2\text{-Sb1-F1}$ $142.7(2)^\circ$) signifikant von der Linearität (180°) ab.

Tab. 2.1: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] der Verbindungen **5** – **7**.

	5	6	7
$d(\text{Sb1-N1})$	2.219(2)	2.300(2)	2.093(3)
$d(\text{Sb1-N2})$	2.088(2)	2.100(3)	2.258(3)
$d(\text{Sb1-F1})$	1.922(1)	1.897(2)	2.027(2)
$d(\text{Sb1-F2})$	1.986(1)	1.960(2)	1.860(3)
$d(\text{C1-N1})$	1.316(2)	1.311(4)	1.356(5)
$d(\text{C1-N2})$	1.360(2)	1.359(4)	1.315(5)
$\sphericalangle(\text{N1-Sb1-N2})$	60.1(1)	58.8(1)	59.4(2)
$\sphericalangle(\text{N1-Sb1-F2})$	141.1(1)	142.5(1)	92.9(2)
$\sphericalangle(\text{N2-Sb1-F1})$	105.3(1)	98.6(1)	142.7(2)
$\sphericalangle(\text{N1-C1-N2})$	107.5(2)	108.5(2)	107.8(4)

Das Lithiumatom in **7** wird außer über das verbrückende F1-Atom noch κ^1 von einem Stickstoffatom und zudem η^3 vom Phenyl-Ring der Dipp-Gruppe des Amidinat-Liganden koordiniert. Für das harte Lithiumatom ist dieser Koordinationsmodus eher ungewöhnlich, denn nach dem HSAB-Prinzip würde eine Koordination über die beiden harten Stickstoffatome mit hoher negativer Ladungsdichte erwarten werden. Die Erhöhung der Koordinationszahl über das π -System von aromatischen Resten ist dagegen typisch für weiche Hauptgruppenmetalle wie Natrium,^[107] Kalium^[108] und Thallium.^[109] Diese Tendenz ist auch im Komplex $\{[\text{HC}(\text{NDipp})_2]\text{H}\} \{[\text{HC}(\text{NDipp})_2]\text{K}(\text{thf})_3\}$ **4** zu beobachten. Das Kaliumatom in **4** wird κ^1 von einem Stickstoffatom sowie η^6 vom Phenyl-Ring der Dipp-Gruppe des Formamidinat-Liganden und zusätzlich noch von drei weiteren THF-Molekülen koordiniert. Lithiumatome sind in Formamidinat-, Amidinat-, Guanidin- wie auch β -Diketiminat-Komplexen in der Regel N,N' -chelatisierend gebunden. Es gibt nur zwei Ausnahmen: In $[\text{Cy}_2\text{NC}(\text{NDipp})_2]\text{Li}(\text{thf})$ ^[110] weist das Lithiumatom ebenfalls eine η^3 -Koordination zum Phenyl-Ring der Dipp-Gruppe und in $[(4,6\text{-}t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O})\text{C}(\text{NDipp})_2]_2\text{Y}(\text{thf})\text{Li}(\text{thf})$ ^[111] eine η^4 -Koordination zum Phenyl-Ring der Dipp-Gruppe auf. Die Delokalisierung der π -Elektronen im „Rückgrat“ des Amidinat-Liganden am Lithiumzentrum in **7** ist nur leicht gestört. Das zeigen die geringen Un-

terschiede in den Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen (C31–N3 1.342(5), C31–N4 1.319(5) Å) und der „Bisswinkel“ (N3–C31–N4 120.7(4)°). Diese Resultate spiegeln gut die reduzierte Ringspannung durch die η^3 -Koordination zum Phenyl-Ring der Dipp-Gruppe wider.

2.1.1.4. LE(N₃)₂

Die Antimondifluoride **5** und **6** wurden durch die Reaktion mit TmsN₃ zu den entsprechenden LSb(N₃)₂-Komplexen **9** und **10** umgesetzt (siehe Abb. 2.14).^[101] Die Bildung von TmsF ist durch die starke Silizium-Fluor-Bindung thermodynamisch bevorzugt. Zudem kann TmsF wie überschüssiges TmsN₃ unter vermindertem Druck entfernt werden, so dass ein aufwendiges Filtrieren wie es bei Salzeliminierungs-Reaktionen mit NaF oder AgF typischerweise erforderlich ist, vermieden wird. Es konnte eine hohe Ausbeute für die Komplexe von 93 % für **9** und von 94 % für **10** erreicht werden. Die analogen Diazidobismutan-Komplexe konnten dagegen nicht durch eine kongruente Reaktionsführung erhalten werden, da weder die Reaktion zwischen LiI und BiF₃ noch die Umsetzungen zwischen Fluoridtransfer-Reagenzien und LBiCl₂ zu den gewünschten LBiF₂-Komplexen führten. Deshalb wurde der Halogenid-Azid-Austausch zwischen LBiCl₂ bzw. LBiI₂ und AgN₃ durchgeführt (siehe Abb. 2.14).^[112] Hierdurch konnten die Verbindungen **11** und **12** in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert werden (>90 %). {[tBuC(NiPr)₂]BiI₂}₂ **8** wurde aus dem entsprechenden Lithium-Amidinat-Komplex^[81] und Bismuttriiodid in 74 %iger Ausbeute analog zu den jeweiligen LECl₂-Komplexen hergestellt.^[89]

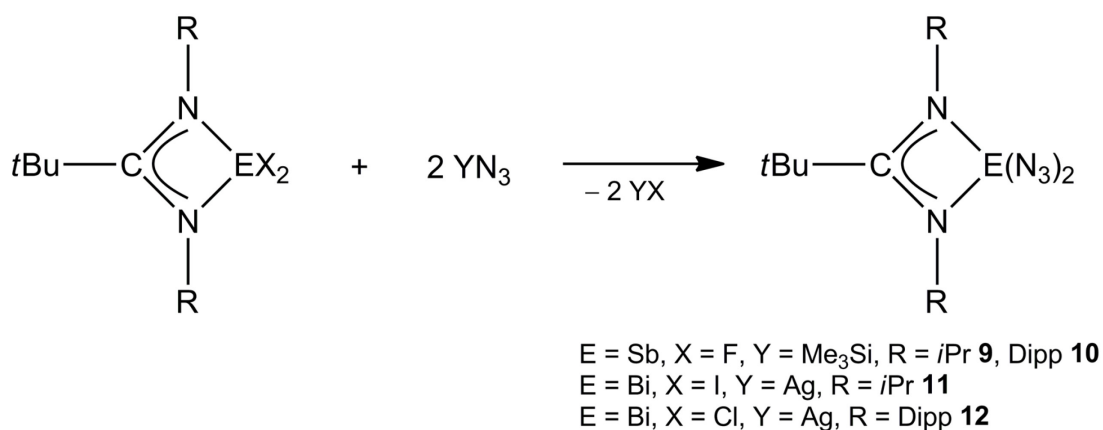


Abb. 2.14: Synthese der Diazidostiban- und -bismutan-Komplexe **9** – **12**.

Verbindung **8** zersetzt sich oberhalb von 95 °C und zeigt im ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektrum die erwarteten Signale sowie im IR-Spektrum die betreffenden Absorptionsbanden vom Amidinat-Liganden.^[89] Verschiedene Kristallisationsversuche von **8** ergaben leider nur Kristalle in schlechter Qualität. Dennoch konnte die Konnektivität von **8** aus einem Kristallisationsansatz in CHCl₃ bestimmt werden (siehe Abb. 2.15). Verbindung **8** kris-

tallisiert in der Raumgruppe *Pbca*. Das Bismutatatom wird durch einen zweizähligen κ^2 -*N,N'*-chelatisierenden Vier-Elektronendonator-Amidinat-Liganden, zudem durch ein terminales und zwei verbrückende Iodatome fünffach koordiniert. Die Koordinationsgeometrie um das Bismutatatom ist verzerrt quadratisch-pyramidal. Weitere Strukturdetails von **8** können aufgrund der schlechten Streukraft des Kristalls nicht diskutiert werden.

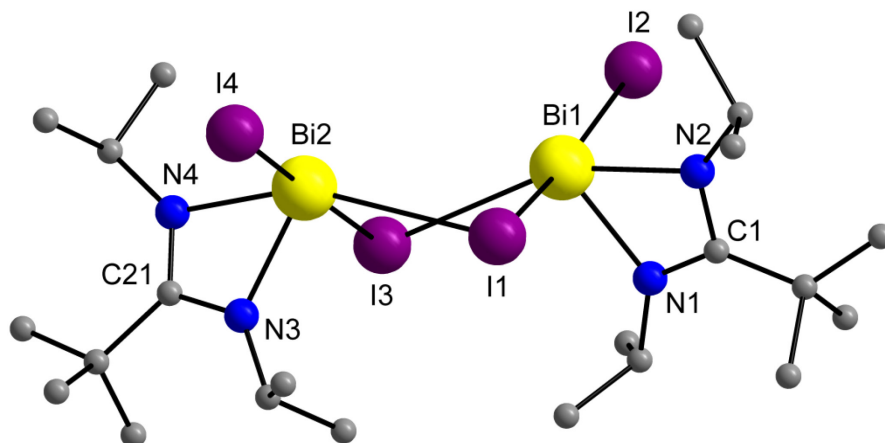


Abb. 2.15: Molekülstruktur von $\{t\text{BuC}(\text{NiPr})_2\}\text{BiI}_2$ **8**. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Wie schon die Difluoride **5** und **6** sind auch die Diazide **9** – **12** nahezu präzedenzlos. Die Organoantimondiazid-Verbindungen **9** und **10** sind die ersten ihrer Art, die vollständig charakterisiert werden konnten. Im Verlauf dieser Arbeit berichtete zudem die Arbeitsgruppe *A. Schulz et al.* über die Verbindungen $[(2,4,6-t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]\text{Sb}(\text{N}_3)_2$,^[113] $[(2,6-(2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}]\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ ^[114] und $\text{MeSb}(\text{N}_3)_2$.^[114] Von der gleichen Arbeitsgruppe stammt die einzige strukturell charakterisierte Organo-bismutdiazid-Verbindung $\{[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_2$, die im Festkörper als Dimer vorliegt und noch zusätzlich schwache Kontakte besitzt, die zu einer kettenartigen Struktur führen.^[115]

Die beiden Antimon-Verbindungen **9** und **10** schmelzen bei relativ tiefer Temperatur, bevor sie sich 2 bis 3 °C über ihrem Schmelzpunkt (**9**: 110; **10**: 125 °C) zersetzen. Im Gegensatz dazu zersetzen sich beide Bismut-Verbindungen **11** und **12** beim Erwärmen ohne zu schmelzen (**11**: 185; **12**: 210 °C). Alle Verbindungen scheinen nicht explosiv zu sein, sollten aber dennoch mit Vorsicht und unter Verwendung der Sicherheitsausrüstung gehandhabt werden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **9** – **12** zeigen die für den entsprechenden Amidinat-Liganden zu erwartenden Signale, welche im selben Bereich wie die jeweiligen Dichloridostiban-Komplexe anzutreffen sind.^[89] In den IR-Spektren von **9** – **11** werden die beiden starken Absorptionsbanden der antisymmetrischen in-Phase (iP) N₃-Streckschwingung ($\nu_{\text{as,iP}}(\text{N}_3)$ **9**: 2075; **10**: 2093; **11**: 2043 cm⁻¹) sowie der antisymmetrischen nicht-in-Phase (nP) N₃-Streckschwingung ($\nu_{\text{as,nP}}(\text{N}_3)$ **9**:

2027; **10**: 2060; **11**: 1992 cm^{-1}) beobachtet. Da zwei Azid-Gruppen in den Komplexen vorhanden sind, erfolgt eine Kopplung der Schwingungen, so dass entweder die beiden Gruppen in-Phase oder nicht-in-Phase schwingen. Verbindung **12** zeigt vier antisymmetrische N_3 -Valenzschwingungen ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2077, 2042, 2016, 1999 \text{ cm}^{-1}$) im Infrarot-Spektrum. Dies liegt am komplexen Aufbau von **12** (siehe Einkristall-Röntgenstrukturanalyse). Vergleichbare Werte für die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Schwingungen wurden in der Literatur beschrieben ([$(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}] \text{Sb}(\text{N}_3)_2$: 2092;^[113] [$(2,6\text{-}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}] \text{Sb}(\text{N}_3)_2$: 2092, 2078;^[114] $\text{MeSb}(\text{N}_3)_2$: 2067;^[114] {[$2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$] $\text{Bi}(\text{N}_3)_2$]₂: 2022^[115] cm^{-1}). Die erwarteten Absorptionsbanden für die symmetrische N_3 -Valenzschwingung (ca. 1300 cm^{-1}) und die N_3 -Deformationsschwingung (ca. 600 cm^{-1}) sind von den Absorptionsbanden des Amidinat-Liganden überlagert, die eine Zuordnung erschweren. Zusätzlich enthalten die Spektren noch schwache Ober- und Kombinationsschwingungen der Azid-Einheiten ($2\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ **9**: 2582, 2523; **10**: 2574, 2506; und $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)+\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ **9**: 3329, 3291; **10**: 3338, 3310; **11**: 3321, 3282; **12**: 3340 cm^{-1}).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von den beiden Verbindungen [$t\text{BuC}(\text{NiPr})_2$] $\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ (siehe Abb. 2.16) und [$t\text{BuC}(\text{NDipp})_2$] $\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ (siehe Abb. 2.17) wurden aus CHCl_3 -Lösungen durch Lagerung bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. **9** liegt als lösungsmittelfreier Komplex in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ im Festkörper vor. Komplex **10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem weiteren CHCl_3 -Molekül in der asymmetrischen Einheit.

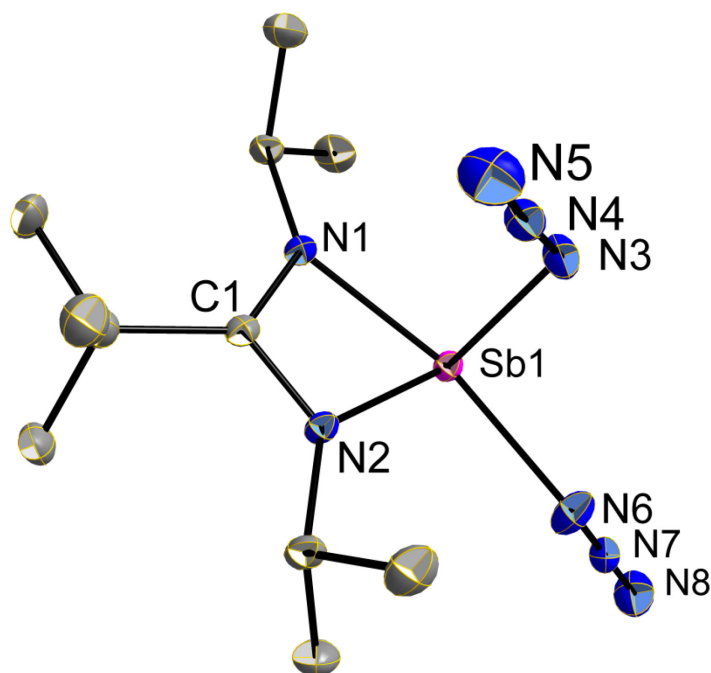


Abb. 2.16: Molekülstruktur von [$t\text{BuC}(\text{NiPr})_2$] $\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ **9**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

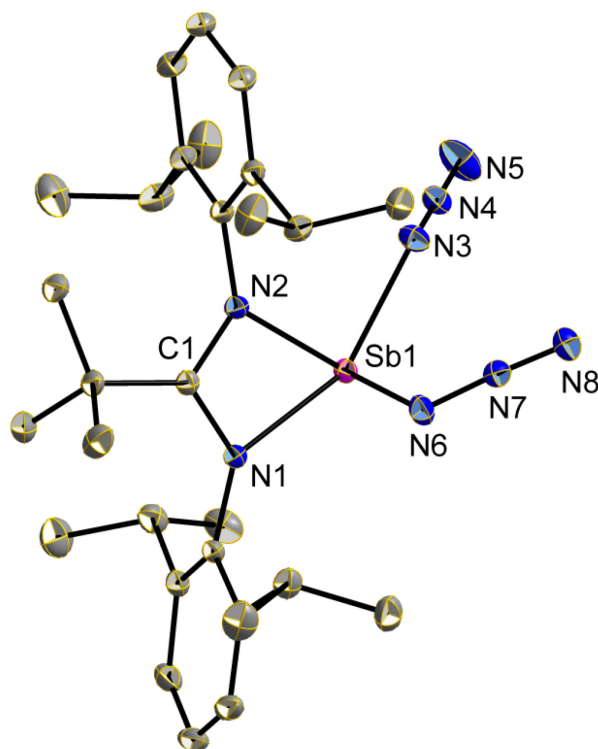


Abb. 2.17: Molekülstruktur von $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ **10**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und CHCl_3 wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Die beobachteten Strukturparameter für **9** und **10** sind denen der Difluorid-Verbindungen **5** und **6** sowie den Dichlorid-Verbindungen LSbCl_2 ^[89] sehr ähnlich. In **9** und **10** wird das Antimonatom jeweils von einem κ^2 - N,N' -chelatisierenden Vier-Elektronendonator-Amidinat-Liganden über die Stickstoffatome zweifach koordiniert. Eine sp^2 -Hybridisierung der zwei Stickstoffatome und des Kohlenstoffatoms im „Rückgrat“ des Amidinat-Liganden wird durch die jeweilige Summe der Bindungswinkel (**9**: $\Sigma\alpha(\text{N}1)$ 357.2, $\Sigma\alpha(\text{N}2)$ 359.9, $\Sigma\alpha(\text{C}1)$ 360.0; **10**: $\Sigma\alpha(\text{N}1)$ 356.7, $\Sigma\alpha(\text{N}2)$ 360.0, $\Sigma\alpha(\text{C}1)$ 360.0°) von etwa 360° nahegelegt. Die Bindungslängen der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen des „Amidinat-Rückgrats“ liegen zwischen den typischen Werten einer C–N-Einfach- und einer C=N-Doppelbindung, sollten jedoch eher als lokalisiert angesehen werden, wie die unterschiedlich langen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen zeigen (**9**: C1–N1 1.313(2), C1–N2 1.365(2); **10**: C1–N1 1.324(2), C1–N2 1.354(2) Å) (siehe Tab. 2.2). Die Koordinationsgeometrie um das zentrale Antimonatom in **9** und **10** kann als verzerrt trigonale Bipyramide mit einem stereochemisch aktiven, freien Elektronenpaar in der äquatorialen Position beschrieben werden. Die gleiche Geometrie wurde auch in den entsprechenden LSbF_2 - bzw. LSbCl_2 -Komplexen^[89] beobachtet. Ein Stickstoffatom des Amidinat-Liganden und ein Stickstoffatom der Azid-Gruppe besetzen jeweils zwei axiale und zwei äquatoriale Positionen um das Antimonatom. Durch diese Anordnung entstehen die längeren axialen Sb– N_{ax} -Bindungen (**9**: Sb1–N1 2.226(2), Sb1–N6 2.242(2); **10**: Sb1–N1 2.275(1), Sb1–N3 2.176(2) Å) sowie die kürzeren äquatorialen

Sb–N_{äq}-Bindungen (**9**: Sb1–N2 2.092(2), Sb1–N3 2.104(2); **10**: Sb1–N2 2.106(1), Sb1–N6 2.060(2) Å). Auffällig ist die lange Antimon-Stickstoff-Bindung in **10** (Sb1–N1 2.275(1) Å), die den ausgeprägten repulsiven Charakter des Dipp-Restes widerspiegelt. Aufgrund des freien Elektronenpaares in der äquatorialen Position, das einen vergleichsweise großen sterischen Anspruch aufweist, weicht die N_{ax}–Sb–N_{ax}-Achse (**9**: N1–Sb1–N6 145.5(1); **10**: N1–Sb1–N3 141.8(1)°) signifikant von der Linearität (180°) ab. Die Azid-Gruppen in **9** und **10** besitzen einen nahezu linearen N–N–N-Bindungswinkel (**9**: N3–N4–N5 176.9(2), N6–N7–N8 177.4(2); **10**: N3–N4–N5 176.5(2), N6–N7–N8 174.4(2)°). Die N_α–N_β-Bindungsabstände (**9**: N3–N4 1.222(2), N6–N7 1.209(2); **10**: N3–N4 1.208(2), N6–N7 1.232(2) Å) sind länger als die N_β–N_γ-Bindungsabstände (**9**: N4–N5 1.138(2), N7–N8 1.148(2); **10**: N4–N5 1.148(2), N7–N8 1.132(2) Å). Diese Bindungslängenunterschiede in den Azid-Einheiten sind ein weiteres Indiz für den kovalenten Charakter der Azid-Gruppen in **9** und **10**. Die leichte Abwinkelung des N–N–N-Bindungswinkels vom 180°-Winkel einer ionischen Azid-Einheit kann durch die negative $\sigma(X-N_\alpha) \rightarrow \pi^*(N_\beta-N_\gamma)$ Hyperkonjugation in kovalent gebundenen Azid-Verbindungen erklärt werden.^[1,116,117] Entsprechende Werte für die Azid-Gruppe wurden auch in ähnlichen Diazid-Verbindungen gefunden ([[(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)(Me₃Si)N]Sb(N₃)₂: N–N–N 174.0, 173.4°; N_α–N_β 1.204, 1.151; N_β–N_γ 1.134, 1.170 Å,^[113] [(2,6-(2,4,6-Me₃C₆H₂)₂C₆H₃)(Me₃Si)N]Sb(N₃)₂: N–N–N 175.5, 175.7°; N_α–N_β 1.221, 1.225; N_β–N_γ 1.126, 1.125 Å,^[114] MeSb(N₃)₂: N–N–N 177.6, 177.7°; N_α–N_β 1.223, 1.238; N_β–N_γ 1.140, 1.136^[114] Å). Eine Azid-Gruppe in [(2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)(Me₃Si)N]Sb(N₃)₂ weicht von diesen Bindungslängendifferenzen aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen ab.^[113]

Tab. 2.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **9** und **10**.

	9	10		9	10
$d(\text{Sb1-N1})$	2.226(2)	2.275(1)	$d(\text{N3-N4})$	1.222(2)	1.208(2)
$d(\text{Sb1-N2})$	2.092(2)	2.106(1)	$d(\text{N4-N5})$	1.138(2)	1.148(2)
$d(\text{Sb1-N3})$	2.104(2)	2.176(2)	$d(\text{N6-N7})$	1.209(2)	1.232(2)
$d(\text{Sb1-N6})$	2.242(2)	2.060(2)	$d(\text{N7-N8})$	1.148(2)	1.132(2)
$d(\text{C1-N1})$	1.313(2)	1.324(2)	$\sphericalangle(\text{N3-N4-N5})$	176.9(2)	176.5(2)
$d(\text{C1-N2})$	1.365(2)	1.354(2)	$\sphericalangle(\text{N6-N7-N8})$	177.4(2)	174.4(2)
$\sphericalangle(\text{N1-Sb1-N6})$	145.5(1)	82.7(1)			
$\sphericalangle(\text{N1-Sb1-N3})$	86.1(1)	141.8(1)			

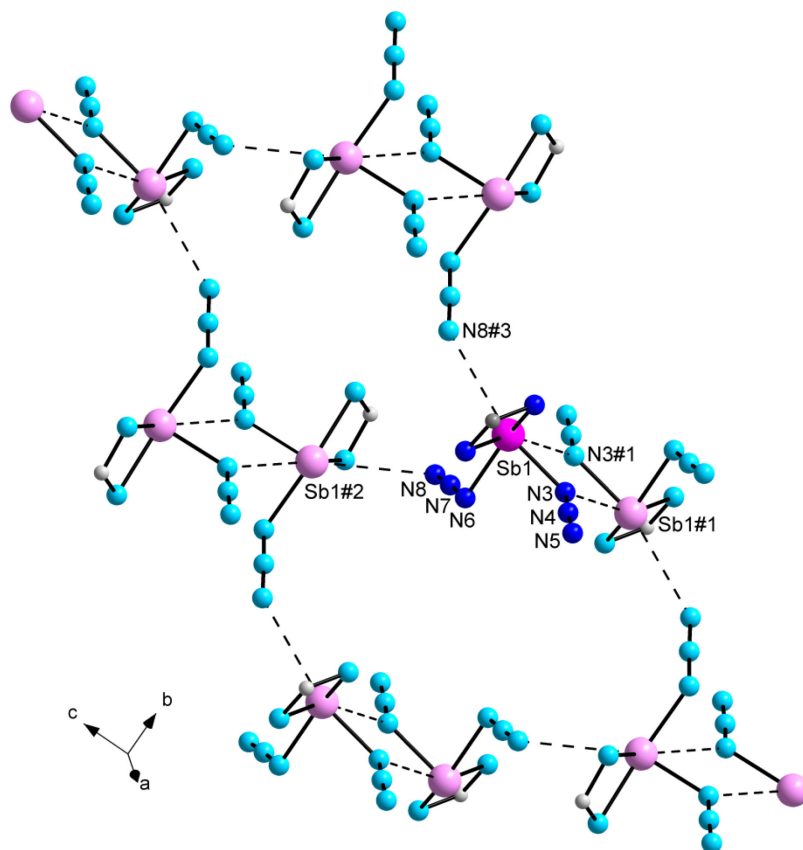


Abb. 2.18: Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **9** inklusive Blickrichtung. Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des Amidinat-Liganden wurden bis auf das Kohlenstoffatom im „Rückgrat“ des Liganden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetriegenerierte Atome sind in blassen Farben dargestellt (#1: $-x, -y+1, -z$; #2: $-x, y-1/2, -z+1/2$; #3: $-x, y+1/2, -z+1/2$). Die sehr schwachen Kontakte sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Während **10** im Festkörper als Monomer vorliegt, zeigt **9** weitere sehr schwache Kontakte über zwei Stickstoffatome der Azid-Gruppen ($N3 \cdots Sb1\#1$ 3.054, $N8 \cdots Sb1\#2$ 3.224 Å) zu den Antimonzentren benachbarter Moleküle, die zu einem schichtartigen Aufbau im Festkörper führen (siehe Abb. 2.18). Diese $Sb \cdots N$ -Abstände sind kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien der betreffenden Atome ($\Sigma r_{vdW}(Sb \cdots N) = 3.61$ Å).^[118] Eine Suche in der Cambridge Structural Database (CSD) (Version 5.33 Update August 2012) mit ConQuest (Version 1.14) ergab 488 Verbindungen mit mindestens einer $Sb-N$ -Bindung. Die $Sb-N$ -Bindungslängen liegen zwischen 1.906 und 3.151 Å, bei einem Mittelwert von 2.231 Å. Damit sind die Kontakte von **10** in bzw. knapp außerhalb dieses Bindungslängenbereiches. Entsprechende Kontakte über die Azid-Gruppe wurden auch in ähnlichen Diazid-Verbindungen angegeben ($[(2,4,6-tBu_3C_6H_2)(Me_3Si)N]Sb(N_3)_2$: $N \cdots Sb$ 3.196 Å,^[113] $[(2,6-(2,4,6-Me_3C_6H_2)_2C_6H_3)(Me_3Si)N]Sb(N_3)_2$: $N \cdots Sb$ 3.410 Å,^[114] $MeSb(N_3)_2$: $N \cdots Sb$ 2.639, 2.723, 3.16^[114] Å).

Einkristalle von **11** (siehe Abb. 2.19) wurden aus einer CH_2Cl_2 -Lösung nach 48-stündiger Lagerung bei -30 °C erhalten. Der Komplex **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

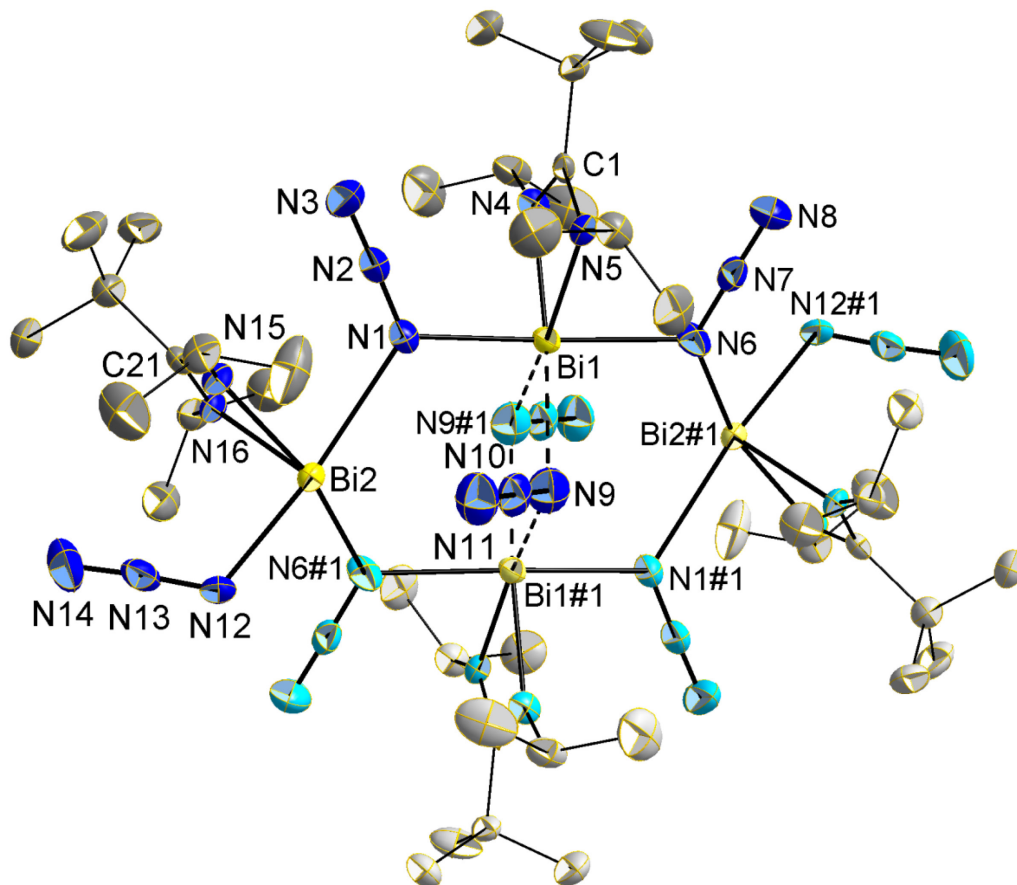


Abb. 2.19: Molekülstruktur von $\{[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_4$ **11**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieäquivalente Atome sind in blassen Farben dargestellt (#1: $-x+1, -y+1, -z+1$). Kontakte über 2.7 Å sind in gestrichelten Linien und die Bindungen im Amidinat-Liganden in dünnen Linien eingezeichnet.

Die asymmetrische Einheit in **11**, die sich auf einem Inversionszentrum befindet, besteht aus zwei Bismutatomen, zwei Amidinat-Liganden und vier Azid-Gruppen. In den beiden symmetrisch koordinierenden $\kappa^2\text{-}N,N'$ -chelatisierenden Vier-Elektronendonor-Amidinat-Liganden (Bi1–N4 2.241(7), Bi1–N5 2.259(7), Bi2–N15 2.260(7), Bi2–N16 2.225(6) Å) können jeweils die zwei Stickstoffatome und das Kohlenstoffatom im „Rückgrat“ als sp^2 -hybridisiert beschrieben werden ($\Sigma\alpha(\text{N4})$ 359.5, $\Sigma\alpha(\text{N5})$ 359.9, $\Sigma\alpha(\text{N15})$ 359.8, $\Sigma\alpha(\text{N16})$ 360.0, $\Sigma\alpha(\text{C1})$ 360.1, $\Sigma\alpha(\text{C21})$ 359.9°). Die C–N-Bindungen sollten eher als delokalisiert angesehen werden, wie die nahezu gleich langen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen zeigen (C1–N4 1.341(10), C1–N5 1.352(9), C21–N15 1.342(10), C21–N16 1.314(11) Å) (siehe Tab. 2.3). Drei der vier Azid-Gruppen in **11** zeigen typische Stickstoff-Stickstoff-Bindungslängen, die für kovalent gebundene Azid-Einheiten zu erwarten sind ($\text{N}_\alpha\text{--N}_\beta$: N1–N2 1.230(11), N6–N7 1.221(10), N12–N13 1.203(11); $\text{N}_\beta\text{--N}_\gamma$: N2–N3 1.138(12), N7–N8 1.153(10), N13–N14 1.156(12) Å). Die vierte Azid-Gruppe weist annähernd äquidistante N–N-Bindungsabstände ($\text{N}_\alpha\text{--N}_\beta$: N9–N10 1.161(12); $\text{N}_\beta\text{--N}_\gamma$: N10–N11 1.171(13) Å) auf, wie es für ionische Azide charakteristisch ist.

Tab. 2.3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von Verbindung **11**.

	11		11
$d(\text{Bi1-N1})$	2.411(7)	$d(\text{N1-N2})$	1.230(11)
$d(\text{Bi1-N4})$	2.241(7)	$d(\text{N2-N3})$	1.138(12)
$d(\text{Bi1-N5})$	2.259(7)	$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})$	178.5(10)
$d(\text{Bi1-N6})$	2.432(8)	$d(\text{N6-N7})$	1.221(10)
$d(\text{Bi1}\cdots\text{N9})$	2.760(9)	$d(\text{N7-N8})$	1.153(10)
$d(\text{C1-N4})$	1.341(10)	$\sphericalangle(\text{N6-N7-N8})$	178.8(9)
$d(\text{C1-N5})$	1.352(9)	$d(\text{N9-N10})$	1.161(12)
$d(\text{Bi2-N1})$	2.668(7)	$d(\text{N10-N11})$	1.171(13)
$d(\text{Bi2-N6\#1})$	2.597(8)	$\sphericalangle(\text{N9-N10-N11})$	178.3(11)
$d(\text{Bi2-N12})$	2.265(7)	$d(\text{N12-N13})$	1.203(11)
$d(\text{Bi2-N15})$	2.260(7)	$d(\text{N13-N14})$	1.156(12)
$d(\text{Bi2-N16})$	2.225(6)	$\sphericalangle(\text{N12-N13-N14})$	176.4(10)
$d(\text{C21-N15})$	1.342(10)		
$d(\text{C21-N16})$	1.314(11)		

Der kürzeste Abstand von diesem Azid zu einem Bismutzentrum beträgt 2.760(9) Å (Bi1 \cdots N9). Hinsichtlich dieses scheinbar ionischen Azids sollte dieser Kontakt eher als schwache attraktive Wechselwirkung betrachtet werden als als eine kovalente Bindung, obwohl die Distanz im Rahmen einer Bismut-Stickstoff-Bindung liegt. Eine Suche in der Cambridge Structural Database (CSD) (Version 5.33 Update August 2012) mit ConQuest (Version 1.14) ergab 496 Verbindungen mit mindestens einer Bi-N-Bindung. Der Bereich der Bi-N-Bindungslängen ist breit, angefangen bei 2.027 Å. Für die meisten Verbindungen endet der Bereich bei ungefähr 2.9 Å, während einige wenige Verbindungen noch größere Bindungslängen aufweisen und diese schließlich bei 3.371 Å aufhören, dies ist jedoch immer noch kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien der entsprechenden Atome ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Bi}\cdots\text{N}) = 3.62 \text{ \AA}$).^[118] Die Summe der kovalenten Radien vom Bismut- und Stickstoffatom ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi-N}) = 2.22 \text{ \AA}$)^[119] ist geringer als der Mittelwert der Bi-N-Bindungen der CSD-Recherche (2.518 Å). Folglich ist es nicht immer einfach zu entscheiden, ob ein Abstand zwischen Bi- und N-Atomen eine kovalente Bindung aufweist, oder eher eine schwache attraktive Wechselwirkung darstellt. Deshalb wird hier jeder Abstand bis zu 2.7 Å als kovalente Bindung betrachtet. Aller-

dings ist diese Wahl zu einem gewissen Grad willkürlich und sollte genauestens überprüft werden, bevor sie in anderen Systemen eingesetzt wird.

Die Verbindung **11** formt einen zentrosymmetrischen achtgliedrigen Bi_4N_4 -Ring mit N_α -verbrückenden Azid-Einheiten. Jedes Bismutatom wird weiterhin von einem κ^2 - $\text{N,N}'$ -chelatisierenden Amidinat-Liganden koordiniert. Die $\text{Bi}2$ - bzw. $\text{Bi}2\#1$ -Atome besitzen darüber hinaus noch jeweils eine terminale Azid-Gruppe, welche einen starken kovalenten Bi-N -Bindungscharakter ($\text{Bi}2\text{-N}12$ 2.265(7) Å) zeigt. Zusätzlich gibt es zwei schwache Kontakte zwischen den $\text{Bi}1$ - und $\text{Bi}1\#1$ -Atomen und dem $\text{N}9$ -Atom der eher ionischen Azid-Gruppe ($\text{Bi}1\cdots\text{N}9$ 2.760(9), $\text{Bi}1\#1\cdots\text{N}9$ 2.880(10) Å). Die $\text{Bi}1\text{-N}_\alpha$ -Bindungen ($\text{Bi}1\text{-N}1$ 2.411(7), $\text{Bi}1\text{-N}6$ 2.432(8) Å) der verbrückenden Azid-Gruppen im achtgliedrigen Ring sind kürzer als die $\text{Bi}2\text{-N}_\alpha$ -Bindungen ($\text{Bi}2\text{-N}1$ 2.668(7), $\text{Bi}2\text{-N}6\#1$ 2.597(8) Å), welche aufgrund ihrer unterschiedlich langen N-N -Bindungen ($\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$: $\text{N}1\text{-N}2$ 1.230(11), $\text{N}6\text{-N}7$ 1.221(10); $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$: $\text{N}2\text{-N}3$ 1.138(12), $\text{N}7\text{-N}8$ 1.153(10) Å) innerhalb der Azid-Einheiten aber immer noch als kovalent gebunden angesehen werden sollten, obwohl ein gewisser ionischer Betrag wahrscheinlich ist. Dagegen weisen die beiden Bindungslängen vom $\text{Bi}1$ -Atom zu den $\text{N}9$ - bzw. $\text{N}9\#1$ -Atomen ($\text{Bi}1\cdots\text{N}9$ 2.760(9), $\text{Bi}1\#1\cdots\text{N}9$ 2.880(10) Å) auf einen größeren ionischen Bindungsanteil hin. Die Koordinationszahl des $\text{Bi}1$ -Zentrums wird am ehesten mit 4+2 beschrieben, während die des $\text{Bi}2$ -Atoms mit 5 wiedergegeben wird. Das $\text{Bi}1$ -Atom zeigt eine leicht verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie, wohingegen das $\text{Bi}2$ -Atom verzerrt quadratisch-pyramidal umgeben ist. Die sechste Koordinationsstelle, die das Oktaeder um das $\text{Bi}2$ -Zentrum abschließt, wird vom $\text{N}11$ -Atom des eher ionischen Azids eingenommen. Allerdings deuten die lange Distanz zwischen den Atomen ($\text{Bi}2\cdots\text{N}11$ 3.273(9) Å) und die nahezu gleich langen N-N -Bindungen ($\text{N}9\text{-N}10$ 1.161(12), $\text{N}10\text{-N}11$ 1.171(13) Å) innerhalb der Azid-Einheit nicht auf eine kovalente Bismut-Stickstoff-Bindung hin. Der achtgliedrige Ring in **11** nimmt eine Sesselkonformation ein, die ähnlich der im *cyclo*-Hexanring ist. Die Atome $\text{N}1$, $\text{Bi}1$ und $\text{N}6$ wie auch die symmetrieäquivalenten Atome $\text{N}1\#1$, $\text{Bi}1\#1$ und $\text{N}6\#1$ sind in einer Ebene ausgerichtet, während die Atome $\text{Bi}2$ und $\text{Bi}2\#1$ sich jeweils oberhalb und unterhalb dieser Ebene befinden. Der Winkel zwischen der $\text{N}1/\text{Bi}1/\text{N}6/\text{N}1\#1/\text{Bi}1\#1/\text{N}6\#1$ -Ebene und den beiden symmetrieäquivalenten $\text{N}1/\text{Bi}2/\text{N}6\#1$ - bzw. $\text{N}6/\text{Bi}2\#1/\text{N}1\#1$ -Ebenen beträgt 32.7°.

Einkristalle von Komplex **12** (siehe Abb. 2.20) wurden nach 48-stündiger Lagerung bei 0 °C in einer $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ -Lösung erhalten. Zudem konnten einige Einkristalle mit sehr geringer Ausbeute (<2 %) der Verbindung $\{[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)\text{Cl}\}_2$ **13** (siehe Abb. 2.21) direkt aus der Reaktionslösung in Chloroform bei Raumtemperatur erhalten werden.

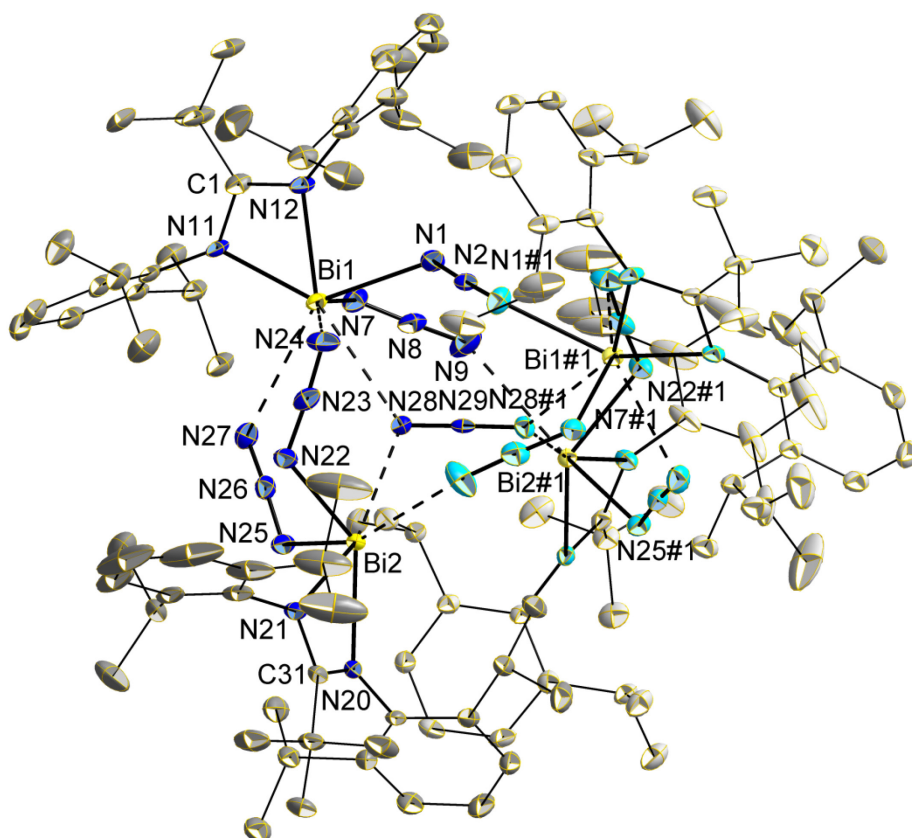


Abb. 2.20: Molekülstruktur von $\{[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_4$ **12**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieäquivalente Atome sind in blassen Farben dargestellt (#1: $-x+1, y, -z+1/2$). N2 und N29 liegen auf speziellen Lagen (zweizählige Drehachse). Kontakte über 2.7 Å sind in gestrichelten Linien und die Bindungen im Amidinat-Liganden in dünnen Linien eingezeichnet.

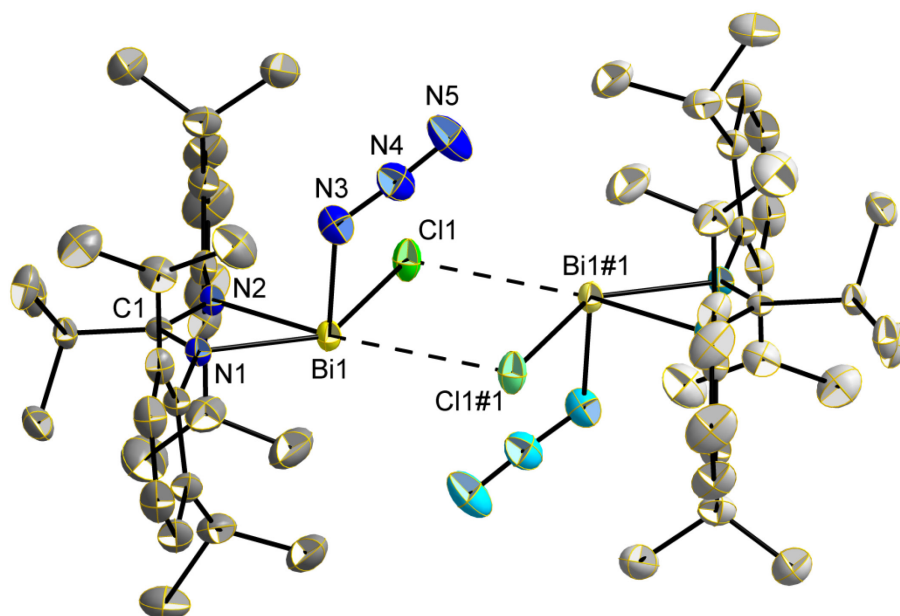


Abb. 2.21: Molekülstruktur von $\{[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)\text{Cl}\}_2$ **13**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieäquivalente Atome sind in blassen Farben dargestellt (#1: $-x+1, -y+1, -z$). Die Kontakte sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Unvollständige Chlorid-Azid-Austauschreaktionen mit Natriumazid wurden bereits früher in der Literatur beschrieben.^[65] **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einem $C_6H_4F_2$ -Molekül in der asymmetrischen Einheit, wohingegen **13** als lösungsmittelfreier Komplex in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ im Festkörper vorliegt. Die asymmetrische Einheit von **13** enthält ein einziges $[tBuC(NDipp)_2]Bi(N_3)Cl$ -Molekül, welches ein zentrosymmetrisches Dimer über schwache $Bi\cdots Cl$ -Kontakte ($Cl1\cdots Bi1\#1$ bzw. $Bi1\cdots Cl1\#1$ 3.204(1) Å) bildet. Solche $Bi\cdots Cl$ -Kontakte wurden auch schon in den entsprechenden $LBiCl_2$ -Komplexen beobachtet.^[89] Die Unterschiede in den N–N-Bindungen (N3–N4 1.218(2), N4–N5 1.139(3) Å) innerhalb der Azid-Einheit sowie die Bi1–N3-Bindungslänge von 2.188(2) Å belegen den kovalenten Charakter der Azid-Gruppe in **13** (siehe Tab. 2.4). Die Amidinat-Einheit koordiniert als unsymmetrischer κ^2-N,N' -chelatisierender Ligand (Bi1–N1 2.362(2), Bi1–N2 2.238(2) Å). Die zwei Stickstoffatome und das Kohlenstoffatom im „Rückgrat“ des Amidinat-Liganden können als sp^2 -hybridisiert beschrieben werden ($\Sigma\alpha(N1)$ 354.5, $\Sigma\alpha(N2)$ 359.5, $\Sigma\alpha(C1)$ 360.0°) und die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungslängen sollten eher als delokalisiert angesehen werden (C1–N1 1.325(2), C1–N2 1.349(2) Å). Als komplette Koordinationsgeometrie um das Bi1-Atom inklusive der schwach attraktiven Wechselwirkung zum benachbarten Cl1#1-Atom resultiert eine quadratische Pyramide mit dem N3-Atom der Azid-Gruppe in der apikalen Position.

Die asymmetrische Einheit von Verbindung **12** beinhaltet zwei Bismutatome, zwei Amidinat-Liganden, drei Azid-Gruppen auf allgemeinen Lagen und zwei Azid-Einheiten auf speziellen Lagen (zweizählige Drehachse) sowie ein über ein Inversionszentrum fehlgeordnetes 1,2-Difluorbenzol-Molekül. Die Summe der Bindungswinkel ($\Sigma\alpha(N11)$ 358.1, $\Sigma\alpha(N12)$ 359.9, $\Sigma\alpha(N20)$ 355.4, $\Sigma\alpha(N21)$ 358.6, $\Sigma\alpha(C1)$ 359.8, $\Sigma\alpha(C31)$ 359.5°) und die Bi–N-Bindungsabstände (Bi1–N11 2.344(2), Bi1–N12 2.260(2), Bi2–N21 2.232(2), Bi2–N22 2.287(2) Å) sind vergleichbar mit den geschilderten Komplexen. Ähnliches gilt für die C–N-Bindungen (C1–N11 1.331(3), C1–N12 1.340(3), C31–N20 1.313(3), C31–N21 1.358(3) Å) des Amidinat-Liganden, die eher als lokalisiert angesehen werden sollten (siehe Tab. 2.4). Die Molekülstruktur von Verbindung **12** lässt sich am besten als Tetramer mit vier Bismutatomen, die ein verzerrtes Tetraeder um eine Azid-Einheit (N28–N29–N28#1) auf einer speziellen Lage aufspannen, beschreiben (siehe Abb. 2.22). Die Kanten des Tetraeders sind mit Ausnahme der Bi2/Bi2#1-Kante von drei Azid-Gruppen auf allgemeinen Lagen, ihren drei symmetrieäquivalenten Azid-Einheiten sowie einer Azid-Gruppe (N1–N2–N1#1) auf einer speziellen Lage verbrückt, wobei die Bi1/Bi2- bzw. Bi1#1/Bi2#1-Kante jeweils zweifach verbrückt ist. Die unterschiedlich langen N–N-Bindungen ($N_\alpha-N_\beta$: N7–N9 1.208(3), N22–N23 1.205(3), N25–N26 1.215(3); $N_\beta-N_\gamma$: N8–N9 1.153(3), N23–N24 1.152(3),

2. Ergebnisse und Diskussion

N26–N27 1.148(3) Å) in den Azid-Einheiten auf allgemeinen Lagen weisen auf kovalent gebundene Azid-Gruppen hin. Dies wird durch die Bi–N_α-Bindungslängen (Bi1–N7 2.211(2), Bi2–N22 2.287(2), Bi2–N25 2.235(2) Å), welche sich im Rahmen der Summe der kovalenten Radien der entsprechenden Atome ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi-N}) = 2.22 \text{ Å}$)^[119] liegen, bestärkt. Die Verknüpfung zu den benachbarten Bismutzentren erfolgt via Kontakte über N_γ-Atome der Azid-Gruppen. Da diese Bi···N-Abstände länger als 2.7 Å (Bi1···N24 3.013(3), Bi1···N27 2.985(2), Bi2···N9#1 2.986(3) Å) sind, sollten sie eher als schwache attraktive Wechselwirkungen angesehen werden. Im Fall der Azid-Gruppe (N1–N2–N1#1), die auf einer speziellen Lage liegt (zweizählige Drehachse), ist die Situation weniger offensichtlich.

Tab. 2.4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **12** und **13**.

	12		12		13
<i>d</i> (Bi1–N1)	2.439(2)	<i>d</i> (N1–N2)	1.178(2)	<i>d</i> (Bi1–N1)	2.362(2)
<i>d</i> (Bi1–N7)	2.211(2)	<i>d</i> (N2–N1#1)	1.178(2)	<i>d</i> (Bi1–N2)	2.238(2)
<i>d</i> (Bi1–N11)	2.344(2)	∠(N1–N2–N1#1)	177.4(4)	<i>d</i> (Bi1–N3)	2.188(2)
<i>d</i> (Bi1–N12)	2.260(2)	<i>d</i> (N7–N8)	1.208(3)	<i>d</i> (Bi1–C11)	2.596(1)
<i>d</i> (Bi1···N24)	3.013(3)	<i>d</i> (N8–N9)	1.153(3)	<i>d</i> (Bi1···C11#1)	3.204(1)
<i>d</i> (Bi1···N27)	2.985(2)	∠(N7–N8–N9)	174.3(3)	<i>d</i> (C1–N1)	1.325(2)
<i>d</i> (Bi1···N28)	2.906(2)	<i>d</i> (N22–N23)	1.205(3)	<i>d</i> (C1–N2)	1.349(2)
<i>d</i> (C1–N11)	1.331(3)	<i>d</i> (N23–N24)	1.152(3)	<i>d</i> (N3–N4)	1.218(2)
<i>d</i> (C1–N12)	1.340(3)	∠(N22–N23–N24)	176.3(3)	<i>d</i> (N4–N5)	1.139(3)
<i>d</i> (Bi2–N20)	2.449(2)	<i>d</i> (N25–N26)	1.215(3)	∠(N3–N4–N5)	176.3(2)
<i>d</i> (Bi2–N21)	2.232(2)	<i>d</i> (N26–N27)	1.148(3)		
<i>d</i> (Bi2–N22)	2.287(2)	∠(N25–N26–N27)	176.3(3)		
<i>d</i> (Bi2–N25)	2.235(2)	<i>d</i> (N28–N29)	1.182(2)		
<i>d</i> (Bi2···N9#1)	2.986(3)	<i>d</i> (N29–N28#1)	1.182(2)		
<i>d</i> (Bi2···N28)	2.844(2)	∠(N28–N29–N28#1)	179.1(4)		
<i>d</i> (C31–N20)	1.313(3)				
<i>d</i> (C31–N21)	1.358(3)				

Die N–N-Bindungsabstände (N1–N2 1.178(2), N2–N1#1 1.178(2) Å) innerhalb dieser Azid-Einheit sind gleich lang und deuten auf ein ionisches Azid hin, während die Bi–N-Bindungslänge (Bi1–N1 2.439(2) Å) eher ein schwach kovalent gebundenes Azid beschreibt. Da der Mittelwert der beiden verschiedenen langen N–N-Bindungen in einem kovalent gebundenen Azid dem N–N-Bindungsabstand in einem ionogenen Azid entspricht, könnte auch eine Fehlordnung einer kovalent gebundenen Azid-Einheit auf einer speziellen Lage in Betracht kommen. Allerdings würden in diesem Fall zwei Positionen für das N β -Atom oder wegen der Nähe dieser beiden Positionen ein großes, längliches Thermalellipsoid, welches parallel zur N–N-Bindung ausgerichtet ist, beobachtet werden. Dies war nicht der Fall. Leider lieferte der Kristall die benötigten Daten nicht mit einer hohen Auflösung, um die Elektronendichte bis ins letzte Detail bestimmen zu können, so dass die kristallographischen Daten allein keine Aufklärung über die Natur dieser Bindungen zulassen.

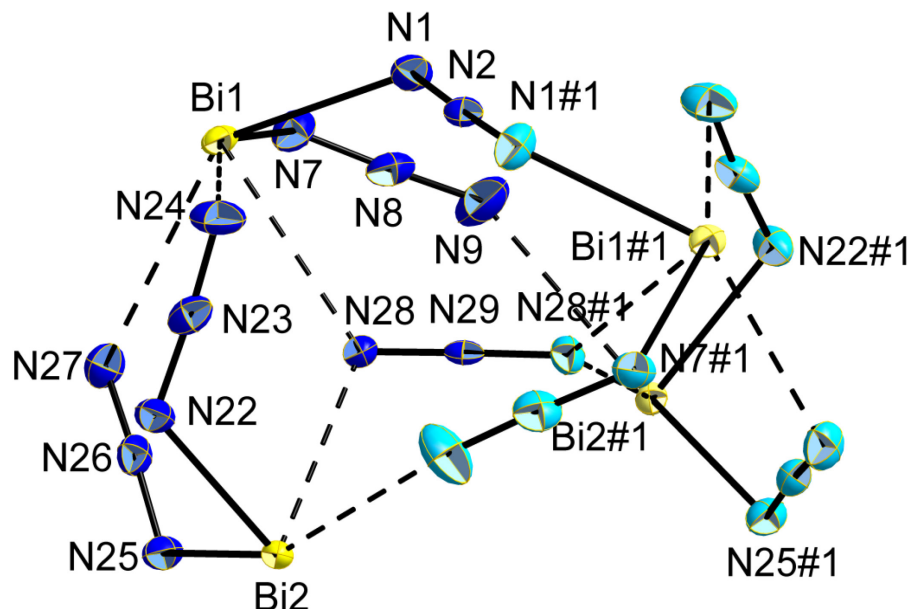


Abb. 2.22: Reduzierte Molekülstruktur von $\{[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_4$ **12**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Amidinat-Liganden wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieäquivalente Atome sind in blassen Farben dargestellt (#1: $-x+1, y, -z+1/2$). N2 und N29 liegen auf speziellen Lagen (zweizählige Drehachse). Kontakte über 2.7 Å sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Die zweite Azid-Gruppe (N28–N29–N28#1) auf einer speziellen Lage (zweizählige Drehachse) besitzt ähnliche N–N-Bindungsabstände (N28–N29 1.182(2), N29–N28#1 1.182(2) Å) wie die erste Azid-Gruppe (N1–N2–N1#1). Sie weist im Unterschied zur ersten Azid-Einheit ausschließlich Bi \cdots N-Kontakte (Bi1 \cdots N28 2.906(2), Bi2 \cdots N28 2.844(2) Å) auf, die länger als 2.7 Å sind und dementsprechend eher den ionogenen Charakter dieser Azid-Gruppe zeigen. Zusätzlich ist der N–N–N-Winkel mit 179.1° nahezu linear und entspricht dem eines ionischen Azids, während der Winkel von 177.4° der ersten Azid-Gruppe (N1–N2–N1#1) besser ein kovalent gebundenes Azid

2. Ergebnisse und Diskussion

beschreibt. Bei Berücksichtigung aller kovalenten Bi–N-Bindungen und schwach attraktiven Bi \cdots N-Wechselwirkungen besitzt das Bi1-Atom eine Koordinationszahl von 4+3. Hieraus resultiert eine verzerrt pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre um das Bismutzentrum mit N7 bzw. N24 in den axialen Positionen und zwei langen Kontakten (Bi1 \cdots N27, Bi1 \cdots N28) in der äquatorialen Ebene. Die Koordinationszahl von Bi2 beträgt 4+2 und führt hiermit zu einer verzerrt oktaedrischen Umgebung.

Werden die Strukturparameter der Verbindungen **11** – **13** verglichen, stellt man zwei Haupteinflüsse in den Festkörperstrukturen fest: Erstens die Tendenz der Bismutatome zur Erhöhung ihrer Koordinationszahl und zweitens den sterischen Raumbedarf des Amidinat-Liganden. Der größere Raumbedarf der Dipp-Reste in **12** verhindert die Ausbildung eines N $_{\alpha}$ -verbrückten Tetramers, wie in Komplex **11** beobachtet wurde. Dies führt zu längeren intermediären Bi–N-Bindungsabständen, wie die eher schwach attraktiven Wechselwirkungen in **12** zeigen (siehe Abb. 2.23).

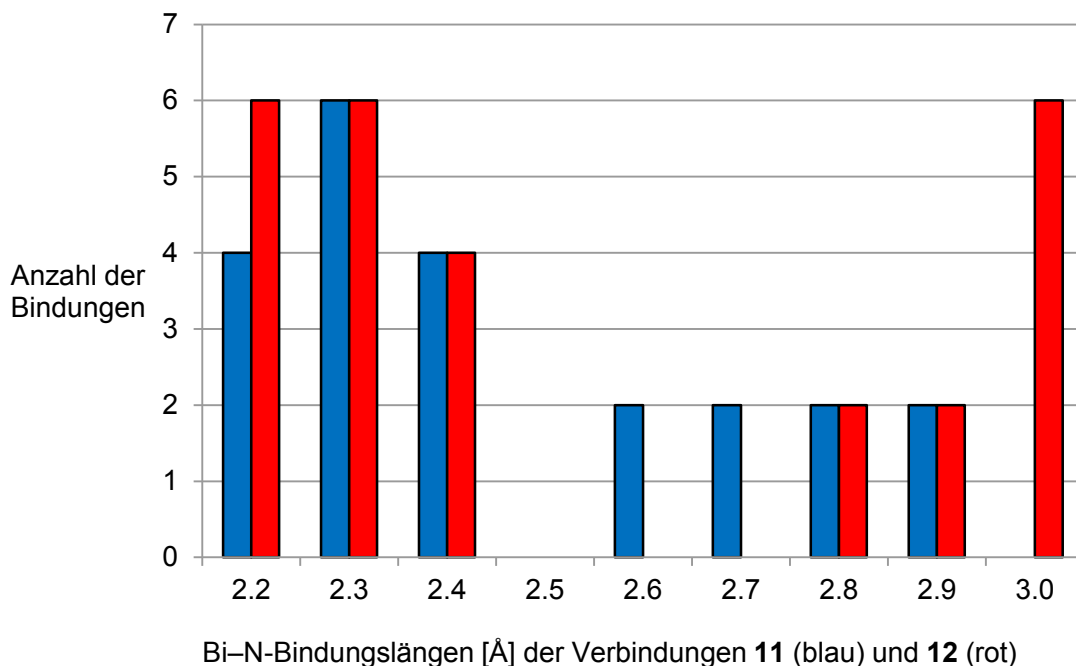


Abb. 2.23: Histogramm der Bi–N-Bindungslängen der Verbindung **11** und **12**.

Die Ausbildung dieser schwach attraktiven Wechselwirkungen mit Beteiligung der N $_{\gamma}$ -Atome der Azid-Gruppen hat zur Folge, dass sich die Koordinationszahl der Bismutzentren erhöht. Zusätzlich erlaubt die Vergrößerung der tetrameren käfigartigen Einheit in **12**, dass die ionische Azid-Einheit (N28–N29–N28#1) eine zentrale Position innerhalb der tetrameren Struktur einnimmt. Hingegen besitzt die ionogene Azid-Gruppe (N9–N10–N11) in **11** eher eine verbrückende Position zwischen zwei Bismutatomen (Bi1, Bi1#1). Im Gegensatz dazu bevorzugt das Bi-Atom in **13** den Kontakt zu einem Chloratom statt zu einem Stickstoffatom der entsprechenden Azid-Gruppe vom Nach-

barmolekül. Dies führt zu einem kürzeren intermolekularen Bi \cdots Bi-Abstand verglichen mit **12**. Der sterische Raumbedarf der Dipp-Reste verhindert eine weitere Ausbildung von größeren Agglomeraten, welche eine Erhöhung der Koordinationszahl des Bismutzentrums nach sich ziehen würde. Als Folge hiervon bildet sich in **13** ein einfaches Dimer, in dem die Koordinationszahl von 4+1 am Bismutatome nicht überschritten wird. Während Me₂BiN₃^[120] mit der kleinen Methyl-Gruppe im Festkörper als N_α-verbrücktes Kettenpolymer vorliegt, ist der sterische Anspruch in [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂BiN₃^[115] so hoch, dass es keine weiteren intramolekularen Kontakte zwischen einem Donoratom und dem Bismutzentrum gibt. Das einzige vollständig charakterisierte Organobismutdiazid {[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]Bi(N₃)₂]₂ kristallisiert im Festkörper als doppelt N_α-verbrücktes Dimer.^[115]

2.1.1.5. Theoretische Berechnungen

Die theoretischen Berechnungen wurden durchgeführt, um die Struktur von **11** und insbesondere die Natur der ionogenen Azid-Gruppe (N9–N10–N11) zu untersuchen. Ausgehend von der Kristallstruktur **11** wurde die Gasphasenstruktur **11'** auf dem BP86-D-Niveau der dispersions-korrigierten Dichtefunktionaltheorie ohne Symmetriebeschränkungen optimiert (siehe Abb. 2.24). Die Geometrieoptimierung und die Berechnung der Ladungsverteilung von **11** wurden mit DFT-D unter Verwendung des Becke-Perdew Austausch-Korrelation-Funktional BP86^[121–125] mit dem Quantenchemie-Programmpaket TURBOMOLE (Version 6.3)^[126–128] durchgeführt. Ein Gauß-Atomorbital-Basisatz mit quadruple-zeta-valence-Qualität (def2-QZVP)^[129,130] wurde benutzt, um die Orbitale zusammen mit der resolution-of-identity (RI) Näherung von einem Zwei-Elektronen-Integral durch einen passenden Hilfsbasissatz darzustellen.^[131] Die Rumpfelektronen der Bismutatome wurden durch ein skalar-relativistisch-effektives Rumpfpotential ersetzt.^[132]

Die optimierte Struktur **11'**, die sich qualitativ in völliger Übereinstimmung mit der experimentellen Festkörperstruktur von **11** befindet, weist ebenfalls eine C_i-Symmetrie auf (siehe Tab. 2.5). Die wichtigsten Unterschiede betreffen die Position und innere Struktur der „ionischen“ Azid-Gruppe (N9–N10–N11), die nach den Berechnungen jedoch ebenfalls als kovalent gebunden beschrieben werden sollte. Die N–N-Bindungslängen (N_α–N_β: N9–N10 1.208, N_β–N_γ: N10–N11 1.166 Å) in **11'** unterscheiden sich deutlich voneinander und sind ähnlich zu den Abständen in den verbrückenden bzw. terminalen Azid-Gruppen (N_α–N_β: N1–N2 1.213, N6–N7 1.218, N12–N13 1.217; N_β–N_γ: N2–N3 1.156, N7–N8 1.152, N13–N14 1.155 Å). Zudem ist die Azid-Einheit zum symmetrieäquivalenten Bi1#1-Atom hin verschoben (Bi1 \cdots N9 2.876, Bi1#1–N9 2.598 Å).

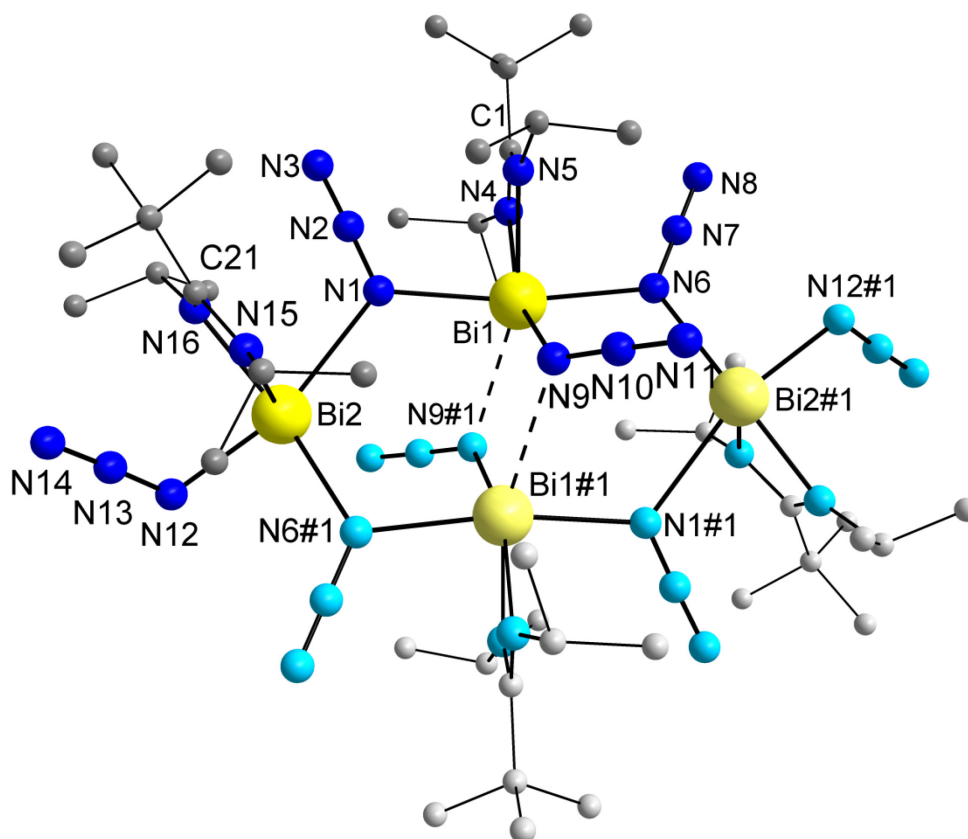


Abb. 2.24: Berechnete (BP86-D) Minimumstruktur von $\{[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_4$ **11'** in der Gasphase. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieäquivalente Atome sind in blassen Farben dargestellt (#1: $-x+1, -y+1, -z+1$). Kontakte über 2.7 \AA sind in gestrichelten Linien und die Bindungen im Amidinat-Liganden in dünnen Linien eingezeichnet.

Die Partialladungen der optimierten Struktur **11'** wurden über die natürliche Besetzungsanalyse (NPA) bestimmt.^[133,134] Gemäß der NPA sind die Ladungen auf dem Bi1-Atom $+1.88 e$ und auf dem Bi2-Atom $+1.73 e$. Die Gesamtladungen auf den Azid-Gruppen liegen zwischen -0.63 und $-0.72 e$ und sind damit nahezu identisch. Zusätzlich ist die Partialladungsverteilung innerhalb der Azid-Einheiten sehr ähnlich (siehe Tab. 2.6). Nach diesen Ergebnissen gibt es keinen Hinweis, dass die Bindungssituation innerhalb der verschiedenen Azid-Gruppen in **11'** unterschiedlich ist. Da die Kristallstruktur im Gegensatz zu der optimierten Struktur **11'** nahezu gleich lange N–N-Bindungen in der N9–N10–N11-Gruppe zeigt, wurde die natürliche Besetzungsanalyse mit genau dem gleichen Niveau der Theorie, jedoch unter Verwendung der Kristallstruktur **11** als geometrische Vorgabe durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich dieses Verhalten auch in den Partialladungen widerspiegelt. Trotz der relativ leichten Veränderungen der zentralen geometrischen Parameter besitzt die Kristallstruktur einheitlich höhere Partialladungen auf den Bi-Atomen sowie Azid-Gruppen, welche den insgesamt höheren ionischen Charakter anzeigt. In **11** weisen die Bi1- und Bi2-Atome eine hohe positive Ladung von $+2.85$ bzw. $+2.80 e$ auf und die Gesamtladungen auf den Azid-Einheiten befindet sich zwischen -1.02 und $-1.15 e$.

Tab. 2.5: Vergleich von ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **11** und **11'**.

	11	11'		11	11'
$d(\text{Bi1-N1})$	2.411(7)	2.432	$d(\text{N1-N2})$	1.230(11)	1.213
$d(\text{Bi1-N4})$	2.241(7)	2.316	$d(\text{N2-N3})$	1.138(12)	1.156
$d(\text{Bi1-N5})$	2.259(7)	2.273	$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})$	178.5(10)	178.3
$d(\text{Bi1-N6})$	2.432(8)	2.447	$d(\text{N6-N7})$	1.221(10)	1.218
$d(\text{Bi1}\cdots\text{N9})$	2.760(9)	2.598	$d(\text{N7-N8})$	1.153(10)	1.152
$d(\text{C1-N4})$	1.341(10)	1.341	$\sphericalangle(\text{N6-N7-N8})$	178.8(9)	179.5
$d(\text{C1-N5})$	1.352(9)	1.341	$d(\text{N9-N10})$	1.161(12)	1.208
$d(\text{Bi2-N1})$	2.668(7)	2.696	$d(\text{N10-N11})$	1.171(13)	1.166
$d(\text{Bi2-N6\#1})$	2.597(8)	2.558	$\sphericalangle(\text{N9-N10-N11})$	178.3(11)	178.8
$d(\text{Bi2-N12})$	2.265(7)	2.270	$d(\text{N12-N13})$	1.203(11)	1.217
$d(\text{Bi2-N15})$	2.260(7)	2.249	$d(\text{N13-N14})$	1.156(12)	1.155
$d(\text{Bi2-N16})$	2.225(6)	2.302	$\sphericalangle(\text{N12-N13-N14})$	176.4(10)	178.0
$d(\text{C21-N15})$	1.342(10)	1.350			
$d(\text{C21-N16})$	1.314(11)	1.330			

Tab. 2.6: Aus einer natürlichen Besetzungsanalyse ermittelte Partialladungen [e] der Verbindungen **11** und **11'**.

	11	11'		11	11'
Bi1	+2.85	+1.88	N8	-1.02	-0.15
Bi2	+2.80	+1.73	N9	-0.92	-0.60
N1	-1.01	-0.65	N10	+0.91	+0.12
N2	+0.87	+0.16	N11	-1.08	-0.24
N3	-0.93	-0.21	N12	-0.93	-0.59
N6	-0.95	-0.70	N13	+0.91	+0.15
N7	+0.82	+0.16	N14	-1.00	-0.19

Infolgedessen sind die Partialladungen auf den N_α - und N_γ -Atomen rund $-1 e$ groß und ca. $+0.9 e$ bei den N_β -Atomen. Auch hier lässt die NPA nicht erkennen, dass die

2. Ergebnisse und Diskussion

N9–N10–N11-Gruppe trotz verschieden langer N–N-Bindungsabstände einen anderen elektronischen Charakter als die restlichen Azid-Einheiten besitzt.

2.1.2. Binäre Polyazid-Verbindungen der Gruppe 15

2.1.2.1. $\text{N}(\text{N}_3)_3$

Die Synthese von $\text{N}(\text{N}_3)_3$, eine allotrope Modifikation des Stickstoffs, der elementar als gasförmiges N_2 -Molekül vorliegt, ist Gegenstand langjähriger Versuche.^[135] Darüber hinaus wurde $\text{N}(\text{N}_3)_3$ auch ausführlich quantenchemisch berechnet.^[136] Eigene Syntheserversuche ausgehend von NF_3 mit den Azidtransfer-Reagenzien NaN_3 , AgN_3 und TmsN_3 führten zu keiner Reaktion, vermutlich aufgrund der thermodynamisch starken N-F-Bindungen im Edukt. Deswegen wurde NCl_3 **14**, welches durch Einleiten von Chlorgas in eine eisgekühlte Pufferlösung aus $\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$ hergestellt wurde, mit NaN_3 , AgN_3 und TmsN_3 umgesetzt. Trimethylsilylazid zeigte keine Reaktion, während Natriumazid und Silberazid explosionsartig mit **14** reagierten. Selbst langsames Auftauen eines Reaktionsansatzes von AgN_3 mit reinem NCl_3 von -196 °C auf -80 °C führte nach ca. 130 Sekunden zur Explosion.

Im Zuge dieser Untersuchungen wurde die Festkörperstruktur von NCl_3 **14** erhalten (siehe Abb. 2.25). Auf eine weitere Diskussion der Struktur wird hier verzichtet, da NCl_3 schon früher publiziert wurde und die Bindungslängen und -winkel gut mit dieser übereinstimmen (siehe Tab. 2.7).^[137]

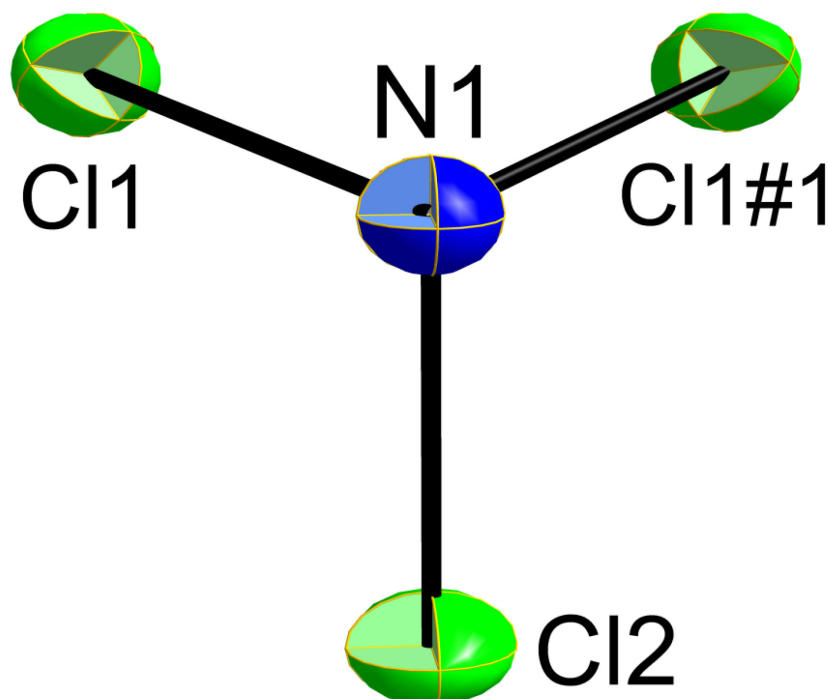


Abb. 2.25: Molekülstruktur von NCl_3 **14**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperation #1: $x, -y+1/2, z$.

2. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 2.7: Vergleich der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von NCl₃ mit Literaturdaten.^[a]

	NCl ₃	NCl ₃ ^[137]
<i>d</i> (N1–C11)	1.760(2)	1.73(2)
<i>d</i> (N1–C12)	1.758(3)	1.77(1)
<i>d</i> (N2–C13)	1.760(2)	1.78(1)
<i>d</i> (N2–C14)	1.769(4)	1.72(2)
<i>d</i> (N3–C15)	1.755(2)	1.77(1)
<i>d</i> (N3–C16)	1.767(3)	1.71(2)
∠(C11–N1–C11#1) ^[b]	107.5(2)	109.6(2)
∠(C11–N1–C12)	107.3(2)	107.4(7)
∠(C13–N2–C13#1) ^[b]	106.9(2)	103.2(8)
∠(C13–N2–C14)	106.8(2)	108.0(9)
∠(C15–N3–C15#2) ^[c]	107.3(2)	105.1(9)
∠(C15–N3–C16)	106.8(2)	108.5(9)

[a] asymmetrische Einheit enthält drei unabhängige NCl₃-Moleküle. Die Daten wurden bei 139(1) K aufgenommen, die Literaturwerte bei 148 K. [b] #1: *x*, $-y+1/2$, *z*. [c] #2: *x*, $-y+3/2$, *z*.

2.1.2.2. Binäre Polyazide von As, Sb und Bi

2.1.2.2.1. Einleitung

Wie eingangs beschrieben, ist die Anzahl von binären Polyazid-Verbindungen im p-Block des Periodensystems relativ gering (siehe Tab. 1.2). Von den neutralen binären Azid-Verbindungen der 15. Gruppe des Typs $E(N_3)_3$ und $E(N_3)_5$ waren zu Beginn dieser Arbeit nur zwei vollständig charakterisiert ($As(N_3)_3$ und $Sb(N_3)_3$),^[41] während Polyazide der leichtesten Elemente ($N(N_3)_3$,^[135] $P(N_3)_3$,^[138] $P(N_3)_5$ ^[139]) bis heute nicht zweifelsfrei isoliert werden konnten. Das Gleiche gilt auch für das Bismutpentaazid. Bis heute wurde nur das Hexaazid-Ion enthaltende Salz $PNP[P(N_3)_6]$ ($PNP = Ph_3P=N=PPh_3$) des Phosphors als vollständig charakterisierte binäre Polyazid-Verbindung veröffentlicht.^[36] Von den schweren homologen Ionen dieser Hauptgruppe waren zu Beginn dieser Arbeit nur $[As(N_3)_6]^-$ ^[42,43] und $[Sb(N_3)_6]^-$ ^[47] bekannt. Parallel zu dieser Arbeit wurden kürzlich jedoch weitere Anionen des Bismuts von den Arbeitsgruppen *A. Schulz et al.* und *Christe et al.* ($[Bi(N_3)_4]^-$,^[140,141] $[Bi(N_3)_5]^{2-}$,^[141] $[Bi(N_3)_6]^{3-}$ ^[140,141]) synthetisiert. Zudem veröffentlichte die Arbeitsgruppe von *A. Schulz et al.* 2013 die erstmalige vollständige Charakterisierung von $Bi(N_3)_3$.^[142]

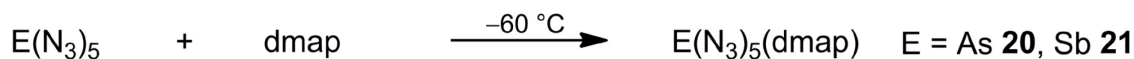
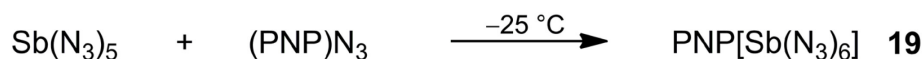
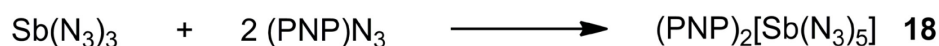
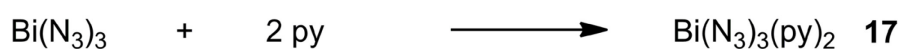
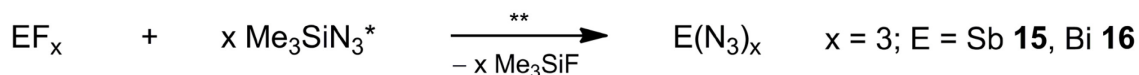
2.1.2.2.2. Synthese

Die neutralen Tri- und Pentaazid-Verbindungen der Elemente As, Sb und Bi wurden durch Reaktion der entsprechenden Elementfluoride (EF_3 , EF_5) mit Trimethylsilylazid synthetisiert (siehe Abb. 2.26). Lediglich $Bi(N_3)_5$ konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden. Weitere Syntheseveruche auch mit *in situ* zugesetzten Lewis-Basen und Reagenzien wie PPh_4N_3 bzw. $PNPN_3$, die durch Salzbildung mit einer zusätzlichen Azid-Gruppe zur Stabilisierung beitragen sollten, führten zu äußerst exothermen (Flammenbildung) zum Teil explosiven Reaktionen. Durch die hohe Oxidationskraft vom Bismutatom in der formalen Oxidationsstufe +V, das jegliche organische Reste sofort oxidiert,^[143] sowie eventuell auch selbst die Stickstoffatome in möglichen Bismutazid-Intermediaten, war die Synthese von $Bi(N_3)_5$ nicht möglich. Dieses Verhalten erklärt ebenfalls das Fehlen der schweren homologen Pentahalogenide des Bismuts.^[4]

Bei allen anderen Reaktionen wurden jeweils alle Fluorid-Ionen vollständig gegen Azid-Einheiten ausgetauscht. Die Triebkraft dieser Reaktionen liegt in der Bildung der thermodynamisch bevorzugten Si-F-Bindung in $TmsF$. Sowohl $TmsF$ als auch $TmsN_3$, das als Reagenz sowie im Überschuss zudem als Lösungsmittel diente, konnten unter vermindertem Druck vergleichsweise einfach entfernt werden, um so die reinen Azid-Verbindungen zu erhalten. Für die Synthese der Triazide $Sb(N_3)_3$ **15** und $Bi(N_3)_3$ **16** bei Raumtemperatur war ein Ultraschallbad förderlich,^[144] dagegen wurden die Pentaazide

2. Ergebnisse und Diskussion

bei tiefer Temperatur hergestellt (-78 °C).^[145] Die temperaturempfindlichen Pentaazide wurden *in situ* durch eine zusätzliche Azid-Gruppe beziehungsweise Lewis-Base in die bei Raumtemperatur stabileren Verbindungen PNP[Sb(N₃)₆] **19**, As(N₃)₅(dmap) **20** und Sb(N₃)₅(dmap) **21** überführt.^[145,146] Zusätzlich wurde noch das basenstabilisierte Bi(N₃)₃(py)₂ **17** und das dianionische Pentaazidoantimonat-Ion [Sb(N₃)₅]²⁻ in der Verbindung (PNP)₂[Sb(N₃)₅] **18** synthetisiert.^[144,146] Alle Verbindungen wurden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten (**15**, **16**: quantitativ; **17**, **19**, **20**: 97%; **18**, **21**: 98 %) und belegen damit das hohe Potential dieser Syntheseroute.



E = As, Sb, Bi

x = 3, 5

* wurde im Überschuss eingesetzt

** x = 3 Ultraschallbad wurde eingesetzt

x = 5 Reaktion wurde bei -78 °C durchgeführt

Abb. 2.26: Synthese der binären Polyazid-Verbindungen **15** – **21**.

Während die beiden basenfreien Triazide **15** und **16** sehr stoß- und reibungsempfindlich sind, zeigen die basenstabilisierten Azide **17**, **20** und **21** ein sehr abgeschwächtes Verhalten und können sehr vorsichtig mit einem nicht teflonbeschichteten Spatel manipuliert werden. Die ionischen Verbindungen **18** und **19** scheinen diesbezüglich nicht sensitiv zu sein. Ein ähnliches Verhalten spiegelt sich auch in den Schmelzpunkten wieder. Bei den Schmelzpunktanalysen wurden Explosionen bei allen Triaziden (**15**: 248; **16**: 254; **17**: 250 °C) und Zersetzungen unter Gasentwicklung sowie Schmelzen bei den basenstabilisierten Pentaaziden beobachtet (**20**: 115; **21**: 104 °C). Einzig die ionischen Verbindungen besitzen einen reversiblen Phasenübergang zwischen fest und flüssig (**18**: 140; **19**: 177 °C).

2.1.2.2.3. NMR-Spektroskopie

Die ^{14}N -NMR-Spektroskopie ist eine nützliche Analysenmethode für die Charakterisierung von Aziden. Ionogene Azide zeigen gewöhnlich zwei Resonanzen bei ca. -128 ppm für das zentrale Stickstoffatom und bei ca. -277 ppm für die beiden terminalen Stickstoffatome. Im ^{14}N -NMR-Spektrum von kovalent gebundenen Aziden (*end-on* über das N_α -Atom) wurden meist drei Signale detektiert, die durch die folgende Ungleichung beschrieben werden können: $\delta(\text{N}_\alpha) < \delta(\text{N}_\gamma) < \delta(\text{N}_\beta)$.^[147] Aufgrund der sehr kurzen Relaxationszeiten, die durch die elektrischen Kernquadrupolmomente der Stickstoffatome zustande kommen, sind die ^{14}N -Resonanzlinien sehr breit und weisen keine Aufspaltung durch die Spin-Spin-Kopplung auf, die eine abgeschätzte $^1J(^{14}\text{N}, ^{14}\text{N})$ -Kopplungskonstante von 30 Hz hätte.^[148] Eine symmetrische Umgebung reduziert die Linienbreite. Die N_β -Atome zeigen die geringste Linienbreite, da sie die lokal höchste Symmetrie besitzen, gefolgt von den N_γ -Atomen. Die größte Linienbreite mit typischerweise mehreren 100 Hz auf halber Höhe haben die N_α -Atome. Schnelle Austausch-Reaktionen von den Azid-Einheiten können zu einer Koaleszenz der N_α - und N_γ -Signale führen. Wenn das Nachbaratom am N_α -Atom auch ein elektrisches Kernquadrupolmoment besitzt, wird dadurch die Linienbreite noch zusätzlich gesteigert. All diese Einflüsse können dazu führen, dass das Signal vom N_α -Atom sehr breit wird und sich häufig nicht vom Grundrauschen abhebt.^[149]

Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **17** – **21** zeigen jeweils die erwarteten Signale für die entsprechenden Kationen bzw. Basen.

Die ^{14}N -NMR-Spektren von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ und $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ zeigen jeweils drei gut aufgelöste Resonanzen für die Azid-Gruppen (**15**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -321$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -169$, $\delta(\text{N}_\beta) = -134$; **16**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -324$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -170$, $\delta(\text{N}_\beta) = -135$ ppm) (siehe Tab. 2.8), die sehr gut mit den Literaturdaten übereinstimmen ($\text{Sb}(\text{N}_3)_3$: $\delta(\text{N}_\alpha) = -325$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -172$, $\delta(\text{N}_\beta) = -136$ ppm)^[41] und den typischen Werten von kovalent gebundenen Azid-Gruppen entsprechen.^[148,149] Die Signale von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ (**17**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -325$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -172$, $\delta(\text{N}_\beta) = -135$ ppm) sind mit denen von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ vergleichbar und zusätzlich wurde ein Signal bei -66 ppm von der Lewis-Base Pyridin beobachtet. Da die basenfreien Triazide sehr schlecht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sind, mussten die Aufnahmezeiten entsprechend verlängert werden. Beim Verwenden von chlorierten Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 wächst dabei die Gefahr von Chlorid-Azid-Austauschreaktionen. Es konnten allerdings selbst nach dreimonatiger Standzeit bei Raumtemperatur in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen keine zusätzlichen Signale detektiert werden (^1H -NMR-Daten eventueller Spezies wie $\text{CH}(\text{N}_3)_3$: 5.77,^[150] CH_2ClN_3 : 5.00,^[151] $\text{CH}_2(\text{N}_3)_2$: 4.48^[150] ppm). 2013 berichteten *A. Schulz et al.* über detaillierte ^{14}N -NMR-Studien mit verschiedenen Aziden der 15. Gruppe. Hierbei stellten sie fest,

2. Ergebnisse und Diskussion

dass die Polyazide bei längeren Reaktionszeiten zur Bildung von HN_3 neigen. Die Autoren vermuten daher, dass die ähnlichen ^{14}N -NMR-Verschiebungen, die für die Sb- und Bi-Triazide detektiert wurden, tatsächlich eher auf gebildetes Hydrogenazid (HN_3 : $\delta(\text{N}_\alpha) = -320$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -168$, $\delta(\text{N}_\beta) = -132$ ppm und ^1H -NMR: $\delta = 4.53$ ppm (sehr breites Signal))^[142] zurückzuführen sind. Hier sind in Zukunft noch detaillierte Studien nötig.

Tab. 2.8: ^{14}N -NMR-Daten der chemischen Verschiebungen [ppm] und Linienbreiten auf halber Höhe der Signale [Hz] in Klammern von binären Polyazid-Verbindungen.

Verbindung	$\delta(\text{N}_\alpha)$ ($\Delta\nu_{1/2}$)	$\delta(\text{N}_\beta)$ ($\Delta\nu_{1/2}$)	$\delta(\text{N}_\gamma)$ ($\Delta\nu_{1/2}$)	$\Delta\delta(\text{N}_\alpha, \text{N}_\gamma)$	LM
Sb(N ₃) ₃ 15	-321 (170)	-134 (26)	-169 (34)	-152	CH ₂ Cl ₂
Sb(N ₃) ₃ ^[41]	-325 (140)	-136 (18)	-172 (23)	-153	CH ₂ Cl ₂
Bi(N ₃) ₃ 16	-324 (140)	-135 (20)	-170 (32)	-154	CH ₂ Cl ₂
Bi(N ₃) ₃ (py) ₂ 17 ^[a]	-325 (580)	-135 (25)	-172 (480)	-153	CH ₂ Cl ₂
(PNP) ₂ [Sb(N ₃) ₅] 18 ^[b]	-250 (420)	-137 (57)	-250 (420)	0	CDCl ₃
PNP[Sb(N ₃) ₆] 19 ^[b]	-283 (690)	-140 (47)	-184 (83)	-99	CDCl ₃
PPh ₄ [Sb(N ₃) ₆] ^[47]	-287 (580)	-141 (63)	-185 (103)	-102	DMSO
As(N ₃) ₅ (dmap) 20 ^[b]	-261 (980)	-140 (96)	-161 (250)	-100	CDCl ₃
As(N ₃) ₅ ^[47]	-282 (k. A.)	-149 (42)	-160 (96)	-122	DMSO
Sb(N ₃) ₅ (dmap) 21 ^[b]	-285 (930)	-141 (56)	-183 (140)	-102	CDCl ₃

[a] ein weiteres Signal vom Pyridin bei $\delta = -66$ ppm ($\Delta\nu_{1/2} = 120$ Hz) wurde beobachtet.

[b] keine zusätzlichen Signale wurden beobachtet.

Die ^{14}N -NMR-Spektren von **19** – **21** zeigen jeweils drei gut aufgelöste Resonanzen für die Azid-Gruppen (**19**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -283$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -184$, $\delta(\text{N}_\beta) = -140$; **20**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -261$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -161$, $\delta(\text{N}_\beta) = -140$; **21**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -285$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -183$, $\delta(\text{N}_\beta) = -141$ ppm), die sehr gut mit ähnlichen Verbindungen in der Literatur übereinstimmen (PPh₄[Sb(N₃)₆]: $\delta(\text{N}_\alpha) = -287$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -185$, $\delta(\text{N}_\beta) = -141$; As(N₃)₅: $\delta(\text{N}_\alpha) = -282$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -160$, $\delta(\text{N}_\beta) = -149$ ppm)^[47] und den typischen Werten von kovalent gebundenen Azid-Gruppen entsprechen.^[148,149] Allerdings wurden keine weiteren ^{14}N -Signale des entsprechenden Kations PNP⁺ bzw. der Lewis-Base DMAP beobachtet. Die Verbindung **18** weist dagegen nur zwei Resonanzen im ^{14}N -NMR-Spektrum auf (**18**: $\delta(\text{N}_\alpha)$ und $\delta(\text{N}_\gamma) = -250$, $\delta(\text{N}_\beta) = -137$ ppm). Die Signale vom N_α- und N_γ-Atom sind deckungsgleich wie bei rein ionischen Aziden, liegen jedoch in einem anderen Bereich und deuten damit auf einen geringen Anteil kovalenten Bindungscharakters dieser Azid-Einheiten im Gegensatz zu rein ionogenen Verbindungen hin.

Unabhängig vom Lösungsmittel weist die chemische Verschiebung vom N_α -Atom den folgenden Trend auf: Je negativer die Azid-Komponente, desto größer wird der δ -Wert. Bei gleichem zentralen Atom erscheint das N_α -Atom im einfach negativ geladenen Anion $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$ (**19**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -283$; $\text{PPh}_4[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$: $\delta(\text{N}_\alpha) = -287^{[47]}$ ppm) hochfeldverschoben im Vergleich zum entsprechenden zweifach negativ geladenen Anion $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ (**18**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -250$ ppm) (siehe Tab. 2.8). Die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der N_α - und N_γ -Atome spiegelt gut die Natur der betreffenden Azid-Gruppe wieder. In den neutralen, basenstabilisierten Aziden **20** und **21** sowie in **19** sind die Differenzen groß (**20**: $\Delta\delta(\text{N}_\alpha, \text{N}_\gamma) = -100$; **21**: $\Delta\delta(\text{N}_\alpha, \text{N}_\gamma) = -102$; **19**: $\Delta\delta(\text{N}_\alpha, \text{N}_\gamma) = -99$ ppm) und zeigen den überwiegend kovalenten Charakter der E–N-Bindungen an. In dem zweifach negativ geladenen Anion von Verbindung **18** sind gut die dominierenden ionischen Anteile der E–N-Bindungen durch den Differenzwert von Null erkennbar.

2.1.2.2.4. IR- und Raman-Spektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie (Infrarot- und Raman-Spektroskopie) ist eine weitere hilfreiche Analyse- und Charakterisierungsmethode zur Charakterisierung der Azid-Gruppe. Im IR ist die symmetrische Valenzschwingung des Azid-Ions inaktiv (verboten) und im Raman die antisymmetrische Valenzschwingung, weshalb sie in dem jeweiligen Spektrum nicht beobachtet werden. Die ionogene Azid-Einheit besitzt ein Inversionszentrum und ändert damit ihr Dipolmoment während der symmetrischen Streckschwingung nicht, dies ist aber erforderlich, um mit dem Vektor des IR-Lichts in Wechselwirkung zu treten. Bei der Raman-Spektroskopie ist die Bedingung für die Detektion, dass sich die Polarisierbarkeit der Spezies während der Schwingung ändert, dies ist allerdings bei der antisymmetrischen Schwingung der ionischen Azid-Gruppe nicht der Fall. Im Gegensatz dazu sind in der kovalent gebundenen Azid-Einheit alle Schwingungen sowohl IR- als auch Raman-aktiv und ihr Auftreten ist ein weiteres Indiz für die Unterscheidung zwischen ionischem und kovalentem E–N-Bindungscharakter in Aziden.

Die Schwingungsspektren der Triazide $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ und $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ zeigen die Anwesenheit von kovalent gebundenen Azid-Gruppen (siehe Abb. 2.27 und Abb. 2.28), da beide Spektren jeweils die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der Azid-Einheiten aufweisen (IR(**15**): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2095, 2082$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1243$; Raman(**15**): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2122, 2095, 2078$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1262, 1246$; IR(**16**): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2069, 2051$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1257, 1250$; Raman(**16**): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2103, 2070, 2054$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1271, 1254 \text{ cm}^{-1}$). Die Daten dieser Valenzschwingungen stimmen gut mit den Literaturwerten bzw. den jeweiligen berechneten Werten (IR($\text{Sb}(\text{N}_3)_3$): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2121, 2085$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1243$; Raman($\text{Sb}(\text{N}_3)_3$): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2123, 2079$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1263, 1248$; ^[41] MP2($\text{Sb}(\text{N}_3)_3$): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) =$

2. Ergebnisse und Diskussion

2183, 2140; $\nu_s(\text{N}_3) = 1243, 1231,^{[41]}$ BP86($\text{Bi}(\text{N}_3)_3$): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2150, 2126$; $\nu_s(\text{N}_3) = 1287, 1278 \text{ cm}^{-1}$) überein (siehe Tab. 2.9).

Tab. 2.9: Vergleich der Wellenzahlen [cm^{-1}] in den experimentellen und berechneten IR- und Raman-Spektren der binären Triazide.

	Schwingung	IR			Raman			Berechnung	
		$\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ 15	$\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ [41]	$\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ 16	$\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ 15	$\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ [41]	$\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ 16	MP2 $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ [41]	BP86 $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ [a]
ν_1	$\nu_{\text{as,IP}}(\text{N}_3)$	2095	2121	2069	2122	2123	2103	2183	2150
ν_2	$\nu_{\text{as,nP}}(\text{N}_3)$	2082	2085	2051	2095, 2078 ^[d]	2079	2070, 2054 ^[d]	2140	2126
ν_3	$\nu_{\text{s,IP}}(\text{N}_3)$	1243	1243	1257	1262	1263	1271	1243	1287
ν_4	$\nu_{\text{s,nP}}(\text{N}_3)$	1243	1243	1250	1246	1248	1254	1231	1278
ν_5	$\delta_{\text{IP}}(\text{N}_3)$	-	-	-	659	660	652	653	623
ν_6	$\delta_{\text{nP}}(\text{N}_3)$	659	659	657, 649 ^[d]	-	-	-	643	623
ν_7	$\gamma_{\text{IP}}(\text{N}_3)$	-	-	-	-	-	-	585	575
ν_8	$\gamma_{\text{nP}}(\text{N}_3)$	583	583	589	-	-	591	567	575
ν_9	$\nu_s(\text{E-N}_3)$	440	442	[b]	386	386	342	456	388
ν_{10}	$\nu_{\text{as}}(\text{E-N}_3)$	-	-	[b]	370	370	309	414	358
ν_{11}	$\delta_{\text{IP}}(\text{E-N}_3)$	[b]	[b]	[b]	-	289	251	258	194
ν_{12}	$\delta_{\text{nP}}(\text{E-N}_3)$	[b]	[b]	[b]	264, 244 ^[d]	264, 247 ^[d]	203, 178 ^[d]	199	164
ν_{13}	$\delta_{\text{nP}}(\text{E-N-N})$	[b]	[b]	[b]	148, 139 ^[d]	153, 141 ^[d]	167, 132 ^[d]	109	76
ν_{14}	$\delta_{\text{IP}}(\text{E-N-N})$	[b]	[b]	[b]	112	115	116	91	65
ν_{15}	τ_{IP}	[b]	[b]	[b]	[c]	[c]	[c]	78	37
ν_{16}	τ_{nP}	[b]	[b]	[b]	[c]	[c]	[c]	56	27

[a] eigene Berechnung. [b] IR-Spektrum wurde nur bis 400 cm^{-1} aufgenommen. [c] Raman-Spektrum wurde nur bis 80 cm^{-1} aufgenommen. [d] Aufhebung der Entartung und somit Aufspaltung der Banden durch Verzerrung von der perfekten C_3 -Symmetrie.

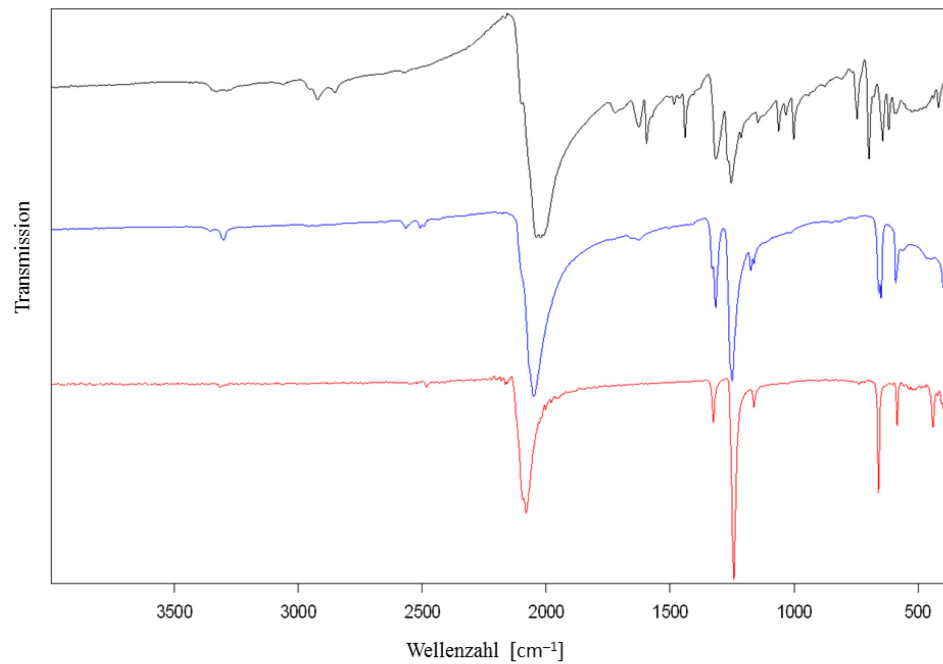


Abb. 2.27: IR-Spektren von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17**, $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ **16** und $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15**. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

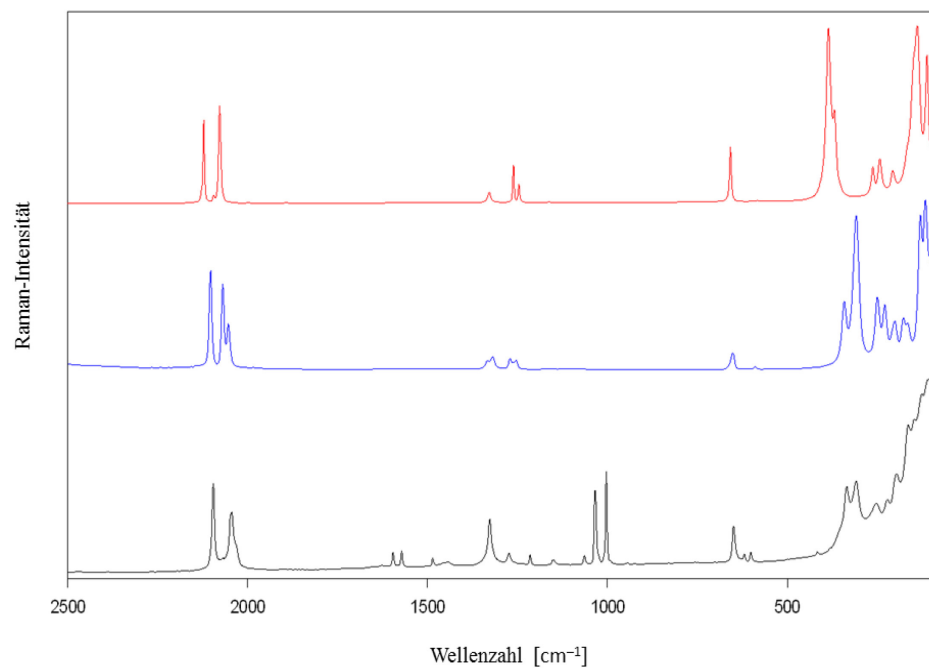


Abb. 2.28: Raman-Spektren von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17**, $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ **16** und $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15**. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

Beim Vorhandensein von mehr als einer Azid-Einheit am selben Zentrum ergeben sich in-Phase (iP) und nicht-in-Phase (nP) Kopplungen der entsprechenden Schwingungen (siehe Tab. 2.9). Bei perfekter C_3 -Symmetrie der Triazide würde die nicht-in-Phase Kopplung zweifach entartet sein. Diese Entartung wird durch Verzerrung der Symmetrie aufgehoben und führt zur Aufspaltung der Banden (siehe Kapitel 2.1.2.2.5). In den IR- und Raman-Spektren von **15** und **16** sind außer den Schwingungen von Tab. 2.9

2. Ergebnisse und Diskussion

noch zusätzliche Fermi-Resonanzen von $\nu_{s,ip}(N_3)$ und $\nu_{s,np}(N_3)$ mit Ober- oder Kombinationsschwingungen in dem Bereich von 1350 bis 1150 cm^{-1} zu verzeichnen. Die Fermi-Resonanz kommt dadurch zustande, dass eine Ober- oder Kombinationsschwingung zufällig die gleiche Frequenz wie eine Normalschwingung besitzt, wodurch zwei auseinandergerückte Banden entstehen (IR(**15**): $\nu_{s,np}(N_3)$ und $(\delta_{ip}(N_3) + \delta_{np}(N_3)) = 1326$, $\nu_{s,np}(N_3)$ und $2\gamma_{np}(N_3) = 1162$; Raman(**15**): $\nu_{s,ip}(N_3)$ und $(2\delta_{ip}(N_3)$ oder $2\delta_{np}(N_3)) = 1329$; IR(**16**): $\nu_{s,np}(N_3)$ und $(\delta_{ip}(N_3) + \delta_{np}(N_3)) = 1332$, 1316; $\nu_{s,np}(N_3)$ und $2\gamma_{np}(N_3) = 1175$, 1162; Raman(**16**): $\nu_{s,ip}(N_3)$ und $(2\delta_{ip}(N_3)$ oder $2\delta_{np}(N_3)) = 1333$, 1320 cm^{-1}). In den IR-Spektren konnten noch bei großen Wellenzahlen schwache Ober- und Kombinationsschwingungen beobachtet werden ($2\nu_s(N_3)$ **15**: 2482; **16**: 2509, 2494; $\nu_{s,np}(N_3) + 2\delta_{np}(N_3)$ **16**: 2566; und $\nu_{as}(N_3) + \nu_s(N_3)$ **15**: 3314, 3287; **16**: 3357, 3303 cm^{-1}), während in den Raman-Spektren im niedrigen Frequenzbereich Banden zu verzeichnen sind (**15**: 209; **16**: 230 cm^{-1}). Diese Raman-Banden können Streckschwingungen von Stickstoffatom-Verbrückungen darstellen (siehe Kapitel 2.1.2.2.5). Die Verbrückung führt zur Verringerung der Gerüst-Valenzschwingungsfrequenzen (IR(**15**): $\nu_s(\text{Sb}-N_3) = 440$; Raman(**15**): $\nu_s(\text{Sb}-N_3) = 386$, $\nu_{as}(\text{Sb}-N_3) = 370$; Raman(**16**): $\nu_s(\text{Bi}-N_3) = 342$, $\nu_{as}(\text{Bi}-N_3) = 309$ cm^{-1}) und zur Erhöhung der entsprechenden Gerüst-Deformationsschwingungsfrequenzen (Raman(**15**): $\delta_{np}(\text{Sb}-N_3) = 264$, 244; $\delta_{np}(\text{Sb}-N-N) = 148$, 139; $\delta_{ip}(\text{Sb}-N-N) = 112$; Raman(**16**): $\delta_{ip}(\text{Bi}-N_3) = 251$, $\delta_{np}(\text{Bi}-N_3) = 203$, 178; $\delta_{np}(\text{Bi}-N-N) = 167$, 132; $\delta_{ip}(\text{Bi}-N-N) = 116$ cm^{-1}) bei den beobachteten Banden, im Vergleich zu den berechneten Wellenzahlen (MP2($\text{Sb}(N_3)_3$): $\nu_s(\text{Sb}-N_3) = 456$, $\nu_{as}(\text{Sb}-N_3) = 414$, $\delta_{ip}(\text{Sb}-N_3) = 258$, $\delta_{np}(\text{Sb}-N_3) = 199$, $\delta_{np}(\text{Sb}-N-N) = 109$, $\delta_{ip}(\text{Sb}-N-N) = 91$;^[41] BP86($\text{Bi}(N_3)_3$): $\nu_s(\text{Bi}-N_3) = 388$, $\nu_{as}(\text{Bi}-N_3) = 358$, $\delta_{ip}(\text{Bi}-N_3) = 194$, $\delta_{np}(\text{Bi}-N_3) = 164$, $\delta_{np}(\text{Bi}-N-N) = 76$, $\delta_{ip}(\text{Bi}-N-N) = 65$ cm^{-1}), in denen die Verbrückung nicht berücksichtigt wurde. Die Verbindung $\text{Bi}(N_3)_3(\text{py})_2$ zeigt Absorptionsbanden (siehe Abb. 2.27 und Abb. 2.28) von den antisymmetrischen (IR(**17**): $\nu_{as}(N_3) = 2100$, 2040, 2022; Raman(**17**): $\nu_{as}(N_3) = 2095$, 2044, 2030 cm^{-1}) und symmetrischen Valenzschwingungen (IR(**17**): $\nu_s(N_3) = 1316$, 1267, 1254; Raman(**17**): $\nu_s(N_3) = 1327$, 1274 cm^{-1}) sowie von den nur im IR nicht verdeckten Deformationsschwingungen (IR(**17**): $\delta(N_3) = 642$, 618 cm^{-1}) der Azid-Gruppen, die in demselben Bereich wie von $\text{Bi}(N_3)_3$ liegen. Diese Daten stimmen gut mit den Schwingungswerten der Berechnung überein (BP86($\text{Bi}(N_3)_3(\text{py})_2$): $\nu_s(N_3) = 1308$, 1304, 1289; $\delta(N_3) = 634$, 611 cm^{-1}), nur die Wellenzahlen der antisymmetrischen Schwingungen wurden etwas zu hoch berechnet (BP86($\text{Bi}(N_3)_3(\text{py})_2$): $\nu_{as}(N_3) = 2124$, 2108, 2107 cm^{-1}).

Die antisymmetrischen (IR(**18**): $\nu_{as}(N_3) = 2093$, 2072, 2049, 2020; Raman(**18**): $\nu_{as}(N_3) = 2097$, 2076, 2053, 2035; IR(**19**): $\nu_{as}(N_3) = 2085$; Raman(**19**): $\nu_{as}(N_3) = 2115$, 2085 cm^{-1})

Tab. 2.10: Vergleich der Wellenzahlen [cm^{-1}] von den antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Azid-Einheiten in den experimentellen und berechneten IR- und Raman-Spektren von binären Polyazid-Verbindungen.

Verbindung	Schwingung	IR	Raman	Berechnung
$\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ 15	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	2095, 2082/ 1243	2122, 2095, 2078/ 1262, 1246	2183, 2140/ 1243, 1231 ^[a]
$\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ ^[41]	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	2121, 2085/ 1243	2123, 2079/ 1263, 1248	2183, 2140/ 1243, 1231 ^[a]
$\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ 16	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	2069, 2051/ 1257, 1250	2103, 2070, 2054/ 1271, 1254	2150, 2126/ 1287, 1278 ^[b]
$\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ 17	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	2100, 2040, 2022/ 1316, 1267, 1254	2095, 2044, 2030/ 1327, 1274	2124, 2108, 2107/ 1308, 1304, 1289 ^[b]
$(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ 18	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	2093, 2072, 2049, 2020/ 1310, 1297, 1239	2097, 2076, 2053, 2035/ 1333, 1323, 1273	2136 – 2069/ 1327 – 1312 ^[b]
$\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ 19	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	2085/ 1334, 1308, 1262	2115, 2085/ 1336, 1274, 1262	2138 – 2121/ 1305 – 1299 ^[b]
$\text{PPh}_4[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ ^[47]	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	2086, 2016/ 1337, 1318, 1264	2116, 2087, 2075, 2018/ 1319, 1275	2219 – 2193/ 1273 – 1267 ^[c]
$\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ 20	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	2107, 2098, 2070/ 1315, 1254, 1246	2111, 2094, 2081, 2069/ 1315, 1259, 1247	2149 – 2128/ 1289 – 1279 ^[b]
$\text{As}(\text{N}_3)_5$ ^[47]	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	k. A.	2162, 2135, 2114/ 1262, 1250	2249 – 2191/ 1310 – 1276 ^[c]
$\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ 21	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	2115, 2077/ 1327, 1252	2120, 2097, 2086/ 1312, 1262, 1253	2145 – 2121/ 1292 – 1281 ^[b]
$\text{Sb}(\text{N}_3)_5$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)/\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	nicht gemessen	2149, 2135, 2117, 2093/ 1259, 1250, 1241, 1224	2198 – 2160/ 1262 – 1238 ^[c]

[a] MP2.^[41] [b] BP86 (eigene Berechnung). [c] MP2.^[47]

2. Ergebnisse und Diskussion

und symmetrischen (IR(**18**): $\nu_s(\text{N}_3) = 1310, 1297, 1239$; Raman(**18**): $\nu_s(\text{N}_3) = 1333, 1323, 1273$; IR(**19**): $\nu_s(\text{N}_3) = 1334, 1308, 1262$; Raman(**19**): $\nu_s(\text{N}_3) = 1336, 1274, 1262 \text{ cm}^{-1}$) (siehe Tab. 2.10) Valenzschwingungen der Azid-Einheiten der beiden Salze $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ **18** und $\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ **19** sind sehr gut in den entsprechenden Spektren zu beobachten (siehe Abb. 2.29 und Abb. 2.30), während die Deformationsschwingungen nur im IR-Spektrum des Hexaazidokomplexes **19** eindeutig zugeordnet werden konnten (IR(**19**): $\delta(\text{N}_3) = 663, \gamma(\text{N}_3) = 581 \text{ cm}^{-1}$).

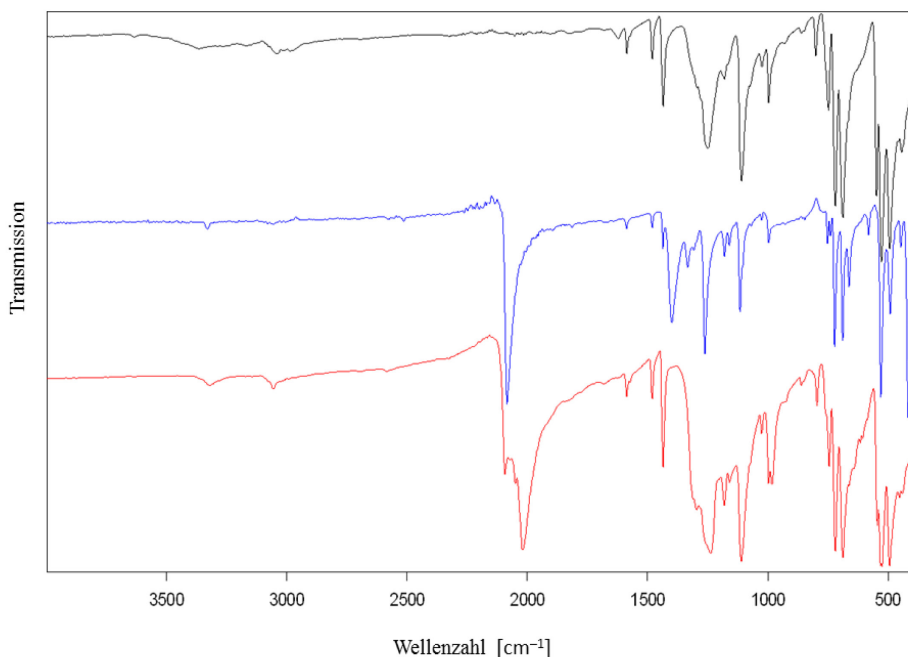


Abb. 2.29: IR-Spektren von PNP, $\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ **19** und $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ **18**. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

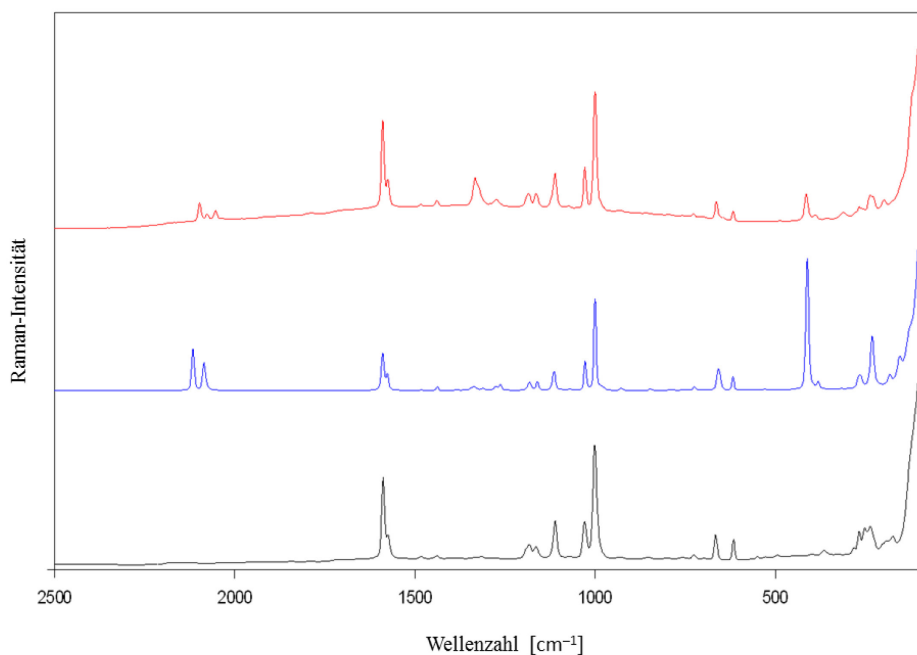


Abb. 2.30: Raman-Spektren von PNP, $\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ **19** und $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ **18**. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

Die berechneten Wellenzahlen für den dianionischen Pentaazidokomplex **18** stimmen gut mit den gemessenen Werten überein (BP86((PNP)₂[Sb(N₃)₅]): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2136 - 2069$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1327 - 1312 \text{ cm}^{-1}$). Anders ist dies bei Komplex **19**. Hier erweisen sich die Wellenzahlen der antisymmetrischen Valenzschwingungen der Azid-Einheiten als etwas zu hochfrequent (BP86(PNP[Sb(N₃)₆]): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2138 - 2121 \text{ cm}^{-1}$). Der Bereich der symmetrischen Streckschwingungen der Azid-Gruppen ist zu schmal, liegt jedoch im erwarteten Wellenzahlenbereich (BP86(PNP[Sb(N₃)₆]): $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1305 - 1299 \text{ cm}^{-1}$). Die Übereinstimmung der experimentellen Wellenzahlen mit den Literaturwerten ist gut (IR(PPh₄[Sb(N₃)₆]): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2086, 2016$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1337, 1318, 1264$; $\delta(\text{N}_3) = 663$, $\gamma(\text{N}_3) = 580$; Raman (PPh₄[Sb(N₃)₆]): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2116, 2087, 2075, 2018$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1319, 1275$; $\delta(\text{N}_3) = 653 \text{ cm}^{-1}$).^[41]

Die Deformationsschwingungen der Azid-Gruppen sind von den basenstabilisierten Verbindungen As(N₃)₅(dmap) und Sb(N₃)₅(dmap) nur in den IR-Spektren den Banden (IR(**20**): $\delta(\text{N}_3) = 681, 670$; $\gamma(\text{N}_3) = 571, 560$; IR(**21**): $\delta(\text{N}_3) = 660$, $\gamma(\text{N}_3) = 578, 557 \text{ cm}^{-1}$) zuzuordnen, während die höherfrequenten Schwingungen der Azid-Einheiten (IR(**20**): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2107, 2098, 2070$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1315, 1254, 1246$; Raman(**20**): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2111, 2094, 2081, 2069$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1315, 1259, 1247$; IR(**21**): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2115, 2077$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1327, 1252$; Raman(**21**): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2120, 2097, 2086$; $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1312, 1262, 1253 \text{ cm}^{-1}$) (siehe Tab. 2.10) in den IR- wie auch in den Raman-Spektren eindeutig zu finden sind (siehe Abb. 2.31 und Abb. 2.32).

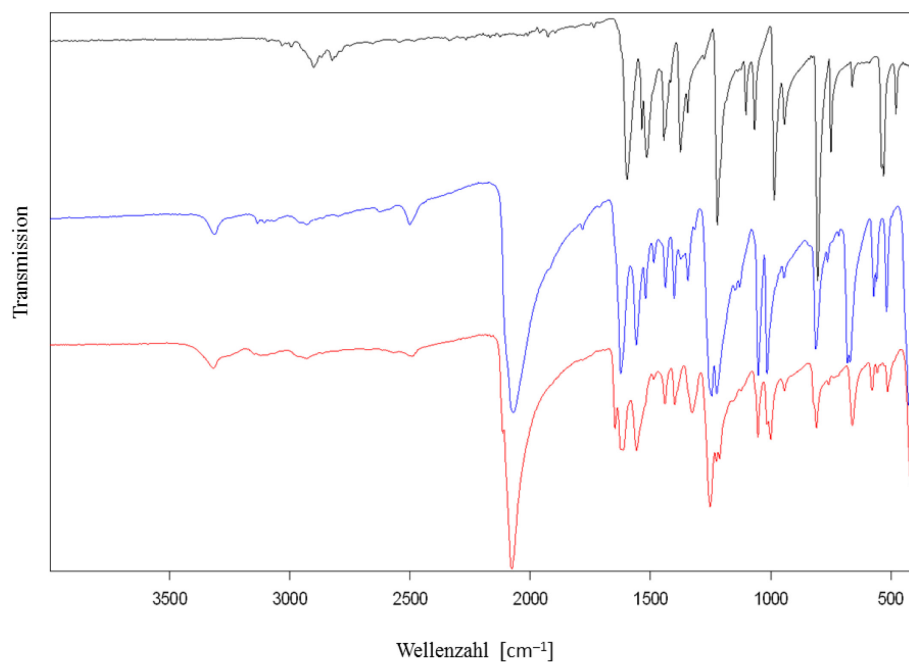


Abb. 2.31: IR-Spektren von DMAP, As(N₃)₅(dmap) **20** und Sb(N₃)₅(dmap) **21**. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

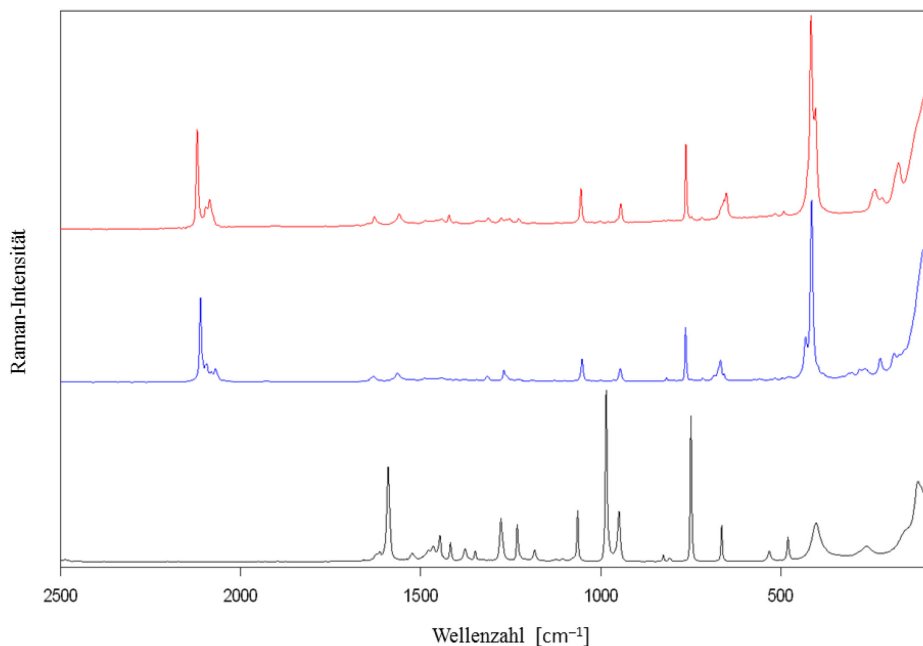


Abb. 2.32: Raman-Spektren von DMAP, $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **20** und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **21**. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

Für beide Verbindungen **20** und **21** sind die berechneten antisymmetrischen Valenzschwingungen zu höheren Wellenzahlen verschoben (BP86($\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$)): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2149 - 2128$; BP86($\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$)): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2145 - 2121 \text{ cm}^{-1}$), wohingegen die der symmetrischen Streckschwingungen der Azid-Einheiten vergleichsweise gut übereinstimmen (BP86($\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$)): $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1289 - 1279$; BP86($\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$)): $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1292 - 1281 \text{ cm}^{-1}$).

Der Wellenzahlenbereich, die Anzahl der Banden als auch die jeweiligen Intensitäten der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Azid-Einheiten geben Informationen über die Azid-Verbindungen, ihre Symmetrien und die Anzahl der Azid-Gruppen sowie über die Natur der entsprechenden E–N-Bindungen. Die Lage dieser Schwingungen wird nur zu einem geringen Anteil von der Masse des Zentralatoms beeinflusst. Der Hauptteil kommt durch den E–N-Bindungscharakter zustande, welcher sich dann auf die $\text{N}_\alpha\text{--N}_\beta\text{--}$ und $\text{N}_\beta\text{--N}_\gamma\text{--}$ -Bindungsstärken auswirkt und damit auf die Kraftkonstanten der $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)\text{-}$ und $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)\text{-}$ Schwingungen. Bei ca. 2000 bzw. 1370 cm^{-1} fangen die Bereiche der antisymmetrischen bzw. symmetrischen Valenzschwingungen der ionischen Azide an^[55] und werden bei kovalent gebundenen Aziden für die antisymmetrische Streckschwingung zum hochfrequenten bzw. für die symmetrische Streckschwingung zum niederfrequenten Bereich verschoben. Wie in Tab. 2.10 gezeigt, führt negative Ladung auf dem Molekül zu einer Erhöhung der Ionizität der Azid-Einheiten und somit zur erwarteten Verschiebung zu niedrigeren $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)\text{-}$ sowie höheren $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)\text{-}$ Schwingungsfrequenzen. Dies lässt sich am besten in den Raman-Spektren bei den $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)\text{-}$ Schwingungen verfolgen, weil die Raman-Linien im Gegensatz zu den IR-

Banden deutlich schmaler und damit präziser sind. Zudem liegen die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Schwingungen in einem Bereich, der nicht von Kationen- oder Lewis-Basen-Resonanzen überlagert ist. Beispielsweise hat $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$: 2122, 2095, 2078 cm^{-1}) einen höheren kovalenten Sb–N-Bindungscharakter als $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$: 2097, 2076, 2053, 2035 cm^{-1}) und die kovalenten Bindungsanteile der Azid-Einheiten nehmen von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$: 2149, 2135, 2117, 2093 cm^{-1}) über $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$: 2120, 2097, 2086 cm^{-1}) zu $\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$: 2115, 2085 cm^{-1}) ab.

2.1.2.2.5. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und theoretische Berechnungen

Einkristalle von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15** wurden direkt auf dem Röntgendiffraktometer in einer Miniaturzonenschmelzanlage^[152] mit fokussierendem Infrarot-Laser in einer abgeschmolzenen Quarzkapillare unter Argon-Atmosphäre gezüchtet (siehe Abb. 2.33).

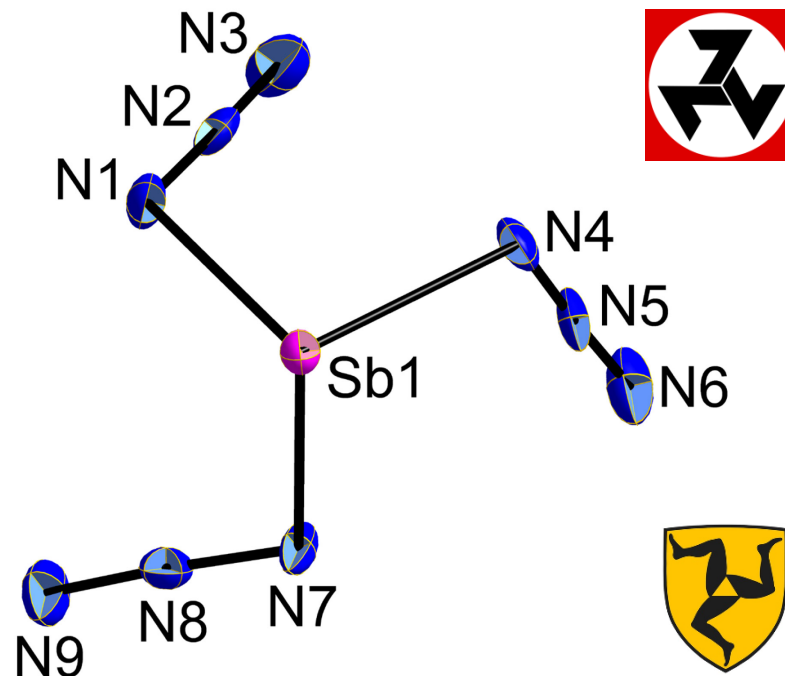


Abb. 2.33: Molekülstruktur von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15**. Thermal ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zusätzlich sind oben rechts das Symbol der AWB und unten rechts das Wappen von der Stadt Füssen abgebildet.

Der IR-Laser erlaubte eine sehr kontrollierte Erwärmung der Probe und demzufolge eine Optimierung der Kristallwachstumsbedingungen, in der die Verbindung **15** sublimierte ohne sich verhältnismäßig stark zu zersetzen. **15** ist das zweite Polymorph von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$. Dies wurde durch die Messung der Elementarzelle von **15** bei 223 K und bei Raumtemperatur verifiziert, da keine Phasenumwandlung in diesem Temperaturbereich zu beobachtet war. Die zuvor veröffentlichte Verbindung **15'** weist im Festkörper perfekt C_3 -symmetrische Moleküle auf,^[41] wohingegen **15** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit kristallisiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Azid-Gruppen in **15** sind propellerartig, verdrillt um das Antimonzentrum angeordnet. Die Molekülstruktur von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ hat starke Ähnlichkeit mit triskelischen Anordnungen, die z. B. im Symbol der AWB oder im Wappen von der Stadt Füssen vorkommen. Im Gegensatz zum nahezu trigonal-planaren $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Kation^[32] führt das stereochemisch aktive, freie Elektronenpaar am Antimonatom in **15** zu einer trigonal-pyramidalen Anordnung der Azid-Einheiten. Die Azid-Gruppen sind nahezu linear (N1–N2–N3 178.5(6), N4–N5–N6 177.4(6), N7–N8–N9 177.4(6)°) und die Sb–N-Bindungslängen variieren untereinander geringfügig (Sb1–N1 2.151(5), Sb1–N4 2.119(5), Sb1–N7 2.136(5) Å) (siehe Tab. 2.11), wohingegen in **15'** durch die C_3 -Symmetrie alle Winkel (N–N–N 178.3°) und Bindungslängen (Sb–N 2.119 Å) den jeweils gleichen Wert aufweisen.^[41] Ein Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden für $\text{Sb}(\text{N}_3)_2\text{Cl}$ (N–N–N 177, 178.8°; Sb–N 2.144, 2.152 Å) zeigt eine gute Übereinstimmung.^[153] Die N_α – N_β -Bindungsabstände (N1–N2 1.231(7), N4–N5 1.248(7), N7–N8 1.235(7) Å) in **15** sind länger als die N_β – N_γ -Bindungsabstände (N2–N3 1.125(7), N5–N6 1.128(7), N8–N9 1.133(8) Å). Dies zeigt sich auch in **15'** (N_α – N_β : 1.233, N_β – N_γ : 1.131 Å)^[41] und $\text{Sb}(\text{N}_3)_2\text{Cl}$ (N_α – N_β : 1.22, N_β – N_γ : 1.13 Å).^[153]

Tab. 2.11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **15**.

	15		15
$d(\text{Sb1-N1})$	2.151(5)	$d(\text{N1-N2})$	1.231(7)
$d(\text{Sb1-N4})$	2.119(5)	$d(\text{N2-N3})$	1.125(7)
$d(\text{Sb1-N7})$	2.136(5)	$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})$	178.5(6)
$d(\text{Sb1}\cdots\text{N1\#1})$	2.768(5)	$d(\text{N4-N5})$	1.248(7)
$d(\text{Sb1}\cdots\text{N4\#2})$	2.819(5)	$d(\text{N5-N6})$	1.128(7)
$d(\text{Sb1}\cdots\text{N7\#3})$	2.659(5)	$\sphericalangle(\text{N4-N5-N6})$	177.4(6)
		$d(\text{N7-N8})$	1.235(7)
		$d(\text{N8-N9})$	1.133(8)
		$\sphericalangle(\text{N7-N8-N9})$	177.4(6)

Zudem lassen sich noch drei weitere Kontakte über N_α -verbrückte Azid-Gruppen von benachbarten Molekülen beobachten. Diese asymmetrischen Verbrückungen über Azid-Einheiten bilden drei viergliedrige Ringe (Parallelogramme), die jeweils aus zwei Antimonatomen und zwei N_α -Atomen bestehen und an das Logo von Mitsubishi erinnern (siehe Abb. 2.34). Dieses Strukturmotiv tritt auch in **15'** auf. In dieser Verbindung sind die $\text{Sb}\cdots\text{N}$ -Kontakte äquidistant aufgrund der C_3 -Symmetrie (2.844 Å),^[41] während in

15 unterschiedliche Sb···N-Abstände auftreten (Sb1···N1#1 2.768(5), Sb1···N4#2 2.819(5), Sb1···N7#3 2.659(5) Å). Weiterhin führen diese intermolekularen Verknüpfungen zu einem schichtartigen Aufbau im Festkörper. Die Koordinationsgeometrie um das zentrale Antimonatom in **15** kann als verzerrt einfach-überkapptes Oktaeder mit einem stereochemisch aktiven, freien Elektronenpaar in der überkappten Position beschrieben werden. Durch den großen sterischen Anspruch des freien Elektronenpaares sind alle N···Sb···N-Winkel (N1#1···Sb1···N4#2 124.1(1), N1#1···Sb1···N7#3 121.6(2), N4#2···Sb1···N7#3 98.9(2)°) im Gegensatz zum idealen Oktaeder (90°) stark vergrößert, wohingegen die N–Sb–N-Winkel (N1–Sb1–N4 88.4(2), N1–Sb1–N7 88.5(2), N4–Sb1–N7 89.9(2)°) entsprechend ein wenig verkleinert sind. Trotz kürzerer Sb···N-Kontakte in **15'** sind die Dichten von beiden Verbindungen nahezu gleich (**15**: 2.81; **15'**: 2.83^[41] g cm⁻³ jeweils bei 223 K). Daher kann allein durch die kristallographischen Daten nicht entschieden werden, welches Polymorph thermodynamisch stabiler ist. Die Strukturen unterscheiden sich allerdings im Aufbau der Schichten. In **15** sind die Schichten über Translation parallel zur *b*-Achse äquivalent, während in **15'** diese über Inversion miteinander verwandt sind.

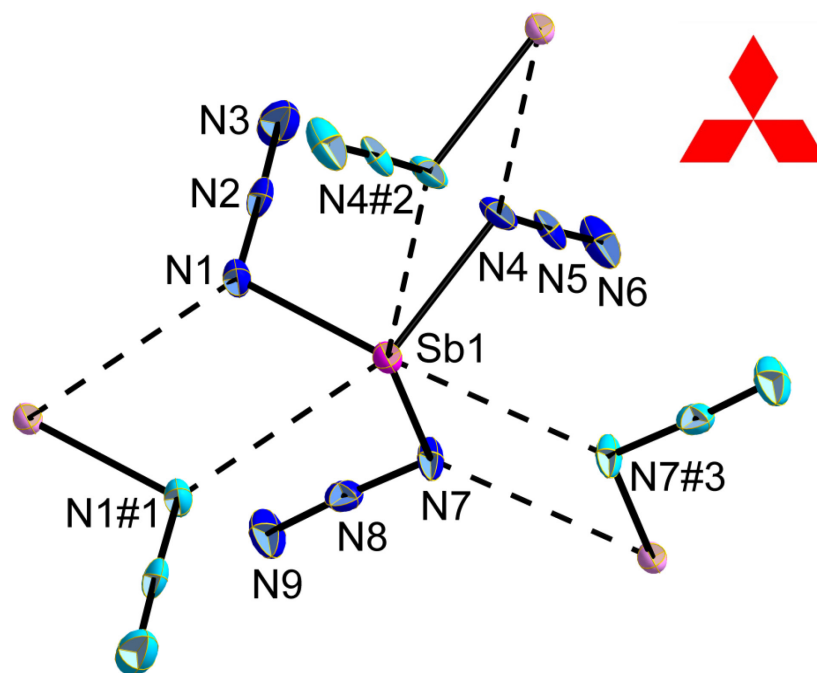


Abb. 2.34: Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **15**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriegenerierte Atome sind in blassen Farben dargestellt (#1: $-x, -y+1, -z+2$; #2: $-x+1, -y+1, -z+1$; #3: $-x, -y+1, -z+1$). Die Kontakte sind in gestrichelten Linien eingezeichnet. Zusätzlich ist oben rechts das Logo von Mitsubishi abgebildet.

Einkristalle von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17** (siehe Abb. 2.35) wurden nach 48-stündiger Lagerung bei 0 °C in einer CH_2Cl_2 /Pyridin-Lösung erhalten. **17** kristallisiert in der orthorhombischen, nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Cmc2_1$ mit vier unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die absolute Struktur wurde durch Verfeinerung des Flack-

Parameter zu -0.001 bestimmt, mit einer Standardabweichung von 0.006 .^[154] Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Pyridin-Molekül, einer Azid-Gruppe auf einer allgemeinen Lage und einer Azid-Gruppe in der Spiegelebene sowie dem zentralen Bismutatome, das ebenfalls in der Spiegelebene liegt.

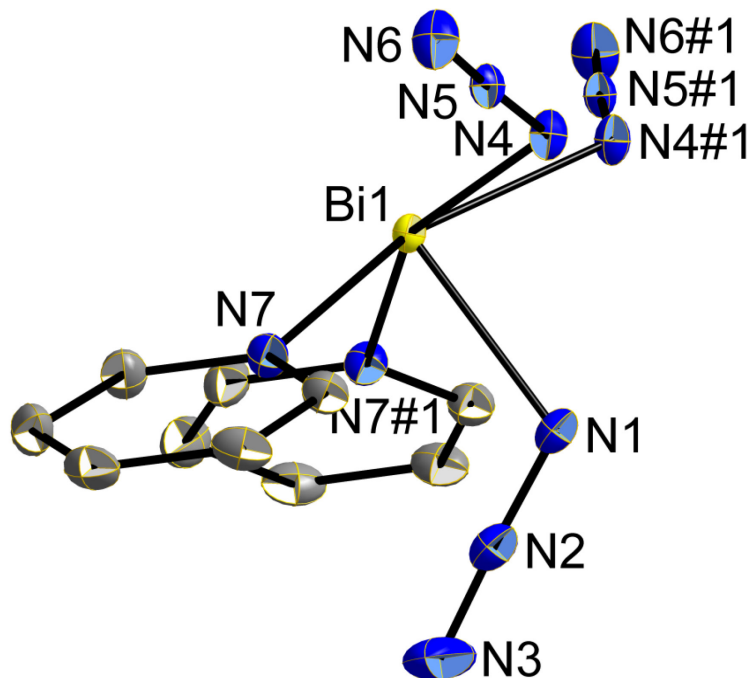


Abb. 2.35: Molekülstruktur von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieoperation (#1: $-x+1, y, z$).

In Verbindung **17** wird das Bismutatome von zwei Pyridin-Basen und drei Azid-Einheiten koordiniert. Die Azid-Gruppe auf der allgemeinen Lage (N1–N2–N3) ist terminal gebunden, während die beiden anderen Azid-Gruppen (N4–N5–N6, N4#1–N5#1–N6#1) jeweils über das N_α -Atom einen asymmetrisch verbrückenden Modus einnehmen. Im Festkörper bildet **17** somit eine endlose Kettenstruktur mit 2_1 -Symmetrie aus (siehe Abb. 2.36). Jedes Bismutatome weist die Koordinationszahl 7 auf und die Koordinationsgeometrie um das Bismutzentrum kann als verzerrt einfach-überkapptes trigonales Prisma mit der terminalen Azid-Gruppe (N1–N2–N3) in der apikalen Position beschrieben werden.

Die einzigen vor dieser Arbeit bekannten basenstabilisierten Azid-Verbindungen der Gruppe 15 sind $\text{As}(\text{N}_3)_2\text{Cl}(\text{py})$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)\text{Cl}_2(\text{py})_2$.^[155] Diese Verbindungen sowie das kürzlich veröffentlichte organometallische Bismutazid $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{BiN}_3$ liegen im Festkörper als isolierte Moleküle vor, wohingegen die Verbindung $\{[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_2$ ein Dimer bildet und noch zusätzlich schwache Kontakte besitzt, die zu einer kettenartigen Struktur führen.^[115] Die 2013 veröffentlichte Festkörperstruktur von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ zeigt eine analoge Schichtstruktur wie $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15**.^[142] Die

Azid-Gruppen in **17** weichen nur leicht von der Linearität ab (N1–N2–N3 177.4(5), N4–N5–N6 bzw. N4#1–N5#1–N6#1 176.8(2)°) und die N_α–N_β-Bindungsabstände (N1–N2 1.214(4), N4–N5 bzw. N4#1–N5#1 1.213(3) Å) sind länger als die N_β–N_γ-Bindungsabstände (N2–N3 1.138(5), N5–N6 bzw. N5#1–N6#1 1.148(3) Å) (siehe Tab. 2.12). Dies zeigt sich auch in [2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]₂BiN₃ (N–N–N 177.6°; N_α–N_β 1.193; N_β–N_γ 1.157 Å)^[115] und {[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]Bi(N₃)₂]₂ (N–N–N 176.4, 178.9°; N_α–N_β 1.156, 1.199; N_β–N_γ 1.159, 1.143 Å)^[115] sowie Bi(N₃)₃ (N–N–N 178.5, 179.2, 178.4°; N_α–N_β 1.218, 1.225, 1.214; N_β–N_γ 1.135, 1.130, 1.154 Å)^[142] Eine Azid-Gruppe in {[2-(Me₂NCH₂)C₆H₄]Bi(N₃)₂]₂ weist eine entgegengesetzte Bindungslängendifferenz auf. Dies wurde allerdings von den Autoren nicht diskutiert, stattdessen teilen sie mit die Bindungslängen seien wie erwartet.^[115]

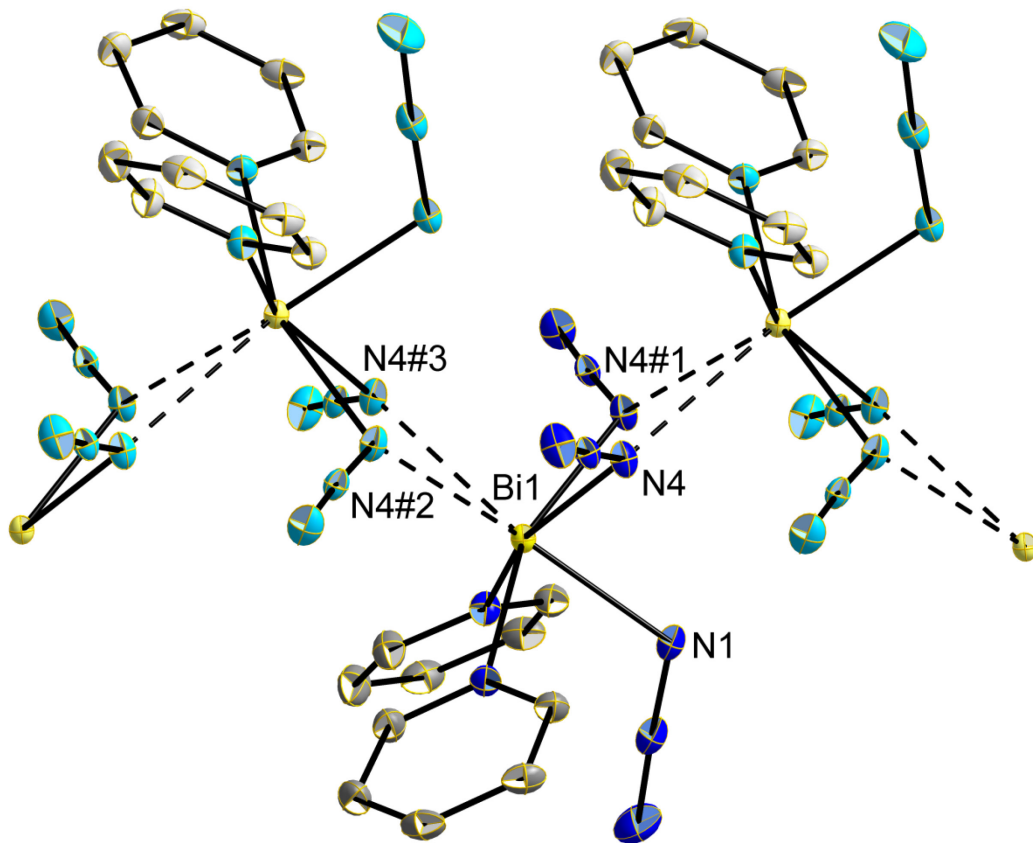


Abb. 2.36: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **17**. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetriegenerierte Atome sind in blassen Farben dargestellt (#2: $x, -y+2, z-1/2$; #3: $-x+1, -y+2, z-1/2$), bis auf die Atome mit #1-Symmetrie (#1: $-x+1, y, z$). Die Kontakte sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Die terminale Azid-Einheit in **17** zeigt die kürzeste Bi–N-Bindungslänge (Bi1–N1 2.277(3) Å), wohingegen die Bi–N-Bindungslängen der Pyridin-Basen zum Bismutzentrum (Bi1–N7 bzw. Bi1–N7#1 2.618(2) Å) zwischen den Bindungsabständen der verbrückenden Azid-Einheiten und dem Bi-Atom (Bi1–N4 bzw. Bi1–N4#1 2.304(2), Bi1⋯N4#2 bzw. Bi1⋯N4#3 2.797(2) Å) liegen. Die Abstände sind größer als die

2. Ergebnisse und Diskussion

Summe der kovalenten Radien vom Bismut- und Stickstoffatom ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi-N}) = 2.22 \text{ \AA}$),^[119] jedoch kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien der entsprechenden Atome ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Bi}\cdots\text{N}) = 3.62 \text{ \AA}$).^[118] Zusätzlich sollte die in Kapitel 2.1.1.4 beschriebene CSD-Recherche und die zu einem gewissen Grad willkürliche Festlegung des kovalenten Bi-N-Bindungsabstandes auf maximal 2.7 Å betrachtet werden. Hinsichtlich dieser ungenauen Definition sollten die Kontakte Bi1 \cdots N4#2 und Bi1 \cdots N4#3 (2.797(2) Å) eher als schwache attraktive Wechselwirkungen angesehen werden. Für die Verbindung $\{[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_2$ wird für die Dimerisierung ein Abstand von 2.726 Å angegeben und für den kettenartigen Aufbau beträgt der Abstand 3.080 Å, jeweils zwischen den N $_{\alpha}$ - und Bi-Atomen,^[115] während in Bi(N₃)₃ die Bi \cdots N-Kontakte 2.578, 2.649 und 2.685 Å lang sind.^[142]

Tab. 2.12: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindung **17**.

	17		17
$d(\text{Bi1-N1})$	2.277(3)	$d(\text{N1-N2})$	1.214(4)
$d(\text{Bi1-N4})$	2.304(2)	$d(\text{N2-N3})$	1.138(5)
$d(\text{Bi1-N7})$	2.618(2)	$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})$	177.4(5)
$d(\text{Bi1-N4\#1})$	2.304(2)	$d(\text{N4-N5})$	1.213(3)
$d(\text{Bi1-N7\#1})$	2.618(2)	$d(\text{N5-N6})$	1.148(3)
$d(\text{Bi1}\cdots\text{N4\#2})$	2.797(2)	$\sphericalangle(\text{N4-N5-N6})$	176.8(2)
$d(\text{Bi1}\cdots\text{N4\#3})$	2.797(2)	$d(\text{N4\#1-N5\#1})$	1.213(3)
		$d(\text{N5\#1-N6\#1})$	1.148(3)
		$\sphericalangle(\text{N4\#1-N5\#1-N6\#1})$	176.8(2)

Die gebildeten Ketten in **17** weisen noch zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Ketten (symmetrieäquivalent über C-Zentrierung) über die N6-Atome der verbrückenden Azid-Gruppen und die *meta* H2-Atome der Pyridin-Basen auf, die zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks führen (siehe Abb. 2.37). Die C2-H2 \cdots N6#4-Wasserstoffbrückenbindungen zeigen einen typischen H \cdots N-Abstand (H2 \cdots N6#4 2.59 Å) und C-H \cdots N-Winkel (C2-H2 \cdots N6#4 128.6°) von nicht-klassischen H-Brückenbindungen, aber die nahezu hexagonale Anordnung (die Winkel des Rhombus, der von benachbarten Ketten gebildet wird, sind 52.9° und 127.1° groß) der Ketten parallel zur *c*-Achse lässt hingegen die dichteste Packung als bedeutender für die Zusammensetzung dieser Struktur erscheinen.

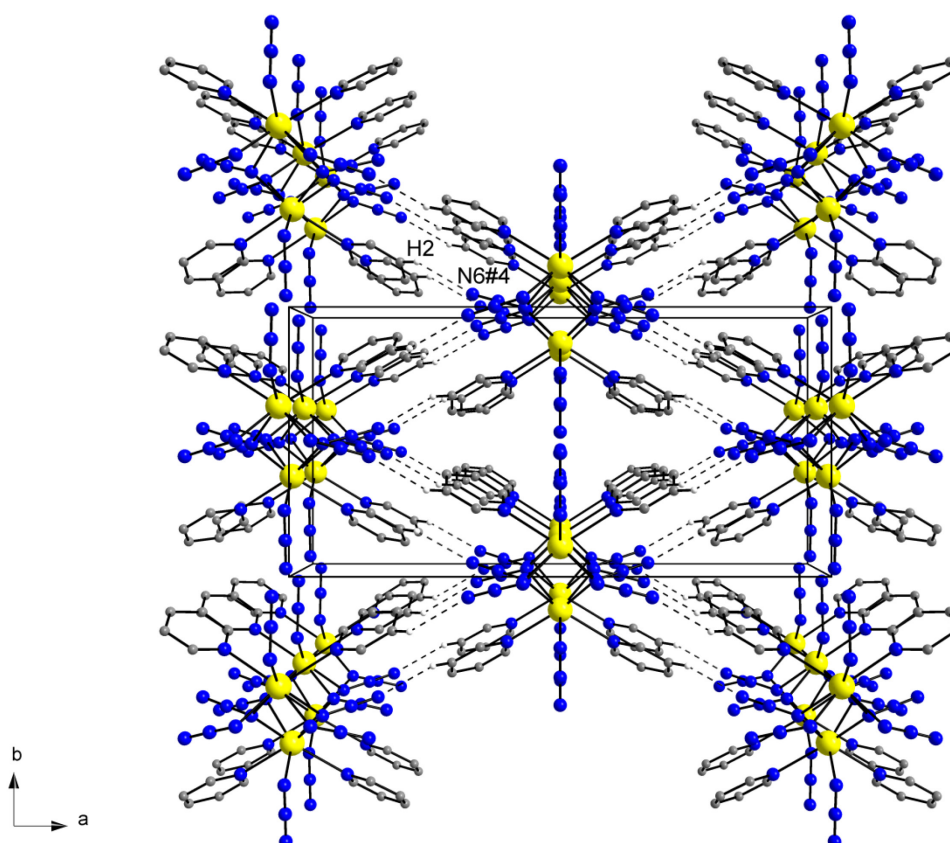


Abb. 2.37: Packungsdiagramm von **17** inklusive Elementarzelle und Blickrichtung. Wasserstoffatome sind, bis auf die *meta* H2-Atome der Pyridin-Basen, zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieeoperation #4: $-x+1/2, y-1/2, z$. Die Wasserstoffbrückenbindungen (C2-H2 \cdots N6#4) sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Die theoretischen Berechnungen ausgehend von der Kristallstruktur von **17** wurden durchgeführt, um die Struktur im Detail zu untersuchen. Alle Geometrien wurden vollständig innerhalb der vorgesehenen Symmetriebeschränkungen (Verwendung von verengenden Konvergenzkriterien und verbesserten Integrationsrastern) auf DFT-Niveau unter Verwendung der B3LYP und BP86 Austausch-Korrelations-Funktionale,^[121-125,156,157] wie im Quantenchemie-Programmpaket TURBOMOLE (Version 6.0) implementiert, optimiert.^[126-128] Ein Gauß-Atomorbital-Basissatz mit triple-zeta-valence-Qualität (def2-TZVP) wurde für alle Berechnungen verwendet.^[129] Die Rumpfelektronen des Bismutatoms wurden durch ein skalar-relativistisch-effektives Rumpfpotential ersetzt.^[132] In den BP86-Berechnungen wurde die RI-Näherung unter Verwendung eines geeigneten Hilfsbasissatzes eingesetzt.^[131] Dieses Niveau der Theorie wurde auch eingesetzt um zu überprüfen, ob die optimierten Strukturen wirkliche Minima sind. Dies erfolgte mittels der harmonischen Schwingungsfrequenzanalyse von der analytischen zweiten Ableitung.^[158] Durch die Verwendung von Azid-Gruppen mit Bi-N-Bindungslängen unter 2.62 Å wurde Bi(N₃)₃(py)₂ als monomere Einheit betrachtet. Die hieraus resultierenden Bi(N₃)₃(py)₂-Einheiten zeigen C_s-Symmetrie und die Geometrieoptimierung gefolgt von einer Schwingungsfrequenzanalyse belegt auch eine C_s-symmetrische

2. Ergebnisse und Diskussion

Struktur (**17'**) als Minimum auf dem BP86-Level der Theorie (siehe Abb. 2.38). Auf dem B3LYP-Niveau kommt allerdings die C_s -symmetrische Struktur als Sattelpunkt erster Ordnung vor. Der bedeutendste Unterschied zwischen den berechneten (BP86, B3LYP) und den experimentellen Strukturen ist die Rotation der Azid-Einheiten, die im Festkörper von **17** jeweils eine verbrückende Position aufweisen (N4–N5–N6, N4#1–N5#1–N6#1).

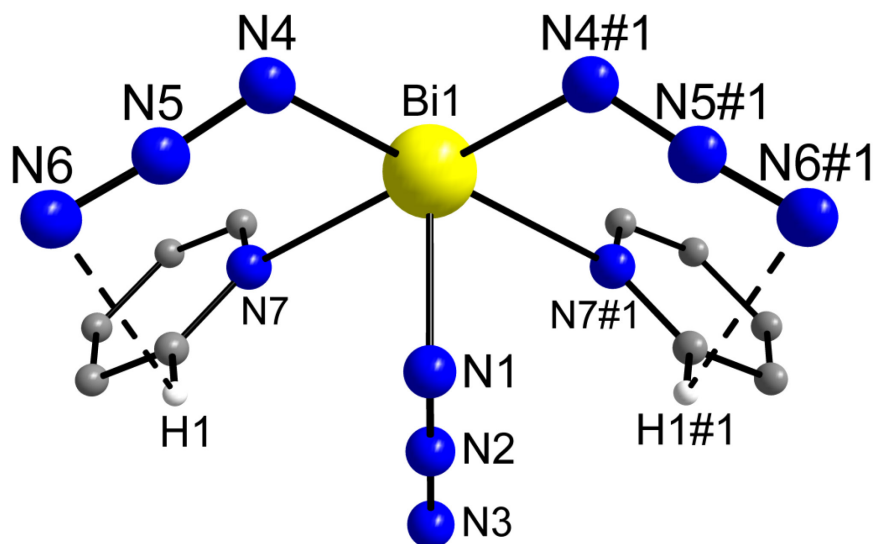


Abb. 2.38: Berechnete (BP86) C_s -symmetrische Minimumstruktur von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17'** in der Gasphase. Wasserstoffatome, die nicht an den Wechselwirkungen beteiligt sind, wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieoperation (#1: $-x+1, y, z$). C–H \cdots N-Wechselwirkungen sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Die Rotation bringt die N_γ -Atome der Azid-Gruppen näher zu den *ortho* H-Atomen der Pyridin-Basen (BP86(**17'**): N6 \cdots H1 bzw. N6#1 \cdots H1#1 2.83, B3LYP(**17'**): N6 \cdots H1 bzw. N6#1 \cdots H1#1 2.98 Å). Die Azid-Gruppen weichen geringfügig von der Linearität ab, wie in der Kristallstruktur von **17** beobachtet. Der N–N–N-Winkel der terminalen Azid-Einheit (BP86(**17'**): N1–N2–N3 175.4, B3LYP(**17'**): N1–N2–N3 175.9°) ist vergleichbar mit den Winkeln der übrigen Azid-Gruppen (BP86(**17'**): N4–N5–N6 bzw. N4#1–N5#1–N6#1 176.1, B3LYP(**17'**): N4–N5–N6 bzw. N4#1–N5#1–N6#1 176.6°) (siehe Tab. 2.13). Die N_α – N_β -Bindungsabstände (BP86(**17'**): N1–N2 1.224, N4–N5 bzw. N4#1–N5#1 1.219; B3LYP(**17'**): N1–N2 1.215, N4–N5 bzw. N4#1–N5#1 1.212 Å) sind länger als die N_β – N_γ -Bindungsabstände (BP86(**17'**): N2–N3 1.154, N5–N6 bzw. N5#1–N6#1 1.155; B3LYP(**17'**): N2–N3 1.136, N5–N6 bzw. N5#1–N6#1 1.138 Å). Die meisten der berechneten B3LYP-Werte stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein, während die Werte für die Bi–N-Bindungslängen bei beiden Berechnungen deutlich von den gemessenen Bi–N-Bindungsabständen abweichen (BP86(**17'**): Bi1–N1 2.235, Bi1–N4 bzw. Bi1–N4#1 2.247, Bi1–N7 bzw. Bi1–N7#1 2.822; B3LYP(**17'**): Bi1–N1 2.206, Bi1–N4 bzw. Bi1–N4#1 2.228, Bi1–N7 bzw. Bi1–N7#1 2.894 Å).

Tab. 2.13: Vergleich von ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **17**, **17'** und **17''**.

	17	BP86(17')	B3LYP(17')	BP86(17'')	B3LYP(17'')
$d(\text{Bi1-N1})$	2.277(3)	2.235	2.206	2.255	2.235
$d(\text{Bi1-N4})$	2.304(2)	2.247	2.228	2.237	2.220
$d(\text{Bi1-N7})$	2.618(2)	2.822	2.894	2.782	2.839
$d(\text{Bi1-N4\#1})$ bzw. $d(\text{Bi1-N8})$	2.304(2)	2.247	2.228	2.251	2.233
$d(\text{Bi1-N7\#1})$ bzw. $d(\text{Bi1-N11})$	2.618(2)	2.822	2.894	2.809	2.861
$d(\text{N1-N2})$	1.214(4)	1.224	1.215	1.220	1.212
$d(\text{N2-N3})$	1.138(5)	1.154	1.136	1.154	1.138
$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})$	177.4(5)	175.4	175.9	176.3	176.7
$d(\text{N4-N5})$	1.213(3)	1.219	1.212	1.225	1.217
$d(\text{N5-N6})$	1.148(3)	1.155	1.138	1.151	1.135
$\sphericalangle(\text{N4-N5-N6})$	176.8(2)	176.1	176.6	176.0	176.4
$d(\text{N4\#1-N5\#1})$ bzw. $d(\text{N8-N9})$	1.213(3)	1.219	1.212	1.225	1.218
$d(\text{N5\#1-N6\#1})$ bzw. $d(\text{N9-N10})$	1.148(3)	1.155	1.138	1.150	1.134
$\sphericalangle(\text{N4\#1-N5\#1-N6\#1})$ bzw. $\sphericalangle(\text{N8-N9-N10})$	176.8(2)	176.1	176.6	176.0	176.4

Die Geometrieoptimierung des pyridinfreien Triazids $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ führt zu einer C_s -symmetrischen Struktur (siehe Tab. 2.14), in welcher die Positionen und Orientierungen der Azid-Gruppen qualitativ unverändert bleiben im Vergleich zu **17'**. Die Schwingungsfrequenzanalyse zeigt, dass diese Struktur ein Sattelpunkt zweiter Ordnung auf beiden Niveaus der Theorie ist. Zusätzlich liegt diese C_s -symmetrische Struktur von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ auf BP86-Niveau energetisch um 3.8 bzw. auf B3LPY-Niveau um 4.3 kJ mol^{-1} höher als die entsprechende C_3 -symmetrische Struktur. Eine ähnliche Minimumstruktur wurde für die $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ -Einheit nach Verzerrung der C_s -symmetrischen Struktur **17'** entlang des imaginären Frequenzmodus auf B3LYP-Niveau erhalten: Nach mehreren Geomet-

2. Ergebnisse und Diskussion

rieoptimierungsschritten wurde eine C_1 -symmetrische Struktur (**17''**), in welcher zwei Pyridin-Basen eine im Wesentlichen C_3 -symmetrische $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ -Einheit koordinieren, beobachtet. Die $\text{Bi}-\text{N}_{\text{azid}}$ - (BP86(**17''**): $\text{Bi1}-\text{N4}$ 2.237, $\text{Bi1}-\text{N1}$ 2.255, $\text{Bi1}-\text{N8}$ 2.251; B3LYP(**17''**): $\text{Bi1}-\text{N4}$ 2.220, $\text{Bi1}-\text{N1}$ 2.235, $\text{Bi1}-\text{N8}$ 2.233 Å) und $\text{Bi}-\text{N}_{\text{py}}$ -Bindungsabstände (BP86(**17''**): $\text{Bi1}-\text{N7}$ 2.782, $\text{Bi1}-\text{N11}$ 2.809; B3LYP(**17''**): $\text{Bi1}-\text{N7}$ 2.839, $\text{Bi1}-\text{N11}$ 2.861 Å) (siehe Tab. 2.13 und Abb. 2.39) sind vergleichbar, wohingegen die Wasserstoffbrückenbindungen der *ortho* H-Atome zu den N_α -Atomen der Azid-Gruppen kürzer sind (BP86(**17''**): $\text{N4}\cdots\text{H1}$ 2.43, $\text{N8}\cdots\text{H6}$ 2.39; B3LYP(**17''**): $\text{N4}\cdots\text{H1}$ 2.48, $\text{N8}\cdots\text{H6}$ 2.46 Å) als in der C_s -symmetrischen Struktur **17'**.

Tab. 2.14: Vergleich von ausgewählten experimentellen bzw. berechneten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$.

	$\text{Bi}(\text{N}_3)_3^{[142]}$	BP86 ($\text{Bi}(\text{N}_3)_3$)	B3LYP ($\text{Bi}(\text{N}_3)_3$)	BP86 ($\text{Bi}(\text{N}_3)_3$)	B3LYP ($\text{Bi}(\text{N}_3)_3$)
Symmetrie	C_1	C_s	C_s	C_3	C_3
$d(\text{Bi}-\text{N})$	2.334(6), 2.301(6), 2.313(7)	2.187, 2.198, 2.187	2.173, 2.188, 2.173	2.195, 2.195, 2.195	2.183, 2.183, 2.183
$d(\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta)$	1.218(9), 1.225(10), 1.214(9)	1.231, 1.230, 1.231	1.224, 1.221, 1.224	1.231, 1.231, 1.231	1.223, 1.223, 1.223
$d(\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma)$	1.135(9), 1.130(10), 1.154(9)	1.146, 1.149, 1.146	1.130, 1.133, 1.130	1.147, 1.147, 1.147	1.131, 1.131, 1.131
$\sphericalangle(\text{N}-\text{N}-\text{N})$	178.5(8), 179.2(8), 178.4(9)	174.8, 174.7, 174.8	175.4, 175.5, 175.4	175.3, 175.3, 175.3	176.0, 176.0, 176.0

Die Energiedifferenz von der C_s -symmetrischen Struktur **17'** zur C_1 -symmetrischen Struktur **17''** beträgt auf BP86-Niveau 15.0 bzw. auf B3LYP-Niveau 14.7 kJ mol^{-1} und ist jeweils um ungefähr 11 kJ mol^{-1} größer als die entsprechende Energiedifferenz in den freien $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ -Verbindungen. Diese Stabilisierung in den Minimumstrukturen kann am wahrscheinlichsten durch den Gewinn an Wasserstoffbrückenbindungsenergie erklärt werden. Allerdings kann diese kleine Energiedifferenz leicht durch die zusätzlichen zwei langen $\text{Bi}\cdots\text{N}$ -Kontakte ($\text{Bi1}\cdots\text{N}\#2$, $\text{Bi1}\cdots\text{N}\#3$) der überbrückenden Azid-Gruppen, wie sie im Kristall von **17** auftreten, und durch Kristallpackungseffekte überwunden werden.

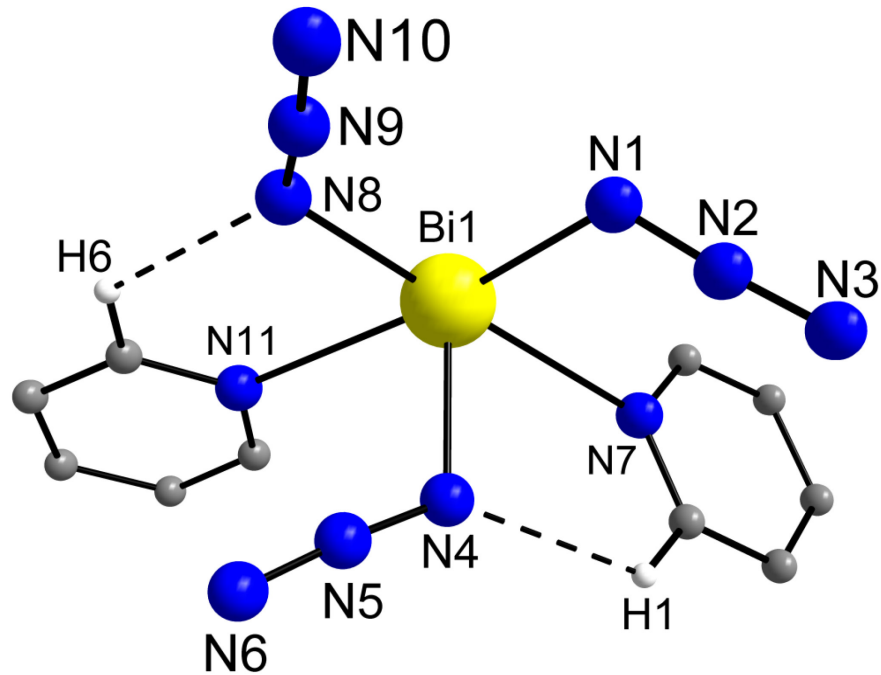


Abb. 2.39: Berechnete (BP86) C_1 -symmetrische Minimumstruktur von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17''** in der Gasphase. Wasserstoffatome, die nicht an den Wechselwirkungen beteiligt sind, wurden zur besseren Übersicht weggelassen. C-H...N-Wechselwirkungen sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Einkristalle von $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ **18** (siehe Abb. 2.40) wurden aus einer CH_2Cl_2 -Lösung durch langsames Entfernen des Lösungsmittels erhalten. Verbindung **18** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit.

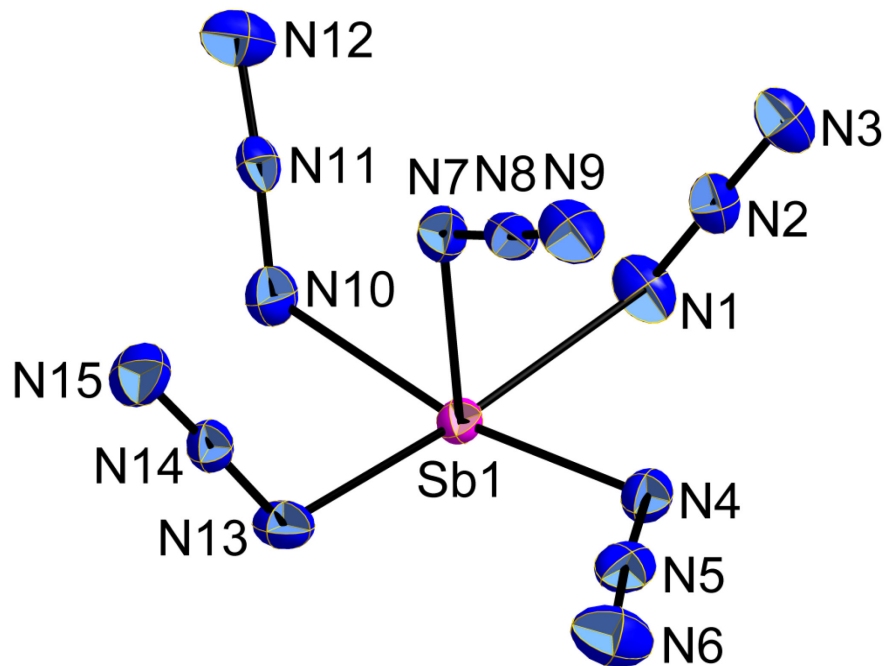


Abb. 2.40: Molekülstruktur des $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianions von Verbindung **18**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die PNP^+ -Kationen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Das $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianion von **18** nimmt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie an, die auch im $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ -Anion beobachtet wurde.^[49] Während das $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ -Anion noch $\text{Te}\cdots\text{N}$ -Kontakte zu benachbarten Anionen aufweist, die zu einem ein achtfach koordinierten Telluratom führen, ist das Antimonatom in **18** nur fünffach koordiniert. Das stereochemisch aktive, freie Elektronenpaar am Antimonatom liegt gegenüber der axialen Azid-Einheit (N7–N8–N9) und verkleinert durch seinen sterischen Raumbedarf die Winkel zwischen den äquatorialen Azid-Gruppen und der axialen Azid-Einheit ($\text{N}_{\text{äq}}\text{-Sb-N}_{\text{ax}}$: N1–Sb1–N7 84.2(1), N4–Sb1–N7 85.4(1), N10–Sb1–N7 80.9(1), N1–Sb1–N13 84.3(1)°), vergleichsweise zu dem 90°-Wert in einer unverzerrten quadratisch-pyramidale Geometrie. Hierdurch wird das Antimonatom in **18** aus der N1/N4/N10/N13-Ebene herausgedrückt, wie durch die Abweichungen der $\text{N}_{\text{äq}}\text{-Sb-N}_{\text{äq}}$ -Winkel (N1–Sb1–N13 167.3(1), N4–Sb1–N10 166.3(1)°) von der Linearität angezeigt wird.

Tab. 2.15: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **18** und **19**.

	18		18		19
$d(\text{Sb1-N1})$	2.262(2)	$d(\text{N7-N8})$	1.214(3)	$d(\text{Sb1-N1})^{[\text{a}]}$	2.086(1)
$d(\text{Sb1-N4})$	2.283(2)	$d(\text{N8-N9})$	1.143(3)	$d(\text{N1-N2})^{[\text{a}]}$	1.224(2)
$d(\text{Sb1-N7})$	2.099(2)	$\sphericalangle(\text{N7-N8-N9})$	176.6(3)	$d(\text{N2-N3})^{[\text{a}]}$	1.129(2)
$d(\text{Sb1-N10})$	2.297(2)	$d(\text{N10-N11})$	1.192(3)	$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})^{[\text{a}]}$	175.3(2)
$d(\text{Sb1-N13})$	2.324(2)	$d(\text{N11-N12})$	1.150(3)		
$d(\text{N1-N2})$	1.216(3)	$\sphericalangle(\text{N10-N11-N12})$	175.1(3)		
$d(\text{N2-N3})$	1.140(3)	$d(\text{N13-N14})$	1.214(3)		
$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})$	176.2(3)	$d(\text{N14-N15})$	1.139(3)		
$d(\text{N4-N5})$	1.214(3)	$\sphericalangle(\text{N13-N14-N15})$	178.6(3)		
$d(\text{N5-N6})$	1.128(3)				
$\sphericalangle(\text{N4-N5-N6})$	176.4(3)				

[a] gilt auch für die symmetrieäquivalenten Azid-Gruppen (#1, #2, #3, #4, #5).

Der einzige vor dieser Arbeit bekannte Komplex mit einem Pentaazido-Dianion $[\text{E}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ ist $(\text{AsPh}_4)_2[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]$ mit einem Eisenatom in einer trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie.^[159] Darüber hinaus sind die einzigen bekannten Antimon(III)-Verbindungen mit einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Geometrie die dianionischen $[\text{SbF}_5]^{2-}$ - und $[\text{SbCl}_5]^{2-}$ -Komplexe.^[160] Zusätzlich zeigen auch die Verbindungen SbPh_5 ^[161] und BiPh_5 ^[162] diese Geometrie. Jedoch ist durch die formale Oxidationszahl

+V des Metallatoms und die damit verbundene Abwesenheit des stereochemisch aktiven, freien Elektronenpaars diese Geometrie nur auf eine geringfügig andere Verteilung der intermolekularen Kräfte und Kristallpackungseffekte zurückzuführen, wie die Verbindung $\text{Sb}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_5$ ^[163] mit einer trigonal-pyramidalen Geometrie im Festkörper belegt. Die äquatorialen Sb–N-Bindungsabstände (Sb1–N1 2.262(2), Sb1–N4 2.283(2), Sb1–N10 2.297(2), Sb1–N13 2.324(2) Å) in **18** sind deutlich länger als der axiale Sb1–N7-Bindungsabstand (2.099(2) Å), welcher damit nahezu der Summe der kovalenten Radien vom Antimon- und Stickstoffatom ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb-N}) = 2.11 \text{ Å}$)^[119] entspricht (siehe Tab. 2.15). Im Vergleich zu den Sb–N-Bindungsabständen (2.151(5), 2.119(5), 2.136(5) Å) von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15** sind die entsprechenden äquatorialen Bindungen in **18** signifikant verlängert. Die Azid-Gruppen in **18** weichen ebenfalls nur leicht von der Linearität ab (N1–N2–N3 176.2(3), N4–N5–N6 176.4(3), N7–N8–N9 176.6(3), N10–N11–N12 175.1(3), N13–N14–N15 178.6(3)°) und die N_α – N_β -Bindungsabstände (N1–N2 1.216(3), N4–N5 1.214(3), N7–N8 1.214(3), N10–N11 1.192(3), N13–N14 1.214(3) Å) sind länger als die N_β – N_γ -Bindungsabstände (N2–N3 1.140(3), N5–N6 1.128(3), N8–N9 1.143(3), N11–N12 1.150(3), N14–N15 1.139(3) Å), wie für kovalent gebundene Azid-Einheiten erwartet und ebenfalls z. B. in $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15** beobachtet wurde (N–N–N: 178.5(6), 177.4(6), 177.4(6)°; N_α – N_β : 1.231(7), 1.248(7), 1.235(7); N_β – N_γ : 1.125(7), 1.128(7), 1.133(8) Å). Das PNP⁺-Kation zeigt keine ungewöhnlichen strukturellen Parameter.^[164]

Ausgehend von der Kristallstruktur von **18** (und **19**, siehe unten) wurden Dichtefunktionaltheorieberechnungen unter Verwendung von Austausch-Korrelations-Funktionalen (B3LYP und BP86)^[121–125,156,157] mit dem Quantenchemie-Programmpaket TURBOMOLE (Version 6.0),^[126–128] in Verbindung mit einem Gauß-Atomorbital-Basissatz mit triple-zeta-valence-Qualität (def2-TZVP)^[129] und einem relativistischen Pseudopotential für das Antimonatom,^[132] durchgeführt. In den BP86-Berechnungen wurde die RI-Näherung unter Verwendung eines geeigneten Hilfsbasissatzes eingesetzt.^[131] Die Strukturoptimierung mit anschließender Schwingungsfrequenzanalyse^[158] weist ein Minimum für eine C_1 -symmetrische Struktur (**18'**) auf B3LYP- und BP86-Niveau auf (siehe Abb. 2.41).

Die berechneten Strukturparameter sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (BP86(N–N–N): 173.9 – 177.7°; BP86(N_α – N_β): 1.204 – 1.214, BP86(N_β – N_γ): 1.157 – 1.173 Å; B3LYP(N–N–N): 174.5 – 178.2°; B3LYP(N_α – N_β): 1.192 – 1.205, B3LYP(N_β – N_γ): 1.140 – 1.159 Å), mit Ausnahme der äquatorialen und axialen Sb–N-Bindungsabstände (BP86(Sb– $N_{\text{äq}}$): 2.309 – 2.388, BP86(Sb– N_{ax}): 2.131, B3LYP(Sb– $N_{\text{äq}}$): 2.296 – 2.404, B3LYP(Sb– N_{ax}): 2.113 Å), die etwas länger als die jeweiligen experimentellen Daten sind (siehe Tab. 2.16).

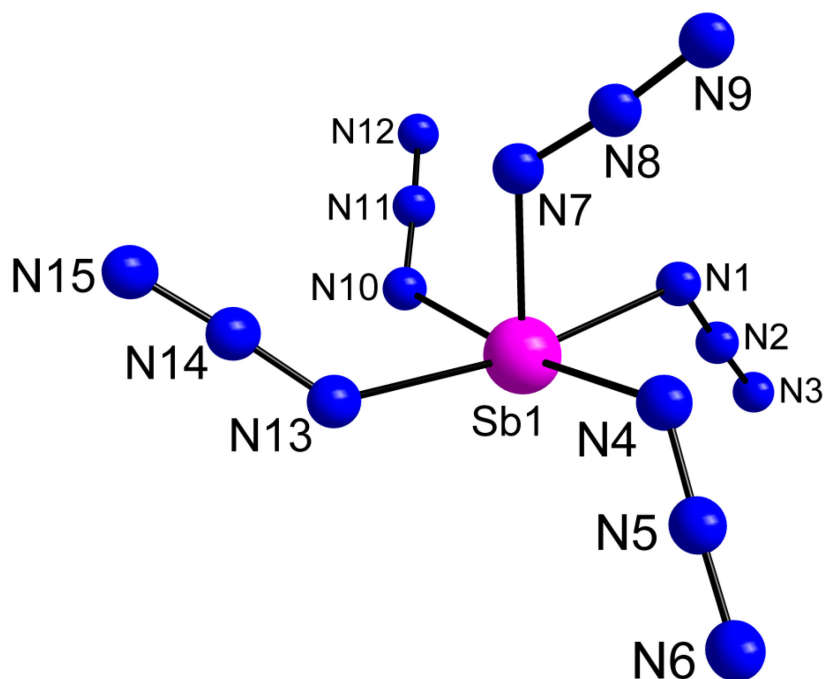


Abb. 2.41: Berechnete (BP86) Minimumstruktur des $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianions von Verbindung **18'** in der Gasphase.

Die Berechnungen zeigen, wie auch in der Kristallstruktur von der Verbindung $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ beobachtet, eine kürzere $\text{Sb}-\text{N}_{\text{ax}}$ -Bindung gegenüber den $\text{Sb}-\text{N}_{\text{äq}}$ -Bindungen. Alle Versuche $(\text{PNP})_3[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$, mit einem trianionischen Hexaazidoantimonat-Ion entsprechend der erst kürzlich veröffentlichten $(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}(\text{N}_3)_6]$ -Verbindung^[140] zu synthetisieren, schlugen fehl. Die berechnete Struktur des $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ -Trianions (optimiert mit S_6 -Symmetriebeschränkung) ist ein Sattelpunkt dritter Ordnung und liegt signifikant energetisch höher als das berechnete monoanionische $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$ -Ion mit dem Antimonatom in der formalen Oxidationsstufe +V (BP86: 284, B3LYP: 319 kJ mol^{-1}). Die Dissoziation des $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ -Trianions in das $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianion und das N_3^- -Ion ist thermodynamisch stark bevorzugt (BP86: 399, B3LYP: 412 kJ mol^{-1}) und belegt damit eindeutig, dass das $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ -Trianion experimentell eher unwahrscheinlich zu erhalten ist.

Die unterschiedliche Konformation des $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianions in der experimentellen und der berechneten Struktur kann durch eine Analyse der Packung in **18** erklärt werden, die durch $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den PNP^+ -Kationen beherrscht wird. Diese werden durch Motiv 3^[164] verbunden und bilden Ketten parallel zu der *b*-Achse, die über ein sechsfaches Phenyl-Umklammerungsmotiv (6PE)^[165] verknüpft sind, um eine Schicht parallel zu (001) zu bilden (siehe Abb. 2.42). Die benachbarten Ketten stehen durch die *c*-Gleitspiegelebene in Beziehung. Die Schichten sind ihrerseits durch isolierte $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen verbunden.

Tab. 2.16: Vergleich von ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **18**, **18'**, **19** und **19'**.

	18	BP86(18')	B3LYP(18')		19
$d(\text{Sb1-N1})$	2.262(2)	2.377	2.382	$d(\text{Sb1-N1})^{[a]}$	2.086(1)
$d(\text{Sb1-N4})$	2.283(2)	2.388	2.404	$d(\text{N1-N2})^{[a]}$	1.224(2)
$d(\text{Sb1-N7})$	2.099(2)	2.131	2.113	$d(\text{N2-N3})^{[a]}$	1.129(2)
$d(\text{Sb1-N10})$	2.297(2)	2.309	2.296	$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})^{[a]}$	175.3(2)
$d(\text{Sb1-N13})$	2.324(2)	2.329	2.312		BP86(19')
$d(\text{N1-N2})$	1.216(3)	1.205	1.193	$d(\text{Sb1-N1})^{[a]}$	2.137
$d(\text{N2-N3})$	1.140(3)	1.172	1.158	$d(\text{N1-N2})^{[a]}$	1.222
$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})$	176.2(3)	177.7	178.2	$d(\text{N2-N3})^{[a]}$	1.151
$d(\text{N4-N5})$	1.214(3)	1.204	1.192	$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})^{[a]}$	174.7
$d(\text{N5-N6})$	1.128(3)	1.173	1.159		B3LYP(19')
$\sphericalangle(\text{N4-N5-N6})$	176.4(3)	177.7	178.2	$d(\text{Sb1-N1})^{[a]}$	2.115
$d(\text{N7-N8})$	1.214(3)	1.214	1.205	$d(\text{N1-N2})^{[a]}$	1.214
$d(\text{N8-N9})$	1.143(3)	1.157	1.140	$d(\text{N2-N3})^{[a]}$	1.135
$\sphericalangle(\text{N7-N8-N9})$	176.6(3)	173.9	174.5	$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})^{[a]}$	175.4
$d(\text{N10-N11})$	1.192(3)	1.208	1.197		
$d(\text{N11-N12})$	1.150(3)	1.166	1.151		
$\sphericalangle(\text{N10-N11-N12})$	175.1(3)	176.6	176.9		
$d(\text{N13-N14})$	1.214(3)	1.206	1.196		
$d(\text{N14-N15})$	1.139(3)	1.168	1.152		
$\sphericalangle(\text{N13-N14-N15})$	178.6(3)	176.5	176.9		

[a] gilt auch für die symmetrieäquivalenten Azid-Gruppen (#1, #2, #3, #4, #5).

Dieses dreidimensionale Netzwerk aus PNP^+ -Kationen enthält Hohlräume, in denen $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianionen eingeschlossen sind, die aufgrund des begrenzten zur Verfügung stehenden Raums eine sterisch weniger anspruchsvolle Konformation einnehmen. Darüber hinaus sind die N4-, N5-, N6- sowie die N13-, N14-, und N15-Atome an nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt (siehe Abb. 2.43). Diese sind ver-

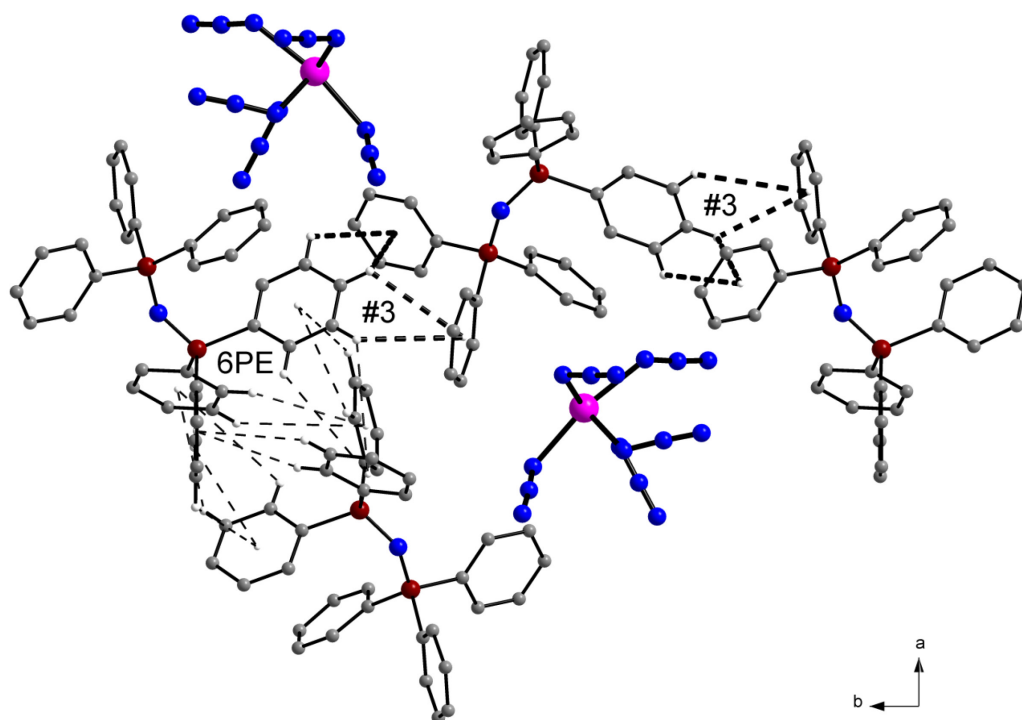


Abb. 2.42: Packungsdiagramm von **18**. Blickrichtung parallel zur c -Achse. Wasserstoffatome, die nicht an den Wechselwirkungen beteiligt sind, wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Die Bindungen der PNP^+ -Kationen sind durch dünne Linien, die Bindungen der $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianionen sind durch dicke Linien dargestellt. Motiv 6PE ist in dünnen gestrichelten Linien und die Motive 3 sind in dicken gestrichelten Linien eingezeichnet.

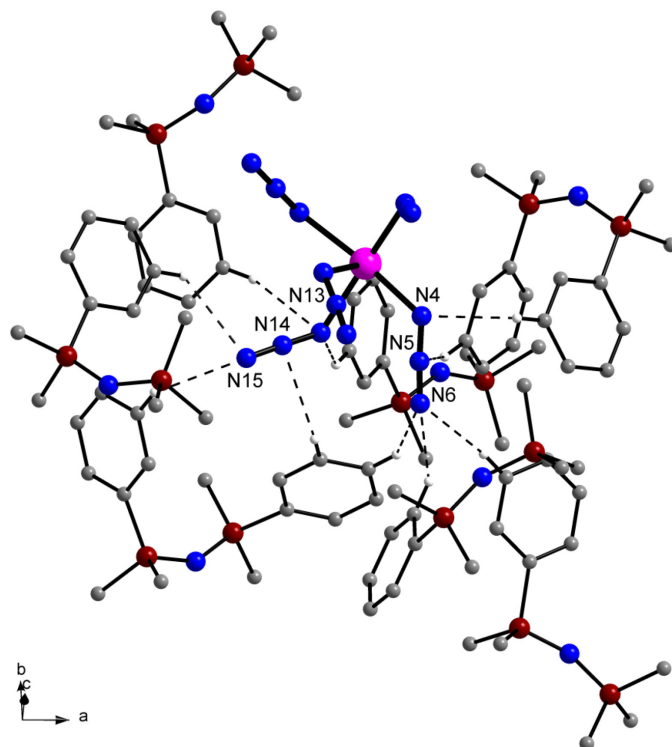


Abb. 2.43: Umgebung vom $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianion in **18** inklusive Blickrichtung. Phenyl-Ringe, die nicht an den Wechselwirkungen beteiligt sind, wurden auf die *ipso*-C-Atome reduziert und nicht-wechselwirkende Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Die Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$), die für die unterschiedliche Konformation zwischen Theorie und Experiment wichtig sind, sind in gestrichelten Linien eingezeichnet, die anderen wurden ausgelassen.

mutlich in der Lage, den zur Konformationsänderung erforderlichen Energiebeitrag zu (über)kompensieren. Unter den gegebenen Umständen ist es nicht unerwartet, dass die E···N-Wechselwirkungen in **18**, wie sie in der Festkörperstruktur vom $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ -Ion beobachtet wurden, in der jedoch keine Kation···Kation-Wechselwirkungen auftreten, fehlen.^[49] Außerdem ist die Anionen/Anionen-Abstoßung in dem Tellur-Komplex angesichts der geringeren negativen Ladung schwächer.

Einkristalle von $\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ **19** (siehe Abb. 2.44) wurden aus einer CH_2Cl_2 -Lösung durch langsames Entfernen des Lösungsmittels erhalten. Die Verbindung **19** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ mit einem Sechstel von jedem Ion in der asymmetrischen Einheit und die Sb1- und N4-Atome liegen auf speziellen Lagen ($\bar{3}$).

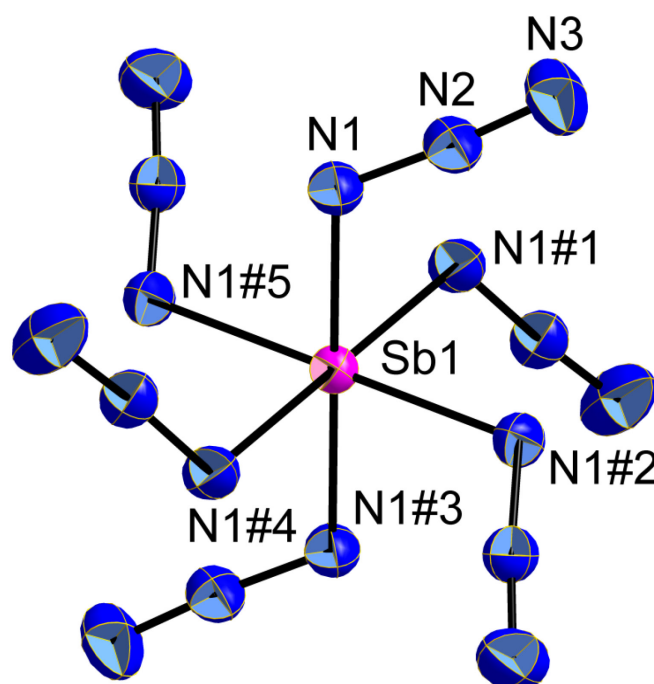


Abb. 2.44: Molekülstruktur des $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$ -Anions von Verbindung **19**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Das PNP^+ -Kation wurde zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieeoperationen #1: $x-y, x, -z$; #2: $-x+y, -x, z$; #3: $-x, -y, -z$; #4: $-y, x-y, z$; #5: $y, -x+y, -z$.

Das $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$ -Anion in **19** zeigt eine oktaedrische Koordinationssphäre mit $\bar{3}$ -Symmetrie. $\text{PPh}_4[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$, der einzige bis heute strukturell charakterisierte Komplex mit diesem Hexaazidoantimonat-Anion, besitzt ebenfalls ein oktaedrisch koordiniertes $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$ -Anion, welches jedoch eine kristallographische $\bar{1}$ -Symmetrie aufweist.^[47] Vergleichbare strukturelle Ergebnisse wurden auch in Komplexen, mit dem $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$ -Anion^[42,43] und dem Hexaazidophosphat-Anion^[36] beobachtet. Die Azid-Gruppe N1–N2–N3 sowie die symmetrieäquivalenten Azid-Gruppen (#1, #2, #3, #4, #5) in **19** weichen leicht von der Linearität ab (N–N–N $175.3(2)^\circ$) und zeigen die typischen N–N-Bindungsabstände für kovalent gebundene Azid-Einheit ($\text{N}_\alpha\text{--N}_\beta$ $1.224(2)$, $\text{N}_\beta\text{--N}_\gamma$ $1.129(2)$ Å) (siehe Tab. 2.15). Die Antimon-Stickstoff-Bindungslängen von $2.086(1)$ Å

sind vergleichbar mit dem axialen Sb–N-Bindungsabstand in **18** (Sb1–N7 2.099(2) Å) und den entsprechenden Abständen in PPh₄[Sb(N₃)₆] (Sb–N: 2.065, 2.079, 2.085 Å).^[47] DFT-Strukturoptimierung mit anschließender Schwingungsfrequenzanalyse von dem [Sb(N₃)₆][−]-Anion (**19'**) ergab ein Minimum für eine *S*₆-symmetrische Struktur ($\bar{3}$ in der Hermann-Mauguin-Symbolik) (siehe Abb. 2.45). Die berechneten Sb–N-Bindungs-längen betragen auf BP86-Niveau 2.137 Å und auf B3LYP-Niveau 2.115 Å (siehe Tab. 2.16).

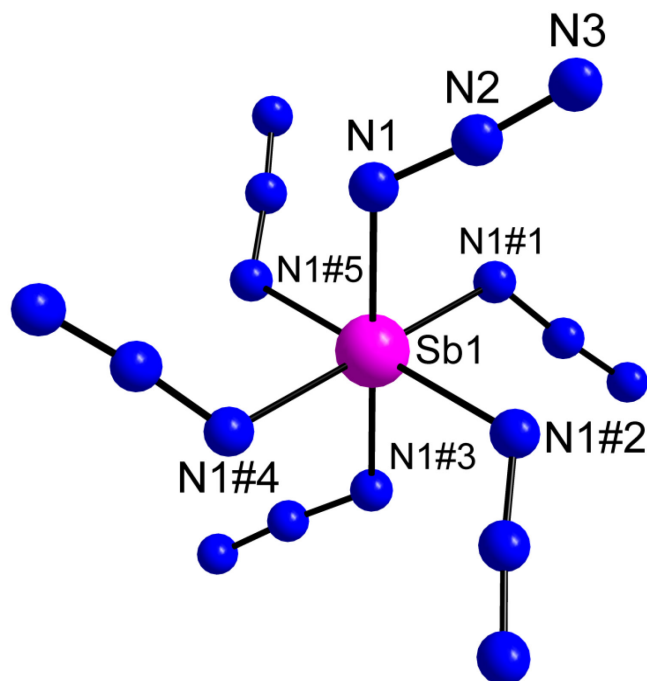


Abb. 2.45: Berechnete (BP86) Minimumstruktur des [Sb(N₃)₆][−]-Anions von Verbindung **19'** in der Gasphase. Symmetrieoperationen #1: $x-y, x, -z$; #2: $-x+y, -x, z$; #3: $-x, -y, -z$; #4: $-y, x-y, z$; #5: $y, -x+y, -z$.

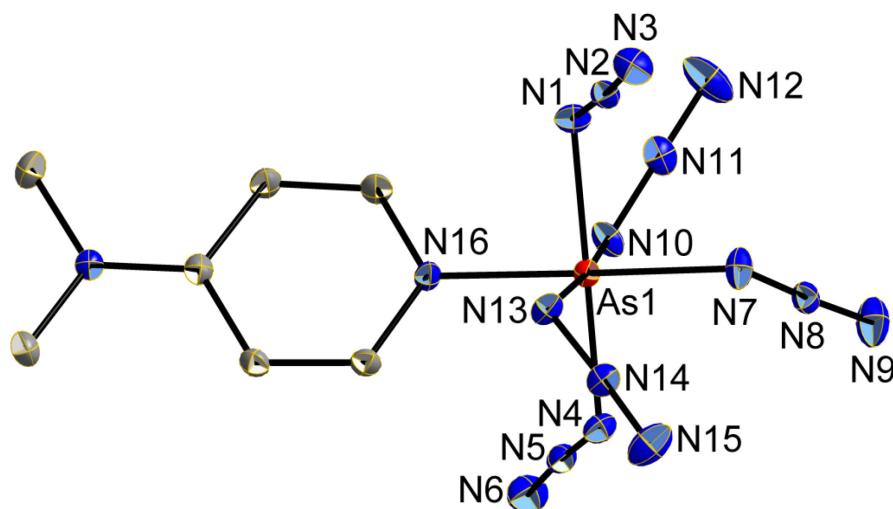


Abb. 2.46: Molekülstruktur von As(N₃)₅(dmap) **20**. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Durch langsames Entfernen des Lösungsmittels wurden Einkristalle von $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **20** (siehe Abb. 2.46) und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **21** (siehe Abb. 2.47) aus einer CH_2Cl_2 -Lösung erhalten. **20** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$, wohingegen **21** mit zwei unabhängigen Molekülen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ im Festkörper vorliegt.

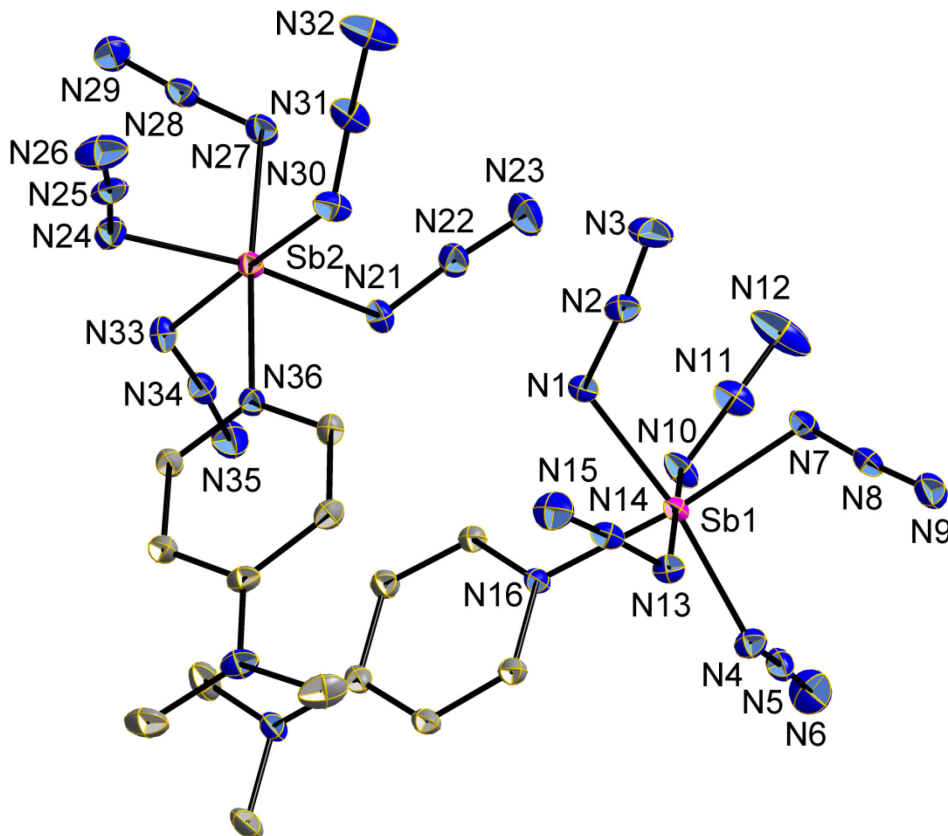


Abb. 2.47: Die asymmetrische Einheit von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **21** enthält zwei unabhängige Moleküle. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Die beiden unabhängigen $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ -Moleküle in **21** zeigen nahezu identische Bindungslängen und -winkel (siehe Tab. 2.17), deshalb wird größtenteils in der weiteren Diskussion nur ein Molekül berücksichtigt. Die N–N-Bindungslängen in den Azid-Einheiten von **20** und **21** liegen im für kovalente Azide erwarteten Bereich. Die N_α – N_β -Bindungsabstände (**20**: 1.226(2) – 1.234(2); **21**: 1.226(2) – 1.233(2) Å) sind deutlich länger als die N_β – N_γ -Bindungsabstände (**20**: 1.127(2) – 1.133(2); **21**: 1.127(2) – 1.133(2) Å), ein eindeutiger Beleg für den kovalenten Bindungscharakter der Azid-Gruppen. Darüber hinaus weichen die N–N–N-Winkel der Azid-Einheiten leicht von der Linearität ab (**20**: 174.9(2) – 175.9(2); **21**: 173.7(2) – 175.7(2)°). Die fünf E–N-Bindungslängen zu den Azid-Gruppen sind nahezu äquidistant (**20**: 1.923(2) – 1.935(2); **21**: 2.064(2) – 2.081(2) Å), wie es auch in den Hexaazidoarsenat- und Hexaazidoantimonat-Anionen ($\text{PPh}_4[\text{As}(\text{N}_3)_6]$: As–N 1.920, 1.931, 1.938;^[42] $\text{pyH}[\text{As}(\text{N}_3)_6]$: As–N 1.934, 1.939,

2. Ergebnisse und Diskussion

1.940;^[43] PPh₄[Sb(N₃)₆]: Sb–N 2.065, 2.079, 2.085;^[47] **19**: Sb–N 2.086(1) Å) beobachtet wurde, während die äquatorialen Sb–N-Bindungsabstände im [Sb(N₃)₅]²⁻-Dianionen von Verbindung **18** (**18**: Sb–N_{äq} 2.262(2), 2.283(2), 2.297(2), 2.324(2) Å) deutlich länger sind als der axiale Sb–N-Bindungsabstand (2.099(2) Å).

Tab. 2.17: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **20** und **21**.

	20		21		21
<i>d</i> (As1–N1)	1.923(2)	<i>d</i> (Sb1–N1)	2.081(2)	<i>d</i> (Sb2–N21)	2.073(2)
<i>d</i> (As1–N4)	1.929(2)	<i>d</i> (Sb1–N4)	2.064(2)	<i>d</i> (Sb2–N24)	2.073(2)
<i>d</i> (As1–N7)	1.935(2)	<i>d</i> (Sb1–N7)	2.072(2)	<i>d</i> (Sb2–N27)	2.071(2)
<i>d</i> (As1–N10)	1.927(2)	<i>d</i> (Sb1–N10)	2.075(2)	<i>d</i> (Sb2–N30)	2.083(2)
<i>d</i> (As1–N13)	1.924(2)	<i>d</i> (Sb1–N13)	2.073(2)	<i>d</i> (Sb2–N33)	2.066(2)
<i>d</i> (As1–N16)	1.985(2)	<i>d</i> (Sb1–N16)	2.137(2)	<i>d</i> (Sb2–N36)	2.133(2)
<i>d</i> (N1–N2)	1.234(2)	<i>d</i> (N1–N2)	1.231(2)	<i>d</i> (N21–N22)	1.230(2)
<i>d</i> (N2–N3)	1.131(2)	<i>d</i> (N2–N3)	1.132(2)	<i>d</i> (N22–N23)	1.134(2)
∠(N1–N2–N3)	175.9(2)	∠(N1–N2–N3)	174.5(2)	∠(N21–N22–N23)	175.3(2)
<i>d</i> (N4–N5)	1.229(2)	<i>d</i> (N4–N5)	1.233(2)	<i>d</i> (N24–N25)	1.232(2)
<i>d</i> (N5–N6)	1.133(2)	<i>d</i> (N5–N6)	1.130(2)	<i>d</i> (N25–N26)	1.132(2)
∠(N4–N5–N6)	175.0(2)	∠(N4–N5–N6)	173.7(2)	∠(N24–N25–N26)	175.1(2)
<i>d</i> (N7–N8)	1.229(2)	<i>d</i> (N7–N8)	1.226(2)	<i>d</i> (N27–N28)	1.229(2)
<i>d</i> (N8–N9)	1.130(2)	<i>d</i> (N8–N9)	1.132(2)	<i>d</i> (N28–N29)	1.132(2)
∠(N7–N8–N9)	174.9(2)	∠(N7–N8–N9)	175.7(2)	∠(N27–N28–N29)	175.8(2)
<i>d</i> (N10–N11)	1.226(2)	<i>d</i> (N10–N11)	1.229(2)	<i>d</i> (N30–N31)	1.235(2)
<i>d</i> (N11–N12)	1.131(2)	<i>d</i> (N11–N12)	1.127(2)	<i>d</i> (N31–N32)	1.130(2)
∠(N10–N11–N12)	175.7(2)	∠(N10–N11–N12)	174.4(2)	∠(N30–N31–N32)	174.9(2)
<i>d</i> (N13–N14)	1.230(2)	<i>d</i> (N13–N14)	1.226(2)	<i>d</i> (N33–N34)	1.222(2)
<i>d</i> (N14–N15)	1.127(2)	<i>d</i> (N14–N15)	1.133(2)	<i>d</i> (N34–N35)	1.134(2)
∠(N13–N14–N15)	175.0(2)	∠(N13–N14–N15)	174.2(2)	∠(N33–N34–N35)	174.1(2)

Die As–N-Bindungslängen der kovalent gebundenen Azid-Gruppen in **20** stimmen sehr gut mit der Summe der kovalenten Radien vom Arsen- und Stickstoffatom ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{As–N}) = 1.92 \text{ \AA}$)^[119] und mit den As–N-Bindungsabständen vom neutralen $\text{As}(\text{N}_3)_3$ (As–N 1.896, 1.897, 1.910 \AA)^[41] überein. Die Sb–N-Bindungslängen der kovalent gebundenen Azid-Gruppen in **21** sind dagegen etwas kürzer als die Summe der kovalenten Radien der betreffenden Atome ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–N}) = 2.11 \text{ \AA}$)^[119] und die Sb–N-Bindungsabstände vom neutralen $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ ($\text{Sb}(\text{N}_3)_3$: Sb–N 2.119,^[41] **15**: Sb–N 2.119(5), 2.136(5), 2.151(5) \AA). Die E–N_{dmap}-Bindungslängen in **20** (As1–N16 1.985(2) \AA) und in **21** (Sb1–N16 2.137(2) \AA) sind länger als die E–N_{azid}-Bindungsabstände und zeigen deutlich den Donor-Akzeptor-Charakter dieser Bindungen.

Die Koordinationsgeometrie um das zentrale Metallatom in **20** und **21** kann als leicht verzerrtes Oktaeder beschrieben werden, wobei die äquatorialen Azid-Gruppen etwas in Richtung der DMAP-Base geneigt sind (**20**: N1–As1–N16 88.3(1), N10–As1–N16 87.0(1), N13–As1–N16 86.0(1) außer N4–As1–N16 91.3(1); **21**: N1–Sb1–N16 83.4(1), N4–Sb1–N16 89.8(1), N10–Sb1–N16 85.1(1) außer N13–Sb1–N16 90.2(1)°). Dieses Ergebnis ist eher unerwartet, da der sterische Anspruch der DMAP-Base etwas größer als der einer axialen Azid-Einheit sein sollte. Auf der anderen Seite sind die E–N_{dmap}-Bindungsabstände in **20** und **21** länger als die E–N_{azid}-Bindungsabstände der Azid-Einheiten, dies verringert den etwas größeren sterischen Anspruch der DMAP-Base. Zudem sind in **20** drei der absoluten N_{dmap}–As–N_{α,äq}–N_{β,äq}-Torsionswinkel größer als 90° (N16–As1–N1–N2 123.4(2), N16–As1–N10–N11 124.8(2), N16–As1–N13–N14 136.7(2)°) und damit orientieren sich diese äquatorialen Azid-Gruppen weg von der Lewis-Base DMAP hin zur axialen Azid-Einheit. Die Azid-Gruppe N4–N5–N6, die zur DMAP-Base ausgerichtet ist (N16–As1–N4–N5 51.4(2)°), erzeugt hierdurch eine Lücke, die von der axialen Azid-Einheit N7–N8–N9 gefüllt wird (Torsionswinkel über den N···N-Vektor: C1–N16···N7–N8 88.8(2)°). In jedem der beiden unabhängigen Moleküle von **21** sind die entsprechenden Torsionswinkel nahezu 90° für zwei Azid-Gruppen (N16–Sb1–N4–N5 87.4(2), N16–Sb1–N13–N14 72.5(2), N36–Sb2–N24–N25 85.5(2), N36–Sb2–N33–N34 81.0(2)°) und größer 90° für die beiden Anderen (N16–Sb1–N1–N2 175.6(2), N16–Sb1–N10–N11 158.3(2), N36–Sb2–N21–N22 125.5(2), N36–Sb2–N30–N31 174.2(2)°). Die axialen Azid-Einheiten sind in einer nahezu periplanaren Orientierung zu der Ringebene der DMAP-Base ausgerichtet (Torsionswinkel über den N···N-Vektor: C1–N16···N7–N8 175.4(2), C11–N36···N27–N28 159.2(2)°).

Da die N_γ-Atome in **20** und **21**, mit Ausnahme von N6- und N26-Atome in **21** an (in einigen Fällen schwachen) nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt

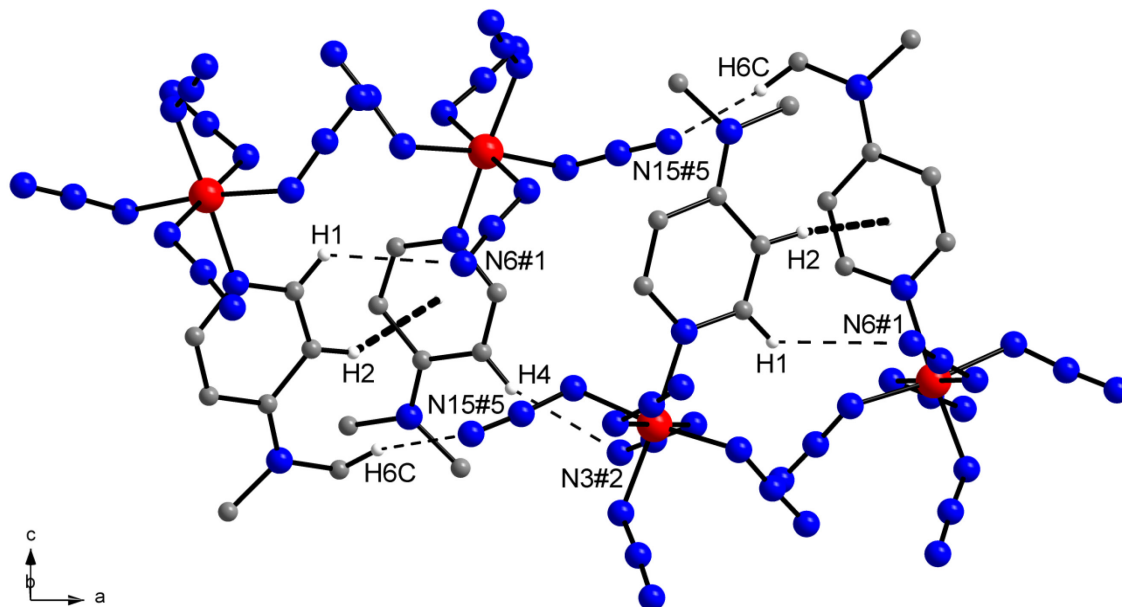


Abb. 2.48: Packungsdiagramm von **20** mit Wechselwirkungen in den Schichten inklusive Blickrichtung. Wasserstoffatome, die nicht an den Wechselwirkungen beteiligt sind, wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieeoperationen #1: $-x+1/2, y+1/2, z$; #2: $-x, y-1/2, -z+1/2$; #5: $x+1/2, y, -z+1/2$. C-H \cdots N-Wechselwirkungen sind in dünnen gestrichelten Linien und C-H \cdots π -Wechselwirkungen sind in dicken gestrichelten Linien eingezeichnet.

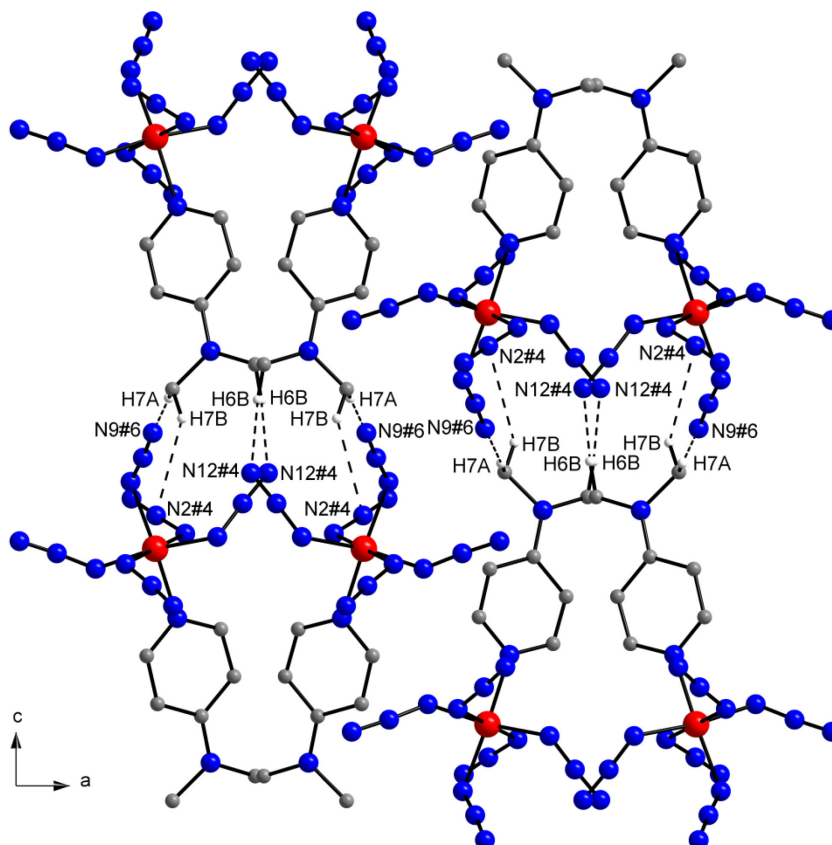


Abb. 2.49: Packungsdiagramm von **20** mit Wechselwirkungen zwischen den Schichten inklusive Blickrichtung. Wasserstoffatome, die nicht an den Wechselwirkungen beteiligt sind, wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrieeoperationen #4: $x, -y+1/2, z-1/2$; #6: $x, -y-1/2, z-1/2$. C-H \cdots N-Wechselwirkungen sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

sind, wird die Konformation der Moleküle wahrscheinlich durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflusst (siehe unten). Eine ähnliche Beeinflussung der Konformation durch C–H⋯N-Wechselwirkungen wurde bereits beim $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianion beobachtet (siehe oben). Jedoch haben die intermolekularen Wechselwirkungen in der Packung von **20** nur einen geringen Einfluss auf die Konformation des Moleküls. Obwohl alle N_γ-Atome Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen, unterscheidet sich die experimentell bestimmte Konformation nur geringfügig von der berechneten Struktur (siehe unten). Eine der stärksten C–H⋯N-Wechselwirkungen ist die C7–H7a⋯N9#6-Wechselwirkung (beurteilt durch kristallographische Parameter: Diese Wasserstoffbrückenbindung besitzt einen H7a⋯N9#6-Abstand von 2.49 Å und einen C7–H7a⋯N9#6-Winkel von 172.3°), aber ändert den C1–N16⋯N7–N8-Torsionswinkel nur um etwa 15°. Die allgemeine Struktur wird durch Schichten parallel zu (001) dominiert (siehe Abb. 2.48 und Abb. 2.49).

In der Packung von **21** verbinden die C–H⋯N-Wechselwirkungen, die von den Wasserstoffatomen der Pyridin-Ringe entstammen, beide Moleküle der asymmetrischen Einheit sowie ihre durch Inversionssymmetrie erzeugten Äquivalente durch Bildung von endlosen Ketten parallel zur *a*-Achse (siehe Abb. 2.50).

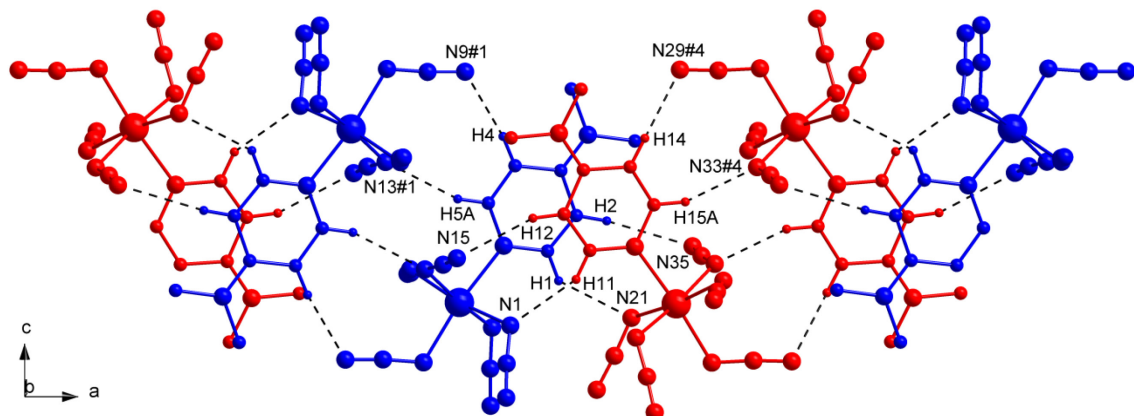


Abb. 2.50: Kettenbildung parallel zur *a*-Achse über C–H⋯N-Wechselwirkungen in der Packung von **21**. Wasserstoffatome, die nicht an den Wechselwirkungen beteiligt sind, wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetrioperationen #1: $-x, -y+1, -z+1$; #4: $-x+1, -y+1, -z+1$. Für die Bindungen und die Atome der beiden unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit sowie deren symmetrieäquivalente Moleküle wurden verschiedene Farben (blau und rot) benutzt. C–H⋯N-Wechselwirkungen sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Die C4–H4⋯N9#1- und C14–H14⋯N29#4-Wasserstoffbrückenbindungen (H4⋯N9#1 2.49, H14⋯N29#4 2.64 Å; C4–H4⋯N9#1 160.9, C14–H14⋯N29#4 149.9°) zwischen den inversen Molekülen sind nur möglich aufgrund der jeweils periplanaren Orientierung zwischen der Azid-Gruppe und dem Pyridin-Ring. Folglich kann die Konformation des korrespondierenden Moleküls als deutlich durch die intermolekularen Wechselwirkungen beeinflusst betrachtet werden, da die experimentell beobachteten

2. Ergebnisse und Diskussion

$C-N_{\text{dmap}} \cdots N_{\alpha, \text{ax}} - N_{\beta, \text{ax}}$ -Torsionswinkel kleiner sind als die entsprechenden energetisch-niedrigst berechneten Winkel. Nicht unerwartet ändert die $C4-H4 \cdots N9\#1$ -Wasserstoffbrückenbindung den jeweiligen Torsionswinkel mehr, da diese Wechselwirkung die stärkste nach den kristallographischen Parametern ist (siehe unten). Die Veränderung im Torsionswinkel der axialen Azid-Gruppe beeinflusst durch den sterischen Einfluss auch die Konformation der äquatorialen Azid-Einheiten.

Die Wasserstoffatome der Methylgruppen verbinden die Ketten durch die Bildung von nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen über c -Gleitspiegelebenensymmetrie und Translation parallel zu c . Dies führt zu einem dreidimensionalen Netzwerk (siehe Abb. 2.51).

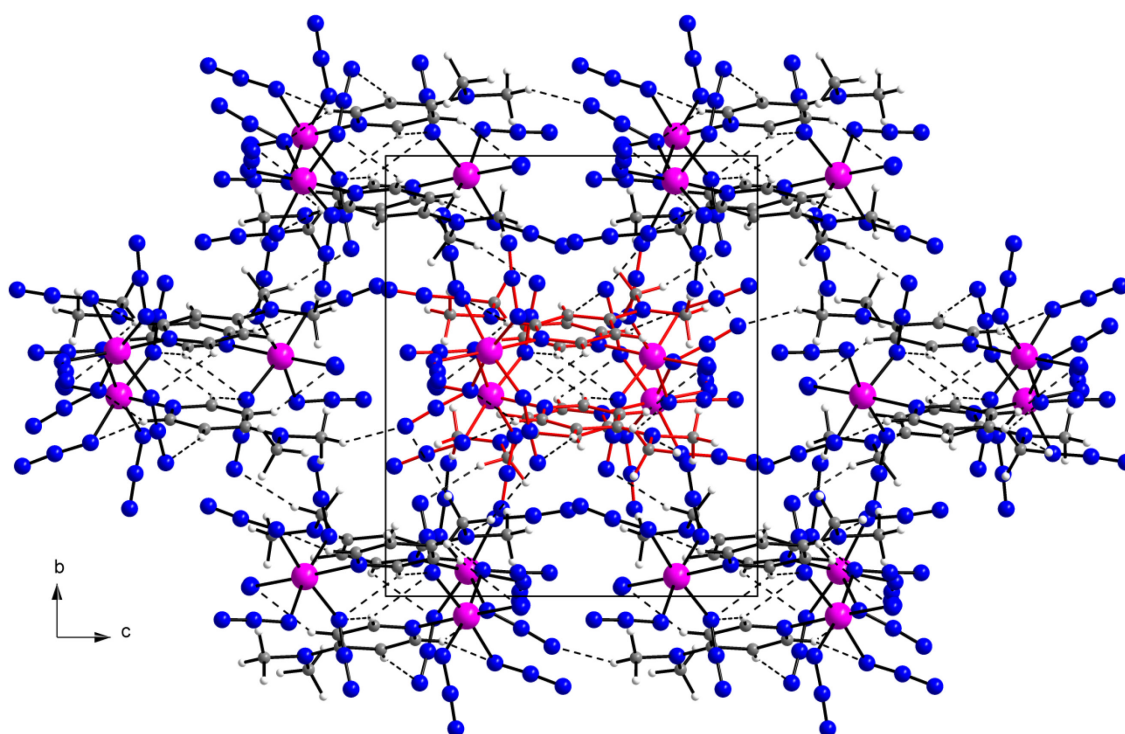


Abb. 2.51: Packungsdiagramm von **21** inklusive Elementarzelle und Blickrichtung. Eine der Ketten ist durch rote Bindungen hervorgehoben. $C-H \cdots N$ -Wechselwirkungen sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Alle berechneten Molekülstrukturen wurden vollständig auf DFT-Niveau unter Verwendung der B3LYP und BP86 Austausch-Korrelations-Funktionale geometrieoptimiert.^[121–125,156,157] Des Weiteren wurden keine Symmetriebeschränkungen angewendet, außer wenn anders angegeben. Mit dem Quantenchemie-Programmpaket TURBO-MOLE (Version 6.0)^[126–128] wurden alle Berechnungen durchgeführt. Die in TURBO-MOLE vorgegebenen Standardkriterien für die Konvergenz der selbstkonsistenten Feldzyklen und der Energie sowie der Gradient während des Geometrieoptimierungsverfahrens wurden um eine Größenordnung jeweils verkleinert. Das Rastermaß für die numerische Integration der Austausch-Korrelations-Funktionale wurde auf "m4" anstel-

le der Standardeinstellung "m3" verbessert. Ein Gauß-Atomorbital-Basissatz mit triple-zeta-valence-Qualität (def2-TZVP) wurde für alle Berechnungen verwendet.^[129] Die Rumpfelektronen des Antimonatoms wurden durch ein skalar-relativistisch-effektives Rumpfpotential ersetzt.^[132] In den B3LYP-Berechnungen wurden keine weiteren Näherungen durchgeführt, wohingegen in den BP86-Berechnungen die RI-Näherung unter Verwendung eines geeigneten Hilfsbasissatzes eingesetzt wurden.^[131] Auf dem BP86-Niveau wurde überprüft, ob die optimierten Strukturen wirkliche Minima auf der molekularen Potentialenergiefläche sind. Dies erfolgte mittels der harmonischen Schwingungsfrequenzanalyse von der analytischen zweiten Ableitung.^[158] Die Partialladungen der Atome wurden über die natürliche Besetzungsanalyse (NPA) bestimmt.^[133,134]

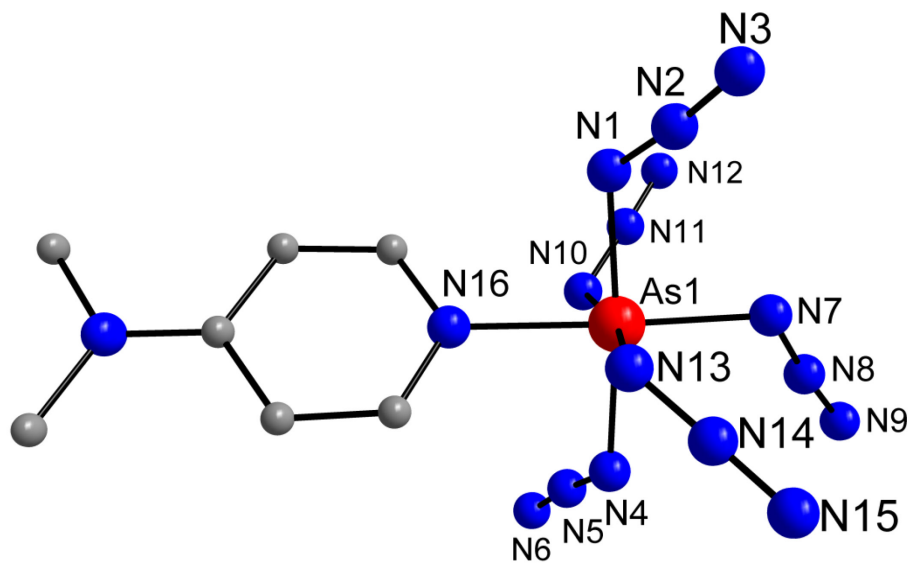


Abb. 2.52: Berechnete (BP86) Minimumstruktur von $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **20'** in der Gasphase. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

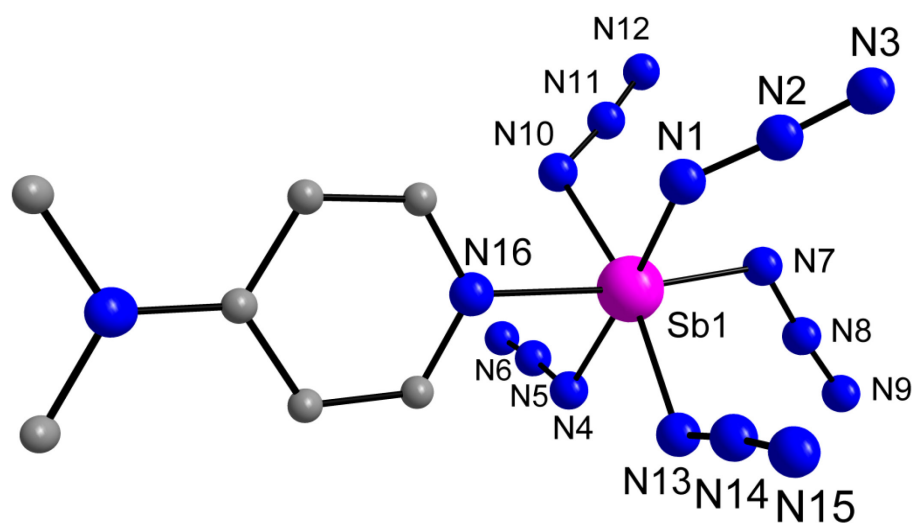


Abb. 2.53: Berechnete (BP86) Minimumstruktur von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **21'** in der Gasphase. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Mit beiden Funktionalen zeigten die berechneten (Gasphasen-)Molekülstrukturen (**20'** und **21'**) keine großen qualitativen Änderungen gegenüber den jeweiligen (Festkörper-) Kristallstrukturen (siehe Abb. 2.52 und Abb. 2.53). Die N_{α} - N_{β} - (BP86(**20'**): 1.228 – 1.230, B3LYP(**20'**): 1.221 – 1.223, BP86(**21'**): 1.229 – 1.230, B3LYP(**21'**): 1.221 – 1.223 Å) und die N_{β} - N_{γ} -Bindungslängen (BP86(**20'**): 1.145 – 1.147, B3LYP(**20'**): 1.129 – 1.131, BP86(**21'**): 1.147 – 1.148, B3LYP(**21'**): 1.131 – 1.132 Å) sowie die N-N-N-Winkel (BP86(**20'**): 174.2 – 175.0, B3LYP(**20'**): 174.8 – 175.7, BP86(**21'**): 174.2 – 174.9, B3LYP(**21'**): 174.7 – 175.4°) stimmen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten sehr gut überein (siehe Tab. 2.18). Während die E- N_{azid} -Bindungsabstände (BP86(**20'**): 1.950 – 1.969, B3LYP(**20'**): 1.932 – 1.950, BP86(**21'**): 2.116 – 2.126, B3LYP(**21'**): 2.090 – 2.109 Å) etwas länger berechnet wurden, sind die E- N_{dmap} -Bindungsabstände (BP86(**20'**): 2.106, B3LYP(**20'**): 2.101, BP86(**21'**): 2.246, B3LYP(**21'**): 2.240 Å) deutlich zu lang verglichen mit den experimentellen Daten. Die Neigung der äquatorialen Azid-Gruppen in Richtung der Lewis-Base DMAP ist ebenfalls in den berechneten Strukturen zu beobachten (BP86(**20'**): $N_{\text{äq}}$ -As- N_{dmap} 84.9 – 88.6, B3LYP(**20'**): $N_{\text{äq}}$ -As- N_{dmap} 85.2 – 88.5, BP86(**21'**): $N_{\text{äq}}$ -Sb- N_{dmap} 82.2 – 87.8, B3LYP(**21'**): $N_{\text{äq}}$ -Sb- N_{dmap} 83.2 – 87.5°). Die Berechnungen weisen, wie in der Kristallstruktur von **20** gefunden, drei absolute N_{dmap} -As- $N_{\alpha,\text{äq}}$ - $N_{\beta,\text{äq}}$ -Torsionswinkel auf (BP86(**20'**): N16-As1-N1-N2 126.4, N16-As1-N10-N11 131.8, N16-As1-N13-N14 143.0; B3LYP(**20'**): N16-As1-N1-N2 127.6, N16-As1-N10-N11 131.4, N16-As1-N13-N14 142.2°), die größer als 90° sind, und einen entsprechenden Torsionswinkel kleiner 90° (BP86(**20'**): N16-As1-N4-N5 67.3, B3LYP(**20'**): N16-As1-N4-N5 67.5°). Die von der Azid-Gruppe N4-N5-N6 erzeugte Lücke wird von der axialen Azid-Einheit N7-N8-N9 gefüllt (Torsionswinkel über den $N \cdots N$ -Vektor: BP86(**20'**): C1-N16 \cdots N7-N8 72.1, B3LYP(**20'**): C1-N16 \cdots N7-N8 73.6°). Zusätzlich stimmen diese Werte gut mit den experimentell gemessenen Werten überein (siehe oben). Größere Abweichungen zwischen Theorie und Experiment wurden in Verbindung **21** bei den Torsionswinkeln beobachtet. Dennoch zeigt die berechnete Struktur **21'** zwei N_{dmap} -Sb- $N_{\alpha,\text{äq}}$ - $N_{\beta,\text{äq}}$ -Torsionswinkel von ca. 90° für zwei Azid-Gruppen (BP86(**21'**): N16-Sb1-N4-N5 93.8, N16-Sb1-N13-N14 87.5; B3LYP(**21'**): N16-Sb1-N4-N5 102.3, N16-Sb1-N13-N14 80.1°) und zwei entsprechende Torsionswinkel größer als 90° für die beiden anderen Azid-Einheiten (BP86(**21'**): N16-Sb1-N1-N2 177.9, N16-Sb1-N10-N11 163.0; B3LYP(**21'**): N16-Sb1-N1-N2 168.2, N16-Sb1-N10-N11 143.6°) sowie eine nahezu periplanare Orientierung der axialen Azid-Einheiten zur Ringebene der DMAP-Base (Torsionswinkel über den $N \cdots N$ -Vektor: BP86(**21'**): C1-N16 \cdots N7-N8 176.9, B3LYP(**21'**): C1-N16 \cdots N7-N8 172.4°).

Tab. 2.18: Vergleich von ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **20**, **20'**, **21**^[a] und **21'**.

	20	BP86(20')	B3LYP(20')	21	BP86(21')	B3LYP(21')
<i>d</i> (E1–N1)	1.923(2)	1.950	1.932	2.081(2)	2.126	2.109
<i>d</i> (E1–N4)	1.929(2)	1.969	1.950	2.064(2)	2.116	2.090
<i>d</i> (E1–N7)	1.935(2)	1.953	1.936	2.072(2)	2.116	2.093
<i>d</i> (E1–N10)	1.927(2)	1.964	1.946	2.075(2)	2.122	2.097
<i>d</i> (E1–N13)	1.924(2)	1.957	1.939	2.073(2)	2.120	2.100
<i>d</i> (E1–N16)	1.985(2)	2.106	2.101	2.137(2)	2.246	2.240
<i>d</i> (N1–N2)	1.234(2)	1.229	1.222	1.231(2)	1.230	1.223
<i>d</i> (N2–N3)	1.131(2)	1.145	1.129	1.132(2)	1.147	1.131
∠(N1–N2–N3)	175.9(2)	174.5	175.2	174.5(2)	174.3	175.2
<i>d</i> (N4–N5)	1.229(2)	1.228	1.221	1.233(2)	1.229	1.222
<i>d</i> (N5–N6)	1.133(2)	1.147	1.131	1.130(2)	1.148	1.131
∠(N4–N5–N6)	175.0(2)	174.2	174.8	173.7(2)	174.2	174.7
<i>d</i> (N7–N8)	1.229(2)	1.229	1.222	1.226(2)	1.229	1.222
<i>d</i> (N8–N9)	1.130(2)	1.146	1.130	1.132(2)	1.147	1.131
∠(N7–N8–N9)	174.9(2)	175.0	175.7	175.7(2)	174.9	175.4
<i>d</i> (N10–N11)	1.226(2)	1.229	1.222	1.229(2)	1.229	1.222
<i>d</i> (N11–N12)	1.131(2)	1.146	1.130	1.127(2)	1.147	1.131
∠(N10–N11–N12)	175.7(2)	174.8	175.5	174.4(2)	174.2	175.2
<i>d</i> (N13–N14)	1.230(2)	1.230	1.223	1.226(2)	1.229	1.221
<i>d</i> (N14–N15)	1.127(2)	1.146	1.129	1.133(2)	1.148	1.132
∠(N13–N14–N15)	175.0(2)	174.6	175.2	174.2(2)	174.3	175.2

[a] in der Tabelle wurde von **21** nur ein unabhängiges Molekül berücksichtigt.

Die Neigung der äquatorialen Azid-Gruppen zur DMAP-Base in **20'** kann auf die Abstoßung zwischen den Partialladungen der N_α-Atome zurückgeführt werden, die gemäß einer NPA auf BP86-Niveau im Durchschnitt bei $-0.57 e$ für die N_α-Atome der Azid-Gruppen und nur $-0.49 e$ für das N16-Atom der DMAP-Base betragen (B3LYP(**20'**)).

2. Ergebnisse und Diskussion

($\langle N_{\alpha, \text{azid}} \rangle -0.62$, N16 $-0.52 e$) (siehe Tab. 2.19). Im Einklang mit der Tatsache, dass die positive Partiaalladung auf dem Antimonatom in **21'** mit $+2.17 e$ (B3LYP(**21'**): $+2.31 e$) größer ist als die von $+1.96 e$ (B3LYP(**20'**): $+2.08 e$) auf dem Arsenatom in **20'**, wurde auch eine größere negative Partiaalladung auf den N_{α} -Atomen der Azid-Einheiten (BP86(**21'**): ($\langle N_{\alpha, \text{azid}} \rangle -0.58$, B3LYP(**21'**): ($\langle N_{\alpha, \text{azid}} \rangle -0.64 e$) sowie auf dem N16-Atom (BP86(**21'**): N16 -0.51 , B3LYP(**21'**): N16 $-0.55 e$) der DMAP-Base in **21'** berechnet. Die erhöhte Abstoßung aufgrund der größeren Partiaalladungen zwischen den N_{α} -Atomen ist damit verantwortlich für die etwas stärkere Neigung der Azid-Gruppen zur DMAP-Base in **21'** als in **20'**.

Tab. 2.19: Aus einer natürlichen Besetzungsanalyse ermittelte Partiaalladungen [e] der Verbindungen **20'** und **21'**.

	BP86(20')	B3LYP(20')		BP86(21')	B3LYP(21')
As1	+1.96	+2.08	Sb1	+2.17	+2.31
N1	-0.58	-0.63	N1	-0.60	-0.66
N4	-0.57	-0.62	N4	-0.57	-0.64
N7	-0.56	-0.62	N7	-0.58	-0.64
N10	-0.57	-0.63	N10	-0.60	-0.65
N13	-0.57	-0.62	N13	-0.57	-0.63
N16	-0.49	-0.52	N16	-0.51	-0.55

Da in den Strukturen von $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ unterschiedliche Anordnungen der Azid-Gruppen beobachtet wurden, sollten etwaige Energiedifferenzen zwischen den isolierten Molekülen durch entsprechende Berechnungen verifiziert werden. Hierfür wurden Geometrieoptimierungen, in denen das Antimonatom in den Kristallstrukturparametern von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ durch ein Arsenatom (**20''**) bzw. das Arsenatom in den Kristallstrukturparametern von $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ durch eine Antimonatom (**21''**) ersetzt worden sind, durchgeführt. Für $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ zeigt sich auf diese Weise, dass die optimierte Struktur **20''** gegenüber der von **20'** um 3.47 kJ mol^{-1} auf BP86-Niveau (B3LYP: 4.53 kJ mol^{-1}) energetisch höher liegt, jedoch eine lokale Minimumstruktur gemäß der durchgeführten Schwingungsfrequenzanalyse auf BP86-Niveau ist. Gleichmaßen erwies sich für $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$, dass die optimierte Struktur **21''** gegenüber der von **21'** mit 1.14 kJ mol^{-1} auf BP86-Niveau (B3LYP: 2.27 kJ mol^{-1}) energetisch niedriger berechnet wurde. Folglich ist die Struktur von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$, wie sie im Kristall auftritt, trotz lokaler Minimumstruktur, keine globale Minimumstruktur für ein isoliertes Monomer. Die berechneten Energieunterschiede sind dennoch so klein, dass sie leicht durch Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen, die zur optimalen Packung im

Kristall führen, überwunden werden können. Da die experimentell bestimmte und die berechnete Struktur von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ nicht stark von einer spiegelsymmetrischen Struktur abweichen, wurde $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ zusätzlich mit C_s -Symmetriebeschränkungen optimiert (**21'''**). Dies führt zu einer Struktur (**21'''**), die 0.35 kJ mol^{-1} auf B3LYP-Niveau und nur 0.02 kJ mol^{-1} auf BP86-Niveau energetisch höher liegt als die von **21'**. Eine Schwingungsfrequenzanalyse auf BP86-Niveau der Theorie zeigt, dass die Struktur von **21'''** einer Sattelpunktsverknüpfung erster Ordnung von zwei C_1 -symmetrischen Enantiomeren von **21'** entspricht.

Tab. 2.20: Durchschnittliche Bindungslängen [\AA] und ΔNN -Strukturparameter [pm] der Azid-Gruppen der Verbindungen **15** und **17** – **21**.

	$d_o(\text{E-N})$	$d_o(\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta)$	$d_o(\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma)$	$\Delta\text{NN}^{[\text{a}]}$
$\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ 15	2.135	1.238	1.129	10.9
$\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ 17	2.291	1.214	1.143	7.1
$(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ 18	2.292 ^[b]	1.209	1.139	7.0
$\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ 19	2.086	1.224	1.129	9.5
$\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ 20	1.928	1.230	1.130	10.0
$\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ 21	2.073	1.229	1.132	9.7

[a] $\Delta\text{NN} = d_o(\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta) - d_o(\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma)$. [b] nur äquatoriale Azid-Gruppen wurden berücksichtigt, die Sb-N-Bindungslänge der axialen Azid-Einheit ist 2.099 \AA .

Der ΔNN -Strukturparameter, der die Differenz zwischen den durchschnittlichen $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ - und $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Bindungslängen angibt, ist eine hilfreiche Größe zur Charakterisierung der Azid-Gruppe (siehe Tab. 2.20). Je größer der Wert von ΔNN ausfällt, desto kovalenter ist der E-N-Bindungscharakter der jeweiligen Azid-Gruppe. Dann kann die Azid-Einheit am besten mit den Lewis-Formeln für ein kovalentes Azid laut Abb. 1.1 beschrieben werden. Wird dagegen ein ionogenes Azid betrachtet, so sind in diesem beide N-N-Bindungen im Idealfall gleich lang und es folgt für den ΔNN -Strukturparameter ein Wert von Null. Wie erwartet weist die neutrale Verbindung $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ den größten Wert für ΔNN mit durchschnittlich 10.9 pm auf und hat somit im Vergleich zu den neutralen basenstabilisierten Verbindungen $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ (ΔNN : 7.1 pm), $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ (ΔNN : 10.0 pm) und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ (ΔNN : 9.7 pm) den größeren kovalenten E-N-Bindungscharakter der Azid-Einheiten. Weiterhin kann aus dem ΔNN -Strukturparameter abgeleitet werden: Je geladener ein binäres Polyazid-Anion ist, desto kleiner ist der entsprechende Wert von ΔNN , wie $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ (ΔNN : 7.0 pm) und $\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ (ΔNN : 9.5 pm) zeigen. Diese beiden Beispiele belegen hiermit die in der Einleitung diskutierte Stabilisierung von binären Polyazid-Verbindungen durch Addukt- bzw. Salzbildung.

Fazit: Amidinatoantimon- und bismut-Komplexe ($[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{EX}_2$ mit $\text{E} = \text{Sb}$, $\text{X} = \text{F}$ **5**, N_3 **9**; $\text{E} = \text{Bi}$, $\text{X} = \text{I}$ **8**, N_3 **11** und $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{EX}_2$ mit $\text{E} = \text{Sb}$, $\text{X} = \text{F}$ **6**, N_3 **10**; $\text{E} = \text{Bi}$, $\text{X} = \text{N}_3$ **12**) wurden in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert und vollständig charakterisiert inklusive Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Sie erweitern die bislang nur in sehr kleiner Zahl untersuchten Difluorid- bzw. Diazid-Verbindungen dieser Metalle. Werden die Strukturparameter dieser Verbindungen verglichen, stellt man zwei Hauptinflüsse in den Festkörperstrukturen fest: Erstens die Tendenz der Metallatome zur Erhöhung ihrer Koordinationszahl und zweitens den sterischen Raumbedarf des Amidinat-Liganden. Die Tendenz der Metallatome zur Erhöhung ihrer Koordinationszahl führt zur Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen (siehe **8**, **9**, **11** und **12**). Der sterische Raumbedarf der Dipp-Reste im $t\text{BuC}(\text{NDipp})_2$ -Liganden verhindert die Ausbildung oder erschwert die Ausbildung von größeren Agglomeraten, welche eine Erhöhung der Koordinationszahl des Metallzentrums nach sich ziehen würde. In diesen multinuklearen Komplex kommt es zu unterschiedlichen Bindungssituationen der Azid-Gruppen. Diese wurde im $\{[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_4$ -Komplex **11** zusätzlich durch DFT-D-Berechnungen untersucht. Die strukturellen Parameter der Azid-Einheiten in **11** unterscheiden sich im Festkörper. Dies deutet auf eine unterschiedliche Bindungssituation hin, jedoch gibt es in der berechneten DFT-D Gasphasenstruktur **11'** keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Azid-Gruppen. Obwohl sich die absoluten Ladungen innerhalb der experimentellen und der optimierten Strukturen erheblich unterscheiden, ist die elektronische Natur der verschiedenen Azid-Gruppen innerhalb jeder Struktur vergleichbar.

Des Weiteren wurden binäre Polyazide des Arsens, Antimons und Bismuts synthetisiert und zahlreiche neutrale, basenstabilisierte-neutrale und anionische Verbindungen vollständig spektroskopisch charakterisiert (multinukleare NMR-, Infrarot- und Raman-Spektroskopie). Die Verbindungen $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15**, $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17**, $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ **18**, $\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ **19** und $\text{E}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ ($\text{E} = \text{As}$ **20**, Sb **21**) wurden zudem mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht. **15** stellt dabei das zweite vollständig charakterisierte Polymorph von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ dar, während $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17** die erste neutrale Bimuttriazid-Verbindung und $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **20** sowie $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **21** die ersten neutralen Pentaazide der Gruppe 15 sind, deren Festkörperstrukturen bestimmt werden konnten. Zudem zeigt das Pentaazidoantimonat-Dianion $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ **18** ein in der 15. Gruppe unerwartetes und erstmalig beobachtetes binäres Polyazid-Ion. Auch in diesen Verbindungen führt die Tendenz zur Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen zur Erhöhung der Koordinationszahl an den Metallatomen. Darüber hinaus ändern diese intermolekularen Wechselwirkungen die Konformation der Moleküle im Vergleich zur isolierten Spezies, wie die theoretischen Berechnungen belegen.

2.2. Azide der 17. Gruppe

2.2.1. Einleitung

Als erstes Halogenazid wurde IN_3 im Jahre 1900 von *A. Hantzsch* und *M. Schümann* synthetisiert,^[166] gefolgt von ClN_3 im Jahre 1908 von *F. Raschig*.^[167] Nahezu 20 Jahre später, im Jahre 1925, konnte *D. A. Spencer* BrN_3 herstellen^[168] und weitere ca. 20 Jahre später, im Jahre 1942 gelang es *J. F. Haller* erstmalig FN_3 zu erhalten.^[169] In der Folgezeit wurden viele Reaktivitäts- und Anwendungsuntersuchungen^[27,116,170–173] wie auch theoretische Studien^[116,117,171,173–176] durchgeführt. Die Halogenazide eignen sich aufgrund ihres einfachen Aufbau von nur vier Atomen für theoretische Studien, da Berechnungen auf den höchstentwickelten Niveaus der jeweiligen Methoden durchgeführt werden können, um detaillierte Einblicke in die Natur der kovalenten Bindung zu bekommen. Angesichts der ausgeprägten Schlag- und Temperaturempfindlichkeit dieser Verbindungen war eine Charakterisierung bislang nahezu ausschließlich auf spektroskopische Methoden wie NMR- (HN_3 ,^[7,8,20] FN_3 ,^[177] ClN_3 ,^[7,8,178] BrN_3 ,^[178,179] IN_3 ^[178]), IR- (HN_3 ,^[9–12] FN_3 ,^[180–182] ClN_3 ,^[176,182–184] BrN_3 ,^[174,176,179,182] IN_3 ^[51,172,176,185,186]), Raman- (HN_3 ,^[13] ClN_3 ,^[176,184] IN_3 ^[186,187]), Photoelektronen- (HN_3 ,^[14–16] FN_3 ,^[188,189] ClN_3 ,^[189,190] BrN_3 ,^[189,190] IN_3 ^[189]) und Mikrowellenspektroskopie (HN_3 ,^[17,18] FN_3 ,^[181] ClN_3 ,^[191] IN_3 ^[192]) sowie Gasphasenelektronenbeugung (HN_3 ,^[19] BrN_3 ,^[174] IN_3 ^[193]) beschränkt. Das einzige durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Halogenazid war zu Beginn dieser Arbeit IN_3 .^[51] Dies liegt an der großen Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegenüber den geringsten Druckschwankungen. So wurde von Chlor- und Bromazid berichtet, dass diese auch in Anwesenheit von elementarem Stickstoff bei Druckschwankungen von $\Delta p \geq 0.05$ Torr^[27,116,173,179] und zusätzlich BrN_3 ebenfalls beim Phasenübergang zwischen flüssig und fest spontan explodieren.^[174]

2.2.2. Synthese

FN_3 wurde durch die Reaktion von elementarem Fluor und HN_3 , welches aus Stearinsäure und Natriumazid bei ca. 130 °C synthetisiert wurde, durch langsame Erwärmung der vorher auf –196 °C gekühlten Verbindungen auf –78 °C hergestellt. Das hellgelbe, gasförmige Fluorazid konnte bei dieser Temperatur vom HF, das als Nebenprodukt entstanden ist, durch Umkondensation in eine –196 °C kalte Glaskapillare abgetrennt werden (siehe Abb. 2.54 rechts). Die abgeschmolzene Glaskapillare wurde durch langsames Verdampfen des flüssigen Stickstoffs in einem Tieftemperaturkühlschrank auf –78 °C erwärmt. Die spontane Explosion nach vier Tagen bei dieser Temperatur zeigt, dass es nicht möglich ist, Einkristalle von FN_3 ohne große Temperatur- und Druckschwankungen direkt auf dem Röntgendiffraktometer mit Hilfe einer Miniaturzonenschmelzanla-

2. Ergebnisse und Diskussion

ge^[152] mit fokussierendem Infrarot-Laser in einer abgeschmolzenen Kapillare zu erhalten.

Das gelbe und ebenfalls unter Standardbedingungen gasförmige ClN_3 **22** (siehe Abb. 2.54 links unten) wurde durch die Reaktion von NaN_3 mit einer Natriumhypochlorit-Lösung, die mit Borsäure angesäuert wurde, hergestellt.^[194] BrN_3 **23** wurde als orange Flüssigkeit (siehe Abb. 2.54 links oben) durch die Umsetzung von elementarem Brom mit Natriumazid synthetisiert.^[195] Als leuchtend gelben Feststoff (siehe Abb. 2.54 mittig), der nur bei einer Temperatur kleiner 0 °C stabil ist, wurde IN_3 **24** durch die Reaktion von AgN_3 mit elementarem Iod erhalten (siehe Abb. 2.55).^[194]

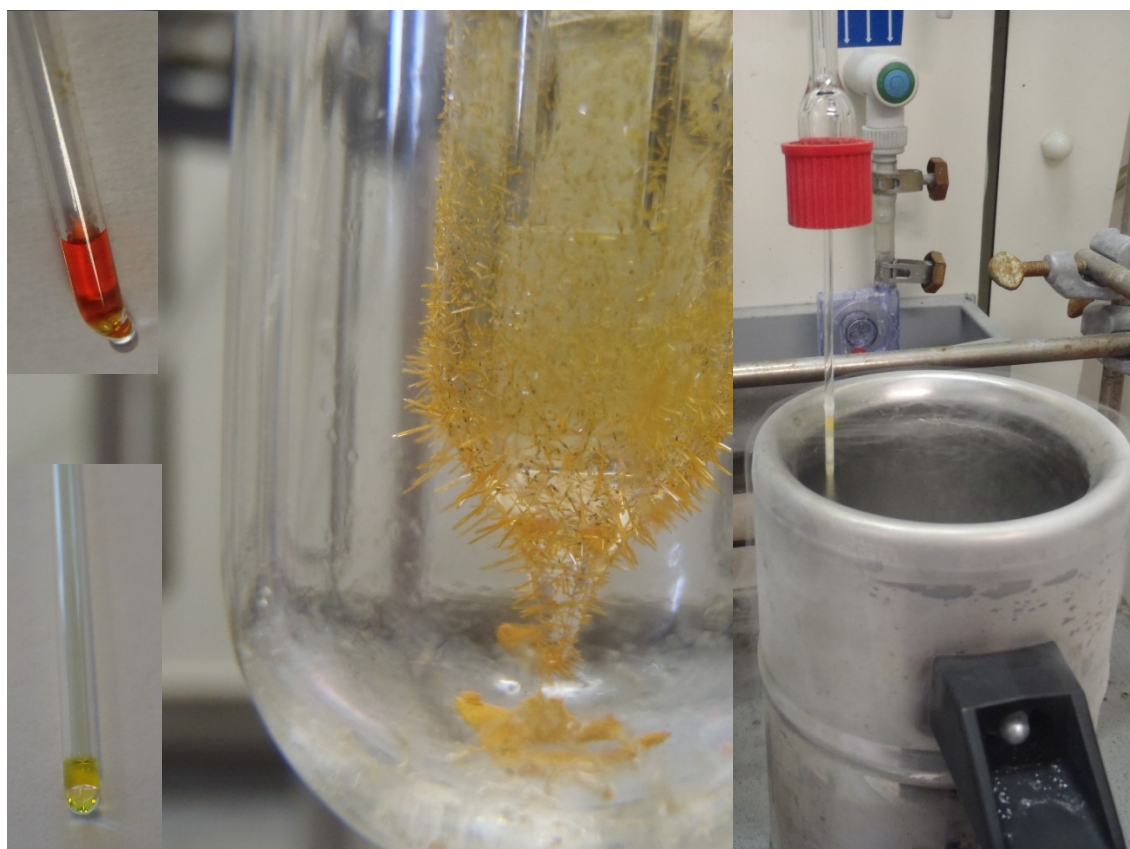


Abb. 2.54: IN_3 -Kristalle nach der Sublimation (mittig), FN_3 nach der Umkondensation in eine Kapillare (rechts) sowie BrN_3 (links oben) und ClN_3 (links unten) in jeweils einer abgeschmolzenen Kapillare.

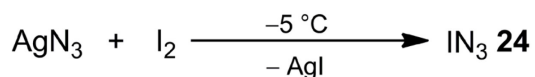
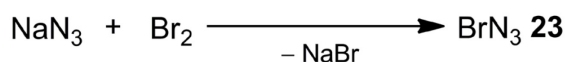
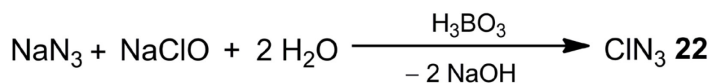


Abb. 2.55: Synthese der Halogenazide **22** – **24**.

2.2.3. NMR-Spektroskopie

Das ^{14}N -NMR-Spektrum von reinem (lösungsmittelfreien) ClN_3 weist jeweils drei gut aufgelöste Resonanzen für die Azid-Gruppe auf (**22**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -274$, $\delta(\text{N}_\beta) = -123$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -113$ ppm) (siehe Tab. 2.21), die nahezu identisch mit den Literaturdaten sind (ClN_3 : $\delta(\text{N}_\alpha) = -270$ bzw. -271 , $\delta(\text{N}_\beta) = -119$ bzw. -124 , $\delta(\text{N}_\gamma) = -109$ bzw. -114 ppm).^[7,178] Die beiden ^{14}N -NMR-Spektren von BrN_3 , einmal reines Bromazid mit breiteren Signalen und das andere Mal als CDCl_3 -Lösung, zeigen jeweils drei gut aufgelöste Resonanzen für die Azid-Einheit (**23**: $\delta(\text{N}_\alpha) = -293$ bzw. -295 , $\delta(\text{N}_\gamma) = -128$, $\delta(\text{N}_\beta) = -125$ ppm), die von den Literaturwerten einer CH_2Cl_2 -Lösung abweichen (BrN_3 : $\delta(\text{N}_\alpha) = -328$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -178$, $\delta(\text{N}_\beta) = -142$ ppm).^[179] Die Literaturwerte stimmen dagegen gut mit den entsprechenden Signalen von HN_3 überein (HN_3 : $\delta(\text{N}_\alpha) = -320$ bzw. -321 , $\delta(\text{N}_\gamma) = -168$ bzw. -175 , $\delta(\text{N}_\beta) = -132$ bzw. -131 ppm),^[7,142] dessen Entstehung aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit von Bromazid (Bildung von HN_3 und HOBr)^[27] wahrscheinlich ist. Langzeitmessungen belegen diese Vermutung, da nach einiger Zeit die gleichen HN_3 -Signale auch im ^{14}N -NMR-Spektrum der CDCl_3 -Lösung von **23** erscheinen. Die schnelle Hydrolyse von BrN_3 zu HN_3 wurde ebenfalls Raman-spektroskopisch bestätigt, da das Raman-Spektrum die literaturbekannten Schwingungen von HN_3 nach einiger Zeit aufweist.

Tab. 2.21: ^{14}N -NMR-Daten der chemischen Verschiebungen [ppm] und Linienbreiten auf halber Höhe der Signale [Hz] in Klammern der Halogenazide und HN_3 .

Verbindung	$\delta(\text{N}_\alpha)$ ($\Delta\nu_{1/2}$)	$\delta(\text{N}_\beta)$ ($\Delta\nu_{1/2}$)	$\delta(\text{N}_\gamma)$ ($\Delta\nu_{1/2}$)	LM
ClN_3 22	-274 (145)	-123 (28)	-113 (36)	rein
ClN_3 ^[178]	-270 (240)	-119 (20)	-109 (50)	CDCl_3
ClN_3 ^{[7][a]}	-271 (k. A.)	-124 (k. A.)	-114 (k. A.)	CD_2Cl_2
BrN_3 23	-293 (330)	-125 (20)	-128 (45)	rein
BrN_3 23	-295 (170)	-125 (16)	-128 (32)	CDCl_3
BrN_3 ^[179]	-328 (220)	-142 (65)	-178 (80)	CH_2Cl_2
HN_3 ^[142]	-320 (60)	-132 (9)	-168 (13)	CH_2Cl_2
HN_3 ^{[7][a]}	-321 (k. A.)	-131 (k. A.)	-175 (k. A.)	Et_2O

[a] bei diesen Werten handelt es sich um ^{15}N -NMR-Daten.

Beim Chlorazid kommt es zu einer Vertauschung der N_β - und N_γ -Signale im Gegensatz zu den meisten anderen Azid-Verbindungen.^[148,149] Dies liegt an der großen Elektronegativität des Chloratoms (siehe Abb. 2.56 und Tab. 2.21). Durch diese wird mehr Elekt-

ronendichte aus der X-N_α-Bindung in Richtung Chloratom verschoben und die Resonanzstruktur mit einer Einfachbindung zwischen den N_α- und N_β-Atomen sowie einer Dreifachbindung zwischen den N_β- und N_γ-Atomen für ein kovalent gebundenes Azid bekommt größere Bedeutung (siehe Abb. 1.1). In dieser mesomeren Grenzstruktur kann das N_α-Atom die Elektronendichteverchiebung zum Chloratom besser ausgleichen (aufgrund des zusätzlichen freien Elektronenpaars am N_α-Atom, welches vom N_γ-Atom stammt) als in der zweiten mesomeren Grenzstruktur für ein kovalent gebundenes Azid. Mittels des höheren Anteils dieser Resonanzstruktur erfahren nur die N_α- und N_γ-Atome eine Elektronendichteverchiebung in Richtung Chloratom, wohingegen das N_β-Atom in beiden Resonanzstrukturen eine nahezu kongruente Elektronendichteverteilung um sich hat (siehe Abb. 1.1). Dies führt bei ClN₃ zu tieffeldverschobenen N_α- und N_γ-Resonanzen und sogar zu einer Vertauschung der beiden N_β- und N_γ-Signale verglichen mit Bromazid, da das N_β-Signal bei beiden Halogenaziden eine nahezu identische chemische Verschiebung zeigt.

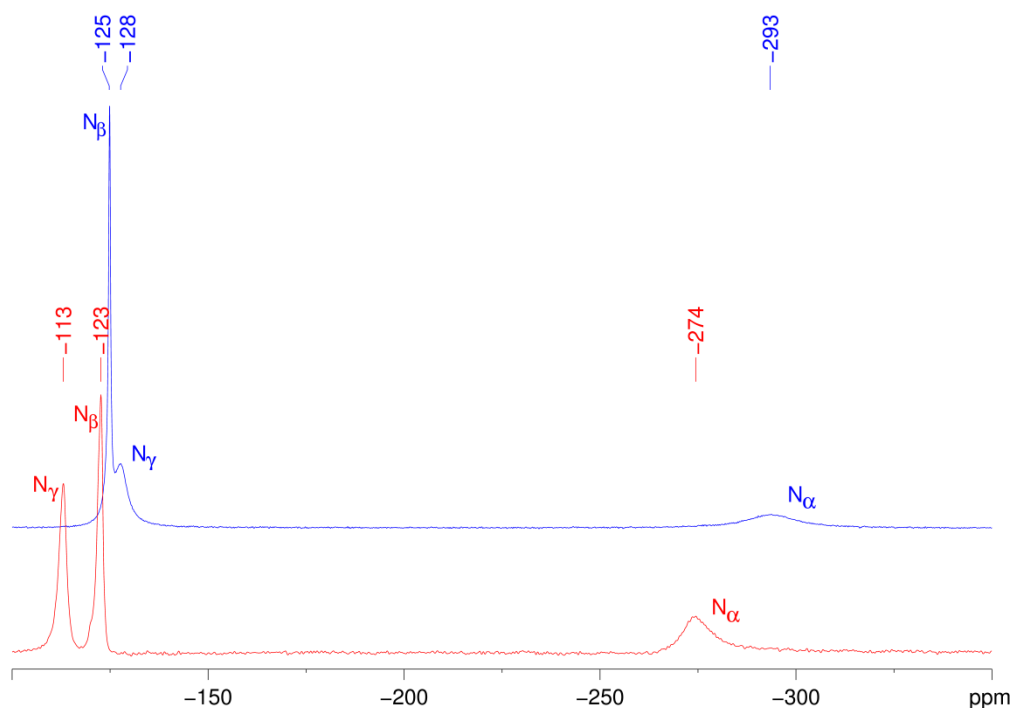


Abb. 2.56: ¹⁴N-NMR-Spektren von reinem ClN₃ **15** und reinem BrN₃ **23**. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

2.2.4. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Schwingungsspektren der Halogenazide ClN₃, BrN₃ und IN₃ belegen die Anwesenheit von einer kovalent gebundenen Azid-Gruppe (siehe Abb. 2.57 und Tab. 2.22), da in den Spektren jeweils die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingung der Azid-Einheit zu finden ist (**22**: $\nu_{as}(\text{N}_3) = 2062$, $\nu_s(\text{N}_3) = 1134$; **23**:

$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2058$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1150$; **24**: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2072$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1220 \text{ cm}^{-1}$). Diese Daten stimmen gut mit den Literaturwerten (ClN_3 : $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2068$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1136$; ^[184] IN_3 : $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2073$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1214$ ^[187] cm^{-1}) überein. Vom BrN_3 wurde bislang kein Raman-Spektrum publiziert, allerdings lassen sich die entsprechenden IR-Werte sehr gut mit diesen vergleichen (BrN_3 : $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2058$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1150 \text{ cm}^{-1}$). ^[176] Die berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen sind jeweils zu höheren Wellenzahlen verschoben ($\text{CCSD}^{(35}\text{Cl}^{14}\text{N}_3)$: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2137$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1178$; $\text{CCSD}^{(79}\text{Br}^{14}\text{N}_3)$: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2125$, $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1189 \text{ cm}^{-1}$). Diese Abweichungen können nicht allein auf relativistische oder Rumpf-Valenzelektronenkorrelationseffekte zurückgeführt werden, da diese in den Berechnungen die Schwingungsfrequenzen typischerweise um weniger als 5 cm^{-1} ändern, sondern können vielmehr durch anharmonische Effekte erklärt werden. Dies ist im Einklang mit anderen *Ab-initio*-Berechnungen. ^[176] Die in den Raman-Spektren beobachtete X-N₃-Valenzschwingungswerte (**22**: $\nu(\text{Cl-N}_3) = 542$; **23**: $\nu(\text{Br-N}_3) = 451$; **24**: $\nu(\text{I-N}_3) = 412 \text{ cm}^{-1}$) der Halogenazide sind nahezu analog mit den publizierten Daten (ClN_3 : $\nu(\text{Cl-N}_3) = 542$; ^[184] BrN_3 : $\nu(\text{Br-N}_3) = 452$; ^[176] IN_3 : $\nu(\text{I-N}_3) = 410$ ^[187] cm^{-1}). Der jeweilige berechnete Wert weist eine gute Übereinstimmung auf ($\text{CCSD}^{(35}\text{Cl}^{14}\text{N}_3)$ $\nu(\text{Cl-N}_3) = 564$; $\text{CCSD}^{(79}\text{Br}^{14}\text{N}_3)$ $\nu(\text{Br-N}_3) = 475 \text{ cm}^{-1}$).

Tab. 2.22: Vergleich der Wellenzahlen [cm^{-1}] in den experimentellen und berechneten Raman-Spektren der reinen Halogenazide.

	Schwingung	Raman (und IR ^[a])						Berechnung	
		ClN_3 22 (flüssig)	ClN_3 ^[184] (flüssig)	BrN_3 23 (flüssig)	BrN_3 ^[176] (gasförmig)	IN_3 24 (fest)	IN_3 ^[187] (fest)	CCSD ³⁵ Cl^{14}N_3	CCSD ⁷⁹ Br^{14}N_3
ν_1	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	2062	2068	2058	2058	2072	2073	2137	2125
ν_2	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	1134	1136	1150	1150	1220	1214	1178	1189
ν_3	$\delta(\text{N}_3)$	718	719	683	682	672	672	735	698
ν_4	$\gamma(\text{N}_3)$	-	-	-	-	538	535	533	543
ν_5	$\nu(\text{X-N}_3)$	542	542	451	452	412	410	564	475
ν_6	$\delta(\text{X-N-N})$	221	222	196	[b]	[c]	[c]	214	187

[a] Literaturwerte für BrN_3 sind IR-Werte, da bis heute kein Raman-Spektrum veröffentlicht wurde. [b] IR-Spektrum wurde nur bis 400 cm^{-1} aufgenommen. [c] keine eindeutige Zuordnung möglich, da zusätzliche Schwingungen im Festkörper von **24** als Folgen des polymeren Aufbaus erscheinen.

Die Wellenzahlen der N₃- sowie der X-N-N-Deformationsschwingung (**22**: $\delta(\text{N}_3) = 718$, $\delta(\text{Cl-N-N}) = 221$; **23**: $\delta(\text{N}_3) = 683$, $\delta(\text{Br-N-N}) = 196 \text{ cm}^{-1}$) von ClN_3 und BrN_3 sind ebenfalls vergleichbar mit den entsprechenden literaturbekannten Raman bzw. IR-

Werten (ClN_3 : $\delta(\text{N}_3) = 719$, $\delta(\text{Cl-N-N}) = 222$,^[184] BrN_3 : $\delta(\text{N}_3) = 682$ ^[176] cm^{-1}) und stimmen auch mit den berechneten Werten ($\text{CCSD}^{(35}\text{Cl}^{14}\text{N}_3)$: $\delta(\text{N}_3) = 735$, $\delta(\text{Cl-N-N}) = 214$; $\text{CCSD}^{(79}\text{Br}^{14}\text{N}_3)$: $\delta(\text{N}_3) = 698$, $\delta(\text{Br-N-N}) = 187$ cm^{-1}) überein. Die N_3 -Deformationsschwingung aus der Ebene wurde jeweils nicht beobachtet. Die Bande bei 311 cm^{-1} im Spektrum von BrN_3 kann der $\nu(\text{Br-Br})$ -Schwingung von elementarem Brom zugeordnet werden. Das Brom entsteht durch die geringe Stabilität von Bromazid im Raman-Laser. IN_3 **24** zeigt beide Deformationsschwingungen der Azid-Gruppe im Raman-Spektrum ($\delta(\text{N}_3) = 672$, $\gamma(\text{N}_3) = 538$ cm^{-1}), die mit den Literaturwerten nahezu identisch sind (IN_3 : $\delta(\text{N}_3) = 672$, $\gamma(\text{N}_3) = 535$ cm^{-1}).^[187] Im Niederfrequenzbereich des Spektrums von Iodazid ist keine eindeutige Zuordnung der $\delta(\text{I-N-N})$ -Schwingung möglich, da weitere Schwingungen im Festkörper von **24** als Folge des polymeren Aufbaus erscheinen (siehe Kapitel 2.2.5).

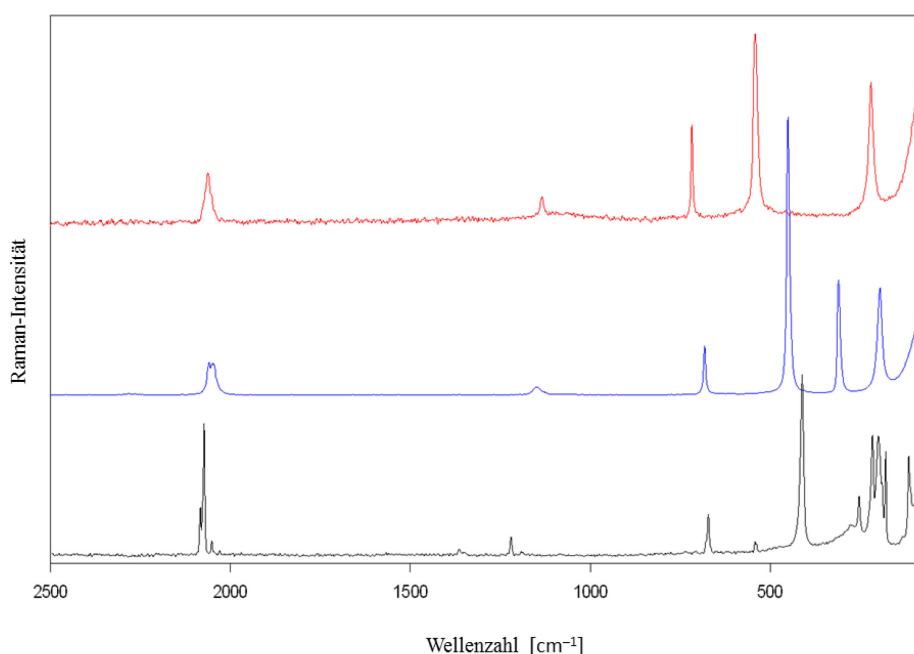


Abb. 2.57: Raman-Spektren von festem IN_3 **24**, sowie von flüssigen BrN_3 **23** und ClN_3 **22**. Die Spektren sind zur besseren Darstellung vertikal versetzt abgebildet.

2.2.5. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und theoretische Berechnungen

Die Kristallzucht ist bei den Halogenaziden aufgrund deren ausgeprägten Empfindlichkeit gegenüber kleinsten Druck- oder Temperaturschwankungen erschwert. Unter Einsatz eines IR-Lasers mit einem Miniaturzonenschmelzverfahren^[152] konnten Einkristalle von **22** und **23** bei 150 K direkt auf dem Röntgendiffraktometer gezüchtet werden. Die Einkristalle der beiden Polymorphe des Iodazids **24a** und **24b** wurden durch langsame

Sublimation des gekühlten (0 °C) amorphen IN_3 an einen -10 °C kalten Kühlfinger erhalten (siehe Abb. 2.54 mittig).

ClN_3 **22** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmc2_1$ mit vier Molekülen (alle vier Atome liegen auf einer Spiegelebene) in der Elementarzelle (siehe Abb. 2.58 links), während BrN_3 **23** in der tetragonalen Raumgruppe $\bar{I}4cd$ mit 16 Molekülen in der Elementarzelle im Festkörper vorliegt (siehe Abb. 2.58 mittig). Die beiden Polymorphe des Iodazids **24a** und **24b** kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbam$ mit Iod und den Stickstoffatomen auf (verschiedenen) Spiegelebenen, wobei die Azid-Einheit in beiden Polymorphen über zwei Positionen fehlgeordnet ist (siehe Abb. 2.58 rechts).

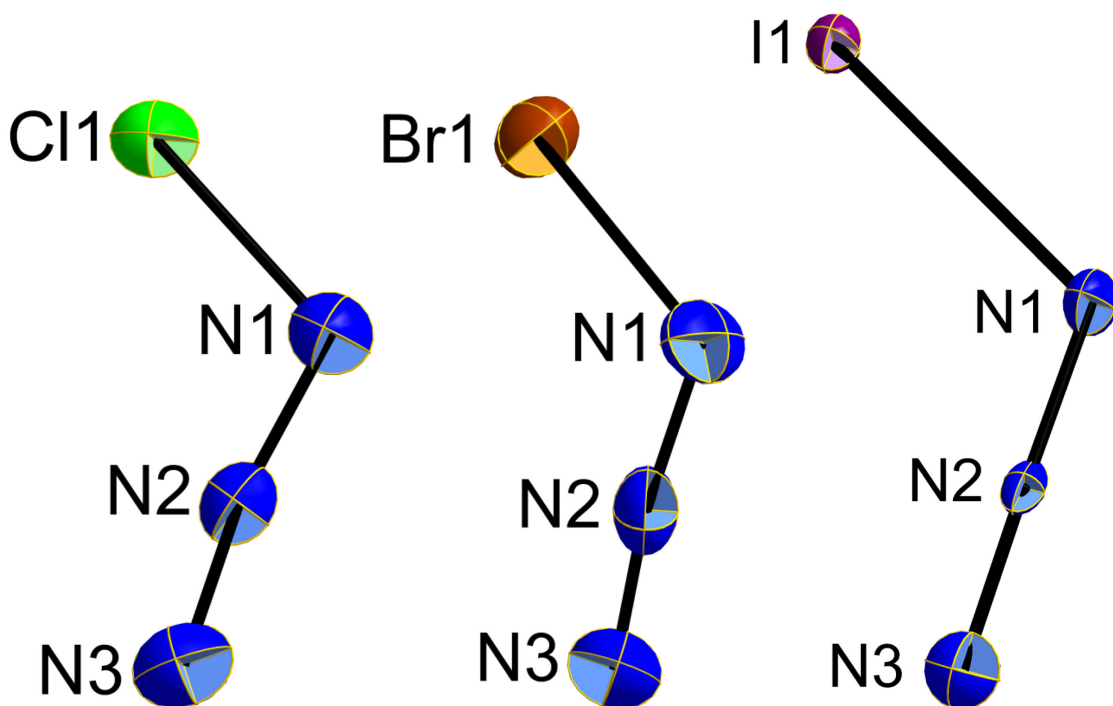


Abb. 2.58: Molekülstrukturen von ClN_3 **22** (links), BrN_3 **23** (mittig) und IN_3 **24** (rechts). Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die N–N–N- und ebenso die X–N–N-Bindungswinkel von **22** und **23** sind sehr ähnlich (**22**: N1-N2-N3 170.1(7), Cl1-N1-N2 108.7(4); **23**: N1-N2-N3 172.2(2), Br1-N1-N2 108.6(7)°), genau wie die $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ - und die $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Bindungsabstände (**22**: N1-N2 1.258(6), N2-N3 1.116(6); **23**: N1-N2 1.265(9), N2-N3 1.123(2) Å). Die jeweils deutlich unterschiedlichen N–N-Bindungslängen in **22** und **23** sind typisch für kovalent gebundene Azid-Einheiten (siehe Tab. 2.23). Die Werte der Mikrowellenspektroskopie für Chlorazid (ClN_3 : N-N-N 171.6(3), Cl-N-N 108.4(3)°; $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ 1.252(10), $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ 1.133(10) Å)^[191] wie auch die entsprechenden Werte der Elektronenbeugung für BrN_3 (BrN_3 : N-N-N 170.7(24), Br-N-N 109.7(11)°; $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ 1.231(22), $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ 1.129(22) Å)^[174] sind in guter Übereinstimmung mit den Daten aus den Einkristall-

2. Ergebnisse und Diskussion

Röntgenstrukturanalysen. Der Cl–N-Bindungsabstand von 1.747(5) Å in **22** ist nahezu identisch mit dem Literaturwert von 1.745(5) Å^[191] und vergleichbar mit den Cl–N-Bindungslängen in NCl₃ (**14**: 1.755(2) – 1.769(4) Å) jedoch etwas länger als die Summe der kovalenten Radien vom Chlor- und Stickstoffatom ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Cl–N}) = 1.70 \text{ Å}$).^[119] Eine Suche in der Cambridge Structural Database (CSD) (Version 5.33 Update August 2012) mit ConQuest (Version 1.14) ergab 35 Verbindungen mit mindestens einer terminalen Cl–N-Bindung und einem zweifach koordinierten N_α-Atom. Die Cl–N-Bindungslängen liegen zwischen 1.420 und 1.842 Å, bei einem Mittelwert von 1.694 Å.

Tab. 2.23: Vergleich der Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Halogenazide **22** – **24**, die durch die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurden, mit literaturbekannten Werten, die durch Mikrowellenspektroskopie (ClN₃), Elektronenbeugung (BrN₃) oder auch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (IN₃) erhalten wurden sowie mit den berechneten Werten.

Verbindung	$d(\text{X–N})$	$d(\text{N}_\alpha\text{–N}_\beta)$	$d(\text{N}_\beta\text{–N}_\gamma)$	$\angle(\text{N–N–N})$	$\angle(\text{X–N–N})$
ClN ₃ 22	1.747(5)	1.258(6)	1.116(6)	170.1(7)	108.7(4)
ClN ₃ ^[191]	1.745(5)	1.252(10)	1.133(10)	171.6(3)	108.4(3)
CCSD(ClN ₃)	1.738	1.254	1.133	172.4	108.7
BrN ₃ 23	1.916(9)	1.265(9)	1.123(2)	172.2(2)	108.6(7)
BrN ₃ ^[174]	1.899(6)	1.231(22)	1.129(22)	170.7(24)	109.7(11)
CCSD(BrN ₃)	1.894	1.250	1.134	172.6	108.6
IN ₃ 24a	2.266(5),	1.220(13),	1.093(9),	178.9(10),	118.0(2),
	2.276(4)	1.242(12)	1.069(9)	177.2(9)	114.8(2)
IN ₃ 24b	2.264(4),	1.211(11),	1.169(10),	175.8(9),	117.9(2),
	2.276(4)	1.244(11)	1.059(9)	177.6(10)	114.8(2)
IN ₃ ^[51]	2.264(23),	1.19(9),	1.09(6),	174(6),	117.7(18),
	2.30(3)	1.28(7)	1.05(6)	171(7)	114.2(14)

Der Br–N-Bindungsabstand von 1.916(9) Å in **23** ist aufgrund des größeren kovalenten Radius des Bromatoms im Vergleich zum Chloratom länger als der Cl–N-Bindungsabstand in **22** und auch etwas länger als die Summe der Kovalenzradien der entsprechenden Atome ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Br–N}) = 1.85 \text{ Å}$),^[119] stimmt allerdings gut mit dem Literaturwert von 1.899(6) Å überein.^[174] Eine analoge CSD-Recherche ergab 18 Verbindungen mit mindestens einer terminalen Br–N-Bindung und einem zweifach koordinierten N_α-Atom. Die durchschnittliche Br–N-Bindungslänge liegt bei 1.887 Å, wobei Bindungsabstände zwischen 1.846 und 1.923 Å gefunden wurden. Die Bindungslängen und -winkel der Azid-Gruppen in **24a** und **24b** sind aufgrund der Fehlordnung nur von geringer Aussa-

gekräft. Das Gleiche gilt in stärkerem Maße für die Literaturdaten von **24a**, da hier dieselbe Fehlordnung beobachtet wurde und der Datensatz für die Strukturbestimmung deutlich schlechter war.^[51] Beide Polymorphe des IN_3 weisen über die N_α -Atome der Azid-Einheiten nahezu symmetrisch verbrückte Iodatome auf. Hieraus resultieren nahezu gleich lange I–N-Bindungsabstände (**24a**: I1–N1 2.266(5), I1–N1A 2.276(4); **24b**: I1–N1 2.264(4), I1–N1A 2.276(4) Å), die vergleichbar mit den Literaturwerten sind (I–N: 2.264(23), 2.30(3) Å).^[51] Eine entsprechende CSD-Recherche ergab 75 Verbindungen mit mindestens einer I–N-Bindung. Der Bereich der I–N-Bindungslängen ist breit, angefangen bei 1.918 Å. Für die meisten Verbindungen endet der Bereich bei ungefähr 2.37 Å, wohingegen einige wenige Verbindungen noch größere Bindungslängen besitzen und diese schließlich bei 2.561 Å aufhören. Dies ist jedoch immer noch kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien vom Iod- und Stickstoffatom ($\sum r_{\text{vdW}}(\text{I}\cdots\text{N}) = 3.53$ Å).^[118] Die Summe der kovalenten Radien der betreffenden Atome ($\sum r_{\text{kov}}(\text{I–N}) = 2.04$ Å)^[119] ist geringer als der Mittelwert der I–N-Bindungen der CSD-Recherche (2.204 Å), dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Iodatom in vielen Verbindungen verbrückend, wie in Iodazid, gebunden ist.

Um die experimentell ermittelten Bindungslängen und -winkel von **22** und **23** mit theoretischen Werten vergleichen zu können, wurden Berechnungen auf allerhöchstem Niveau mittels Coupled-Cluster-Theorie mit iterativen Einfach- und Zweifach- sowie störungstheoretischen Dreifachanregungen (CCSD(T)) durchgeführt. Der Grenzwert eines vollständigen Basissatzes wurde mithilfe der explizit korrelierten CCSD(T)-F12a-Methode nahezu erreicht.^[196] Die CCSD(T)-F12a- und F12b-Berechnungen wurden mit einem Gauß-Atomorbital-Basissatz augmentierter triple-zeta-valence-Qualität (aug-cc-pVTZ)^[197] durchgeführt, wobei die passenden Hilfsbasissätze für die verwendeten Näherungen wie density-fitting (DF) und Einheitseinschub (RI) zum Einsatz kamen.^[198] Die Berechnungen wurden mit dem *Ab-initio*-Programmpaket MOLPRO (Version 2010.1) durchgeführt. Die kombinierten Effekte von relativistischen Korrekturen und Rumpf-Valenzelektronenkorrelation des Brom- bzw. Chloratoms wurden durch Standard-CCSD(T)-Berechnungen mit dem relativistischen Douglass-Kroll-Heß-Hamilton-Operator zweiter Ordnung ermittelt,^[199] wohingegen der Basissatz für das Brom- bzw. Chloratom durch aug-cc-pwCVTZ-DK^[200] und für die Stickstoffatome durch aug-cc-pVTZ-DK ersetzt und die 3d-Schale des Brom- bzw. Chloratoms in die Korrelationsbehandlung einbezogen wurde. Die Veränderung der betrachteten molekularen Eigenschaften gegenüber dem nicht-relativistischen CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Resultat ohne 3d-Korrelation wurde dann zum jeweiligen CCSD(T)-F12a-Wert addiert. Die entsprechenden CCSD(T)-F12b-Resultate sind nahezu identisch. Geometrieoptimierungen und Berechnungen harmonischer Schwingungsfrequenzen mit numerischen ersten und zweiten Ableitungen für die Stickstoff-, Chlor-, und Brommoleküle demonstrieren die Ge-

naugigkeit der verwendeten Methode. Für die Bindungslängen und die harmonischen Schwingungsfrequenzen von $^{14}\text{N}_2$ wurden 1.099 \AA und 2359.3 cm^{-1} erhalten, wohingegen diese für $^{35}\text{Cl}_2$ mit 1.985 \AA bzw. 562.0 cm^{-1} als auch für $^{79}\text{Br}_2$ mit 2.278 \AA bzw. 328.5 cm^{-1} berechnet wurden. Diese Daten stimmten sehr gut mit den spektroskopisch gemessenen Werten überein ($^{14}\text{N}_2$: N–N 1.098 \AA , $\nu(\text{N}_2) = 2357.6 \text{ cm}^{-1}$; $^{35}\text{Cl}_2$: Cl–Cl 1.987 \AA , $\nu(\text{Cl}_2) = 559.7 \text{ cm}^{-1}$; $^{79}\text{Br}_2$: Br–Br 2.281 \AA , $\nu(\text{Br}_2) = 325.3 \text{ cm}^{-1}$).^[201] Die Vernachlässigung der Korrelation zwischen Rumpf- und Valenzelektronen sowie von relativistischen Effekten hat jeweils eine leichte Verlängerung des X–X-Bindungsabstands ($^{35}\text{Cl}_2$: $\Delta(\text{Cl–Cl}) 0.015$, $^{79}\text{Br}_2$: $\Delta(\text{Br–Br}) 0.019 \text{ \AA}$) und eine um 5 cm^{-1} bzw. um 2 cm^{-1} niederfrequenter Valenzschwingung von $^{35}\text{Cl}_2$ und $^{79}\text{Br}_2$ zur Folge. Ein Vergleich zwischen den Kristall- und den CCSD(T)-Strukturdaten von ClN_3 und BrN_3 zeigt sehr kleine Abweichungen voneinander. Während die berechneten X–N- und $\text{N}_\alpha\text{–N}_\beta$ -Bindungsabstände vom ClN_3 (CCSD(ClN_3): Cl–N 1.738 , $\text{N}_\alpha\text{–N}_\beta$ 1.254 \AA) im Gegensatz zum BrN_3 (CCSD(BrN_3): Br–N 1.894 , $\text{N}_\alpha\text{–N}_\beta$ 1.250 \AA) besser mit den Festkörperstrukturdaten übereinstimmen, ist die Situation bei dem $\text{N}_\beta\text{–N}_\gamma$ -Bindungsabstand und dem N–N–N-Bindungswinkel genau umgekehrt (CCSD(ClN_3): $\text{N}_\beta\text{–N}_\gamma$ 1.133 \AA , N–N–N 172.4° ; CCSD(BrN_3): $\text{N}_\beta\text{–N}_\gamma$ 1.134 \AA , N–N–N 172.6°). Von beiden Verbindungen ist der jeweilige berechnete X–N–N-Bindungswinkel (CCSD(ClN_3): Cl–N–N 108.7 , CCSD(BrN_3): Br–N–N 108.6°) identisch mit dem entsprechenden experimentell bestimmten Wert. Die wichtigste Veränderung nach Vernachlässigung von relativistischen und Rumpf-Valenzelektronenkorrelationseffekten ist eine Verlängerung des X–N-Bindungsabstands um 0.009 \AA in ClN_3 bzw. um 0.006 \AA in BrN_3 , wohingegen die anderen Strukturparameter nur einen marginalen Einfluss aufweisen. Darüber hinaus ist anzumerken, dass sich die *ab initio* berechneten Bindungslängen und -winkel auf die Gleichgewichtsstruktur beziehen. Die experimentellen Daten beinhalten hingegen im Falle der Elektronenbeugung die Effekte von Schwingungsmittelung bei verschiedener Temperatur ($>0 \text{ K}$) sowie im Falle der Einkristall-Röntgenstruktur zusätzlich noch die Auswirkungen der Wechselwirkungen mit der Umgebung. Die berechnete Reaktionsenergie für den Zerfall von ClN_3 in Cl_2 und N_2 liefert einen Wert von $-396.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 0 K unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungskorrektur. Diese trägt bei harmonischer Näherung mit -9.2 kJ mol^{-1} zum Wert bei, während relativistische und Rumpf-Valenzelektronenkorrelationseffekte mit -1.0 kJ mol^{-1} beitragen. Die Zersetzung von BrN_3 zu Br_2 und N_2 ist mit der Freisetzung von $-403.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 0 K verbunden, etwas mehr als für ClN_3 . Die harmonische Nullpunktsschwingungsenergie trägt mit -9.1 kJ mol^{-1} zum Wert bei; relativistische Effekte und die Korrelation von Rumpf- und Valenzelektronen lediglich -0.9 kJ mol^{-1} .

22 bildet in der Kristallstruktur ein durch $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen ($3.372(3) \text{ \AA}$) verknüpftes Kettenpolymer über 2_1 -Symmetrie (siehe Abb. 2.59). Vergleichbar ist dies mit dem „Fischgrätenmuster“, das in den Festkörperstrukturen der elementaren Halogene X_2 zu beobachten ist.

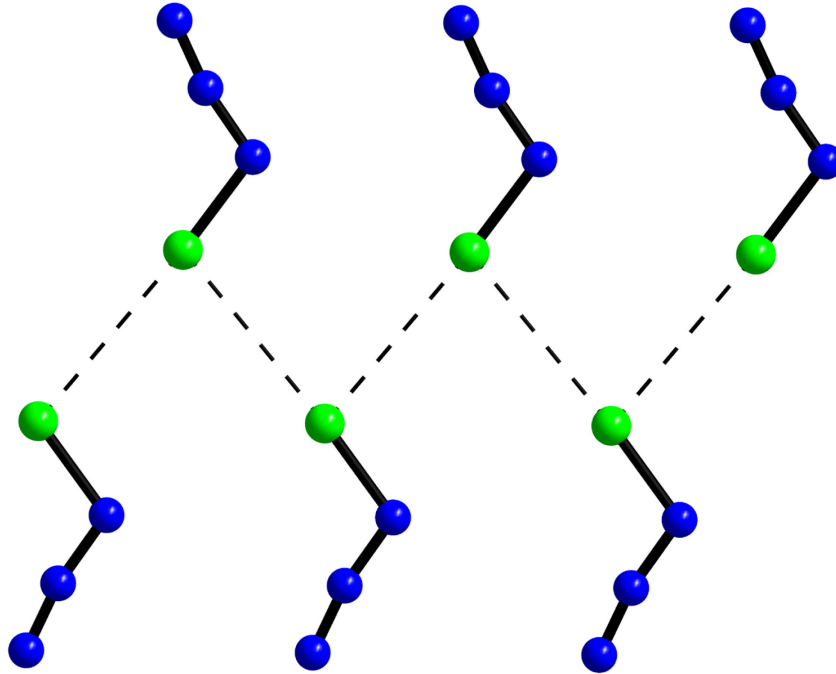


Abb. 2.59: Kettenpolymere über intermolekulare $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen in der Packung von **22** durch 2_1 -Schraubenachsen gebildet ($-x, -y+2, z+1/2$). $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

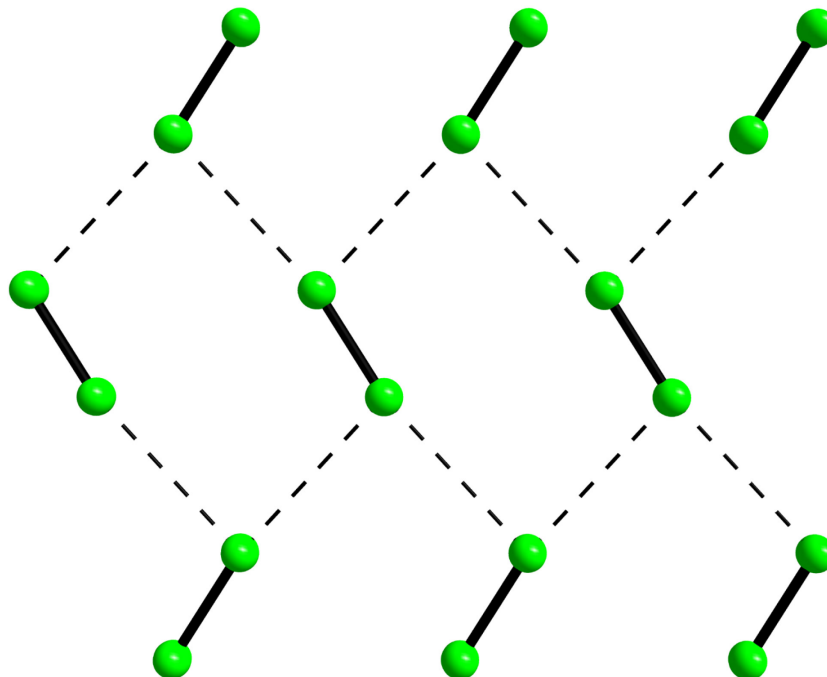


Abb. 2.60: Ausschnitt aus der Schichtstruktur von Cl_2 .^[202] $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

2. Ergebnisse und Diskussion

Im Festkörper bilden die Cl₂-Moleküle jedoch eine weitere äquidistante Cl⋯Cl-Wechselwirkung (3.317 Å)^[202] am „anderen Ende“ des Moleküls aus, die in der Packung von **22** fehlt (siehe Abb. 2.60). Der entsprechende N_γ⋯N_γ-Abstand ist mit 3.121(13) Å größer als die Summe der van-der-Waals-Radien von zwei Stickstoffatomen ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{N}\cdots\text{N}) = 3.10 \text{ Å}$)^[118] und schließt somit eine packungsbestimmende Wechselwirkung aus. Aufgrund der Zentrosymmetrie des Chlormoleküls kristallisiert Cl₂ in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cmca*, wobei **22** in der analogen nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cmc*₂ kristallisiert. Die Anordnung der Kettenpolymere muss durch das Bestreben nach der dichtesten Packung bestimmt sein, da keine weiteren gerichteten Wechselwirkungen zu beobachten sind.

23 nimmt eine helikale Struktur über intermolekulare Br⋯N_α-Kontakte vom Bromatom zum N_α-Atom des Nachmoleküls im Festkörper ein. Ein derartiges Strukturmotiv wurde in der Chemie kovalenter Azide bislang noch nicht beobachtet (siehe Abb. 2.61).

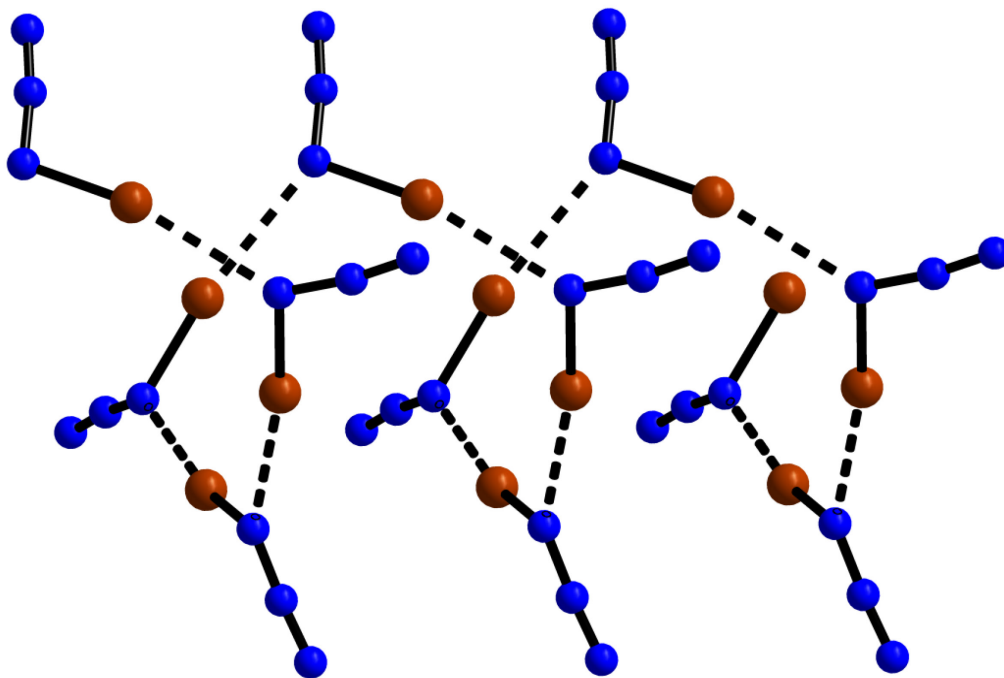


Abb. 2.61: Helikale Struktur über intermolekulare Br⋯N_α-Wechselwirkungen von **23**. Die Helix bildet sich über eine 4₁-Schraubenachse (*y*-1/2, *-x*+1, *z*+1/4). Br⋯N_α-Wechselwirkungen sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Die Br⋯N_α-Wechselwirkung mit einem Abstand von 2.885(8) Å ist im Vergleich zum intramolekularen Br–N-Bindungsabstand ca. 0.97 Å länger. Dennoch liegt dieser Wert deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien der jeweiligen Atome ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{Br}\cdots\text{N}) = 3.38 \text{ Å}$)^[118] und weist daher aus kristallographischer Sicht eindeutig auf attraktive Wechselwirkungen hin. Verglichen mit der Festkörperstruktur von HN₃ zeigt Bromazid einige unerwartete Analogien. BrN₃ bildet eine Helix über eine 4₁-Schraubenachse, während für HN₃ das gleiche Strukturmotiv mit einer annähernd vierzähligen Symmetrie, jedoch ohne die Translationskomponente beobachtet wurde.

Infolgedessen bildet sich ein achtgliedriger Ring (siehe Abb. 2.62 links) aus vier HN_3 -Molekülen anstelle der Helixstruktur von BrN_3 . Das Gleiche gilt für das Strukturmotiv, das in Abb. 2.62 mittig gezeigt wird.

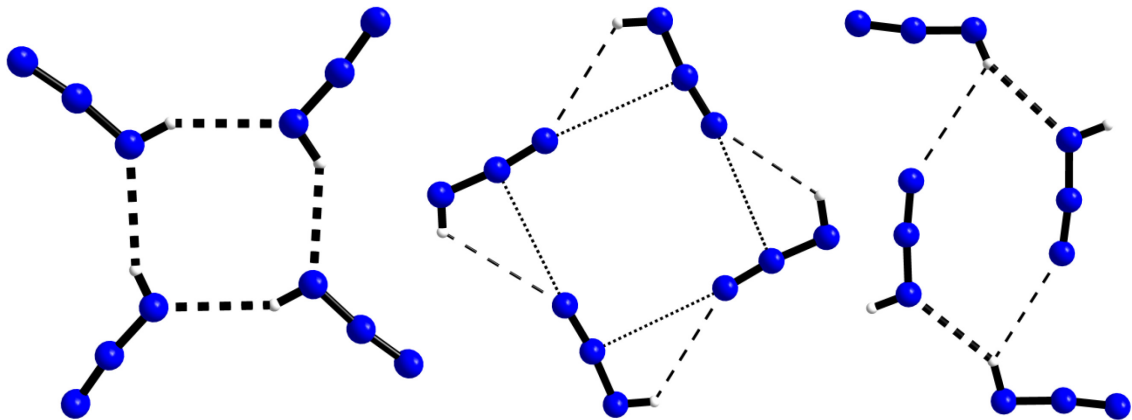


Abb. 2.62: Ausschnitte der drei Struktur motive aus der Schichtstruktur von HN_3 .^[20] Die starken Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H}\cdots\text{N}_\alpha$) sind in dicken gestrichelten Linien, die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H}\cdots\text{N}_\gamma$) sind in dünnen gestrichelten Linien und die $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontakte sind in dünnen gepunkteten Linien eingezeichnet.

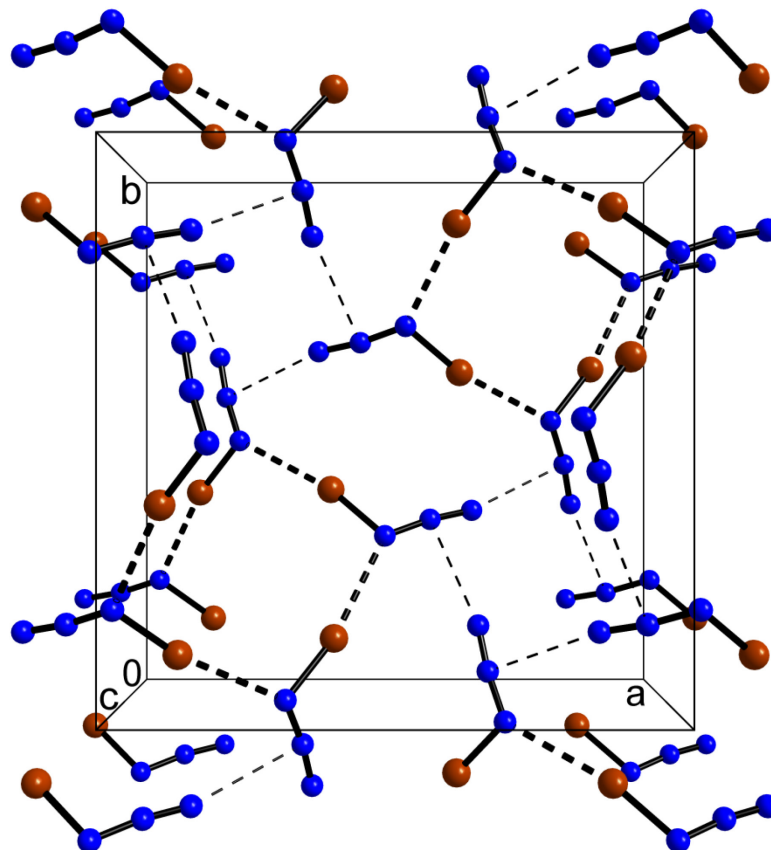


Abb. 2.63: Packungsdiagramm von **23** inklusive Elementarzelle. Die $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ -Wechselwirkungen sind in dicken gestrichelten Linien und die $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontakte sind in dünnen gestrichelten Linien eingezeichnet. Die aus den $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ -Wechselwirkungen resultierenden Helices sind parallel zur c -Achse primitiv gepackt. Unter Annahme, dass die $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontakte auf bindende Wechselwirkungen hinweisen, verbinden sich diese Helices zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontakte bilden ihrerseits eine Helix mit 4_1 -Symmetrie. Entlang der zweizähligen Achse parallel zu c ist eine Reihe gestapelter Ringe zu erkennen, z. B. in der Mitte der ab -Schicht (andere Ringe sind nur unvollständig abgebildet).

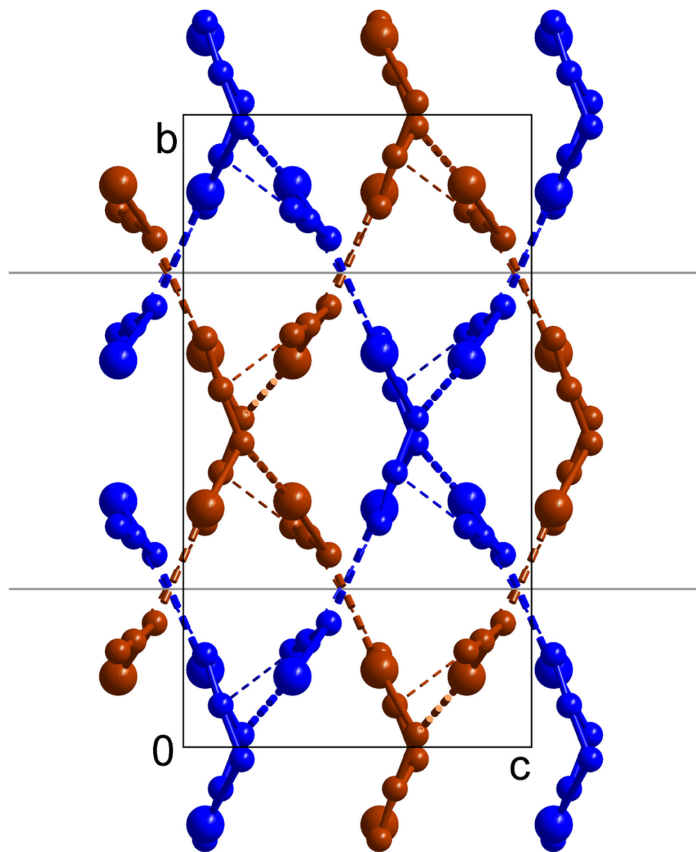


Abb. 2.64: Verschlungene Netzwerke in der Packung von **23** inklusive Elementarzelle. Die $\text{Br} \cdots \text{N}_\alpha$ -Wechselwirkungen sind in dicken gestrichelten Linien und die $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ -Kontakte sind in dünnen gestrichelten Linien eingezeichnet. Ein Netzwerk ist blau, das andere braun abgebildet. Die grauen Linien markieren die Position der 4_1 -Schraubenachse in der Mitte der Helices. Die Netzwerke sind über eine c -Gleitspiegelebene miteinander verwandt.

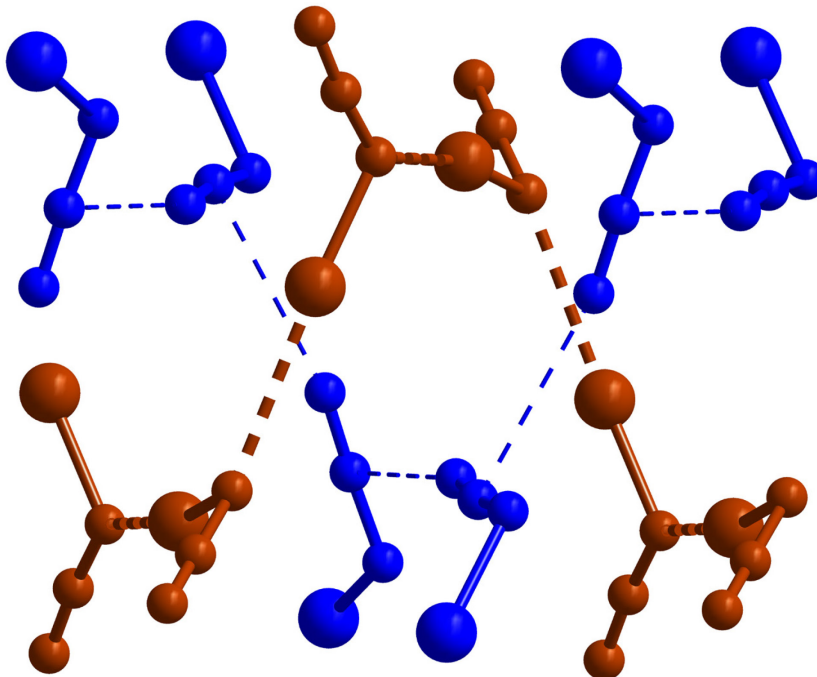


Abb. 2.65: Details der ineinander verschlungenen Netzwerke von **23**. Die durch $\text{Br} \cdots \text{N}_\alpha$ -Wechselwirkungen (dicke gestrichelte Linien) gebildete Helix (braun) wird von der durch $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ -Kontakte (dünne gestrichelte Linien) gebildeten Helix (blau) durchdrungen.

Die Molekülanordnung von **23** ist wiederum von einem Ring in eine Helix umgewandelt, allerdings sind die Kontakte in diesem Strukturmotiv bei **23** im Vergleich zu denen bei HN_3 weniger eindeutig als attraktive Wechselwirkungen einzustufen. Schwache, aber eindeutig vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen vernetzen die Moleküle in der HN_3 -Struktur, begleitet von $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ -Kontakten gerade unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien von zwei Stickstoffatomen. In **23** sind an dieser Stelle jedoch nur $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ -Kontakte mit einem Abstand von $3.094(16) \text{ \AA}$ zu finden. *Klapötke et al.* haben diesen $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ -Kontakten in HN_3 schwache attraktive Wechselwirkungen zugeschrieben und dies auf die unterschiedlichen Formalladungen von den N_β - und N_γ -Atomen in einer mesomeren Struktur zurückgeführt, obwohl diese Grenzstruktur nicht den wichtigsten Beitrag liefert. Zusätzlich beschreiben sie diese Kontakte als Nebeneffekte der Wasserstoffbrückenbindungen. Da vergleichbare Kontakte nun ebenfalls in der Packung von **23** auftreten, wo sie nicht auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden können, erscheint eine schwache bindende Wechselwirkung möglich. Da sie zudem nicht in IN_3 vorkommen, erklären sie eventuell auch die Entstehung der helikalen Struktur im Festkörper von BrN_3 , während IN_3 eine Kettenstruktur aufweist. Leider führte der Versuch, ein Raman-Spektrum von dem Einkristall von **23** aufzunehmen, um diese Kontakte im Detail zu untersuchen, zu einer sofortigen Explosion infolge der Bestrahlung mit dem Raman-Laser, so dass leider keine weiteren experimentellen Aussagen getroffen werden können. Das dritte Strukturmotiv in der Packung von HN_3 (siehe Abb. 2.62 rechts) findet sich ebenso in der Packung von **23** wieder. Vier BrN_3 -Moleküle bilden einen Ring mit zweizähliger Symmetrie. Analog zu den Angaben für HN_3 sind die BrN_3 -Moleküle über zwei schwache und zwei starke Kontakte miteinander verknüpft. Unabhängig davon, ob diese $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ -Kontakte auf attraktive Wechselwirkungen hindeuten, führen sie in der Kombination mit den $\text{Br} \cdots \text{N}_\alpha$ -Wechselwirkungen zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerkes (siehe Abb. 2.63). Zwei dieser über eine c -Gleitspiegelebene verwandten Netzwerke sind ineinander verschlungen (siehe Abb. 2.64 und Abb. 2.65).

Beide Polymorphe des Iodazids **24a** und **24b** liegen in Form von eindimensionalen Polymeren vor, die durch nahezu symmetrische Verbrückungen der Iodatome über die N_α -Atome der Azid-Einheiten entstehen (siehe Abb. 2.66). Als Konsequenz der Fehlordnung besetzen die N_γ -Atome beider Komponenten der Azid-Gruppe sowohl in **24a** als auch in **24b** dieselbe Position. Obwohl der Aufbau der Polymerketten beider Strukturen nahezu identisch ist, unterscheidet sich deren Anordnung in der Packung. Dieser Unterschied wird in der Ansicht parallel zur c -Achse besonders deutlich (siehe Abb. 2.67). Die Polymere stapeln sich parallel zu $(\bar{1}20)$ in **24a** bzw. (100) in **24b**. Auch wenn sich ihre Packungen grundsätzlich unterscheiden, können die Polymere durch Rotation jedes zweiten Polymerstapels um etwa 90° parallel zur c -Achse (gefolgt von leichten

2. Ergebnisse und Diskussion

Verschiebungen zugunsten einer dichteren Packung) ineinander überführt werden. Da sich die intermolekularen Wechselwirkungen gleichen und die Dichte beider Polymorphe sehr ähnlich ist (**24a**: 3.36; **24b**: 3.40 g cm⁻¹ jeweils bei 100 K), ist eine geringe Energiedifferenz zwischen beiden anzunehmen.

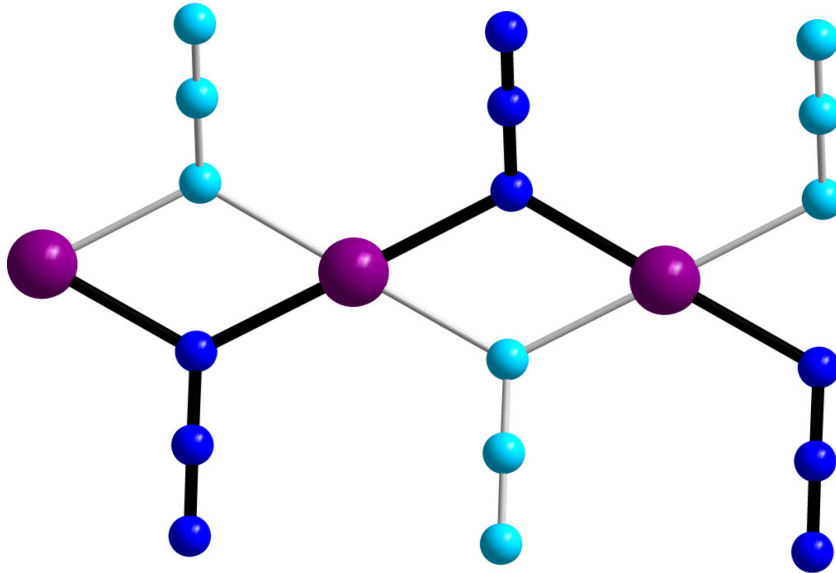


Abb. 2.66: Kettenpolymer der beiden Polymorphe von **24**. Die Azid-Einheiten sind zu gleichen Teilen über zwei Lagen fehlgeordnet (eine davon in blassen Farben und dünnen grauen Bindungen dargestellt). Das Polymer wird durch Translation parallel zu *c*-Achse gebildet.

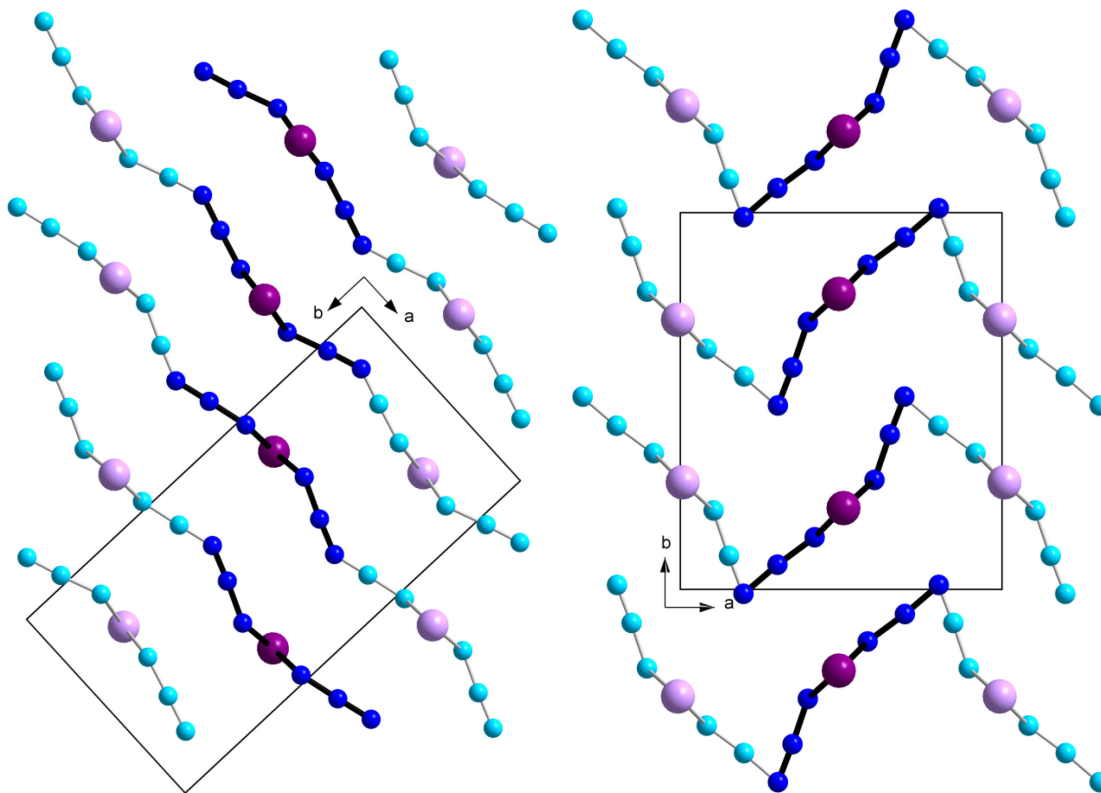


Abb. 2.67: Anordnung der Polymerketten in **24** inklusive Elementarzelle. Blickrichtung parallel zur *c*-Achse. Ein Kettenstapel ist hervorgehoben, indem die anderen in blassen Farben und dünnen grauen Bindungen dargestellt sind. Die N_γ-Atome beider Fehlordnungskomponenten teilen sich eine Position. Die Packung von **24a** ist links und die Packung von **24b** ist rechts abgebildet.

Die Halogenazide unterscheiden sich am deutlichsten in der Art ihrer intermolekularen Wechselwirkungen. **22** zeigt Cl \cdots Cl-Wechselwirkungen, wie sie in elementarem Chlor vorkommen, wohingegen **23** und **24a** bzw. **24b** X \cdots N $_{\alpha}$ -Wechselwirkungen aufweisen. Diese Beobachtung ist unerwartet, da die Tendenz zur Bildung von Interhalogenwechselwirkungen mit der Ordnungszahl des Halogens zunimmt. Obwohl die Wechselwirkungen bei BrN₃ und beiden Polymorphen von IN₃ topologisch identisch sind, unterscheiden sie sich dennoch. In den Strukturen von **24a** und **24b** ist eine planare kettenförmige Anordnung mit nahezu isometrischen I–N-Bindungen zu beobachten (siehe Abb. 2.66), während **23** ein helikales Polymer mit deutlich kürzeren intramolekularen Br–N-Bindungen als intermolekularen Br \cdots N $_{\alpha}$ -Wechselwirkungen bildet (siehe Abb. 2.61). Die Ursache für diese Strukturunterschiede lässt sich nicht zweifelsfrei feststellen, basiert aber vermutlich auf dem Vorhandensein (**23**) bzw. dem Fehlen (**24a** und **24b**) der N $_{\beta}$ \cdots N $_{\gamma}$ -Kontakte sowie der Größe der entsprechenden Atomradien und den damit verbundenen Unterschieden für die dichteste Packung.

Die Wechselwirkungsenergien eines ClN₃-Moleküls (siehe weißes Molekül in Abb. 2.68) mit seinen nächsten Nachbarmolekülen in der Kristallpackung wurden mit derselben CCSD(T)-F12-Methode berechnet, die auch zur Strukturberechnung eines isolierten ClN₃-Moleküls verwendet wurde (siehe oben).

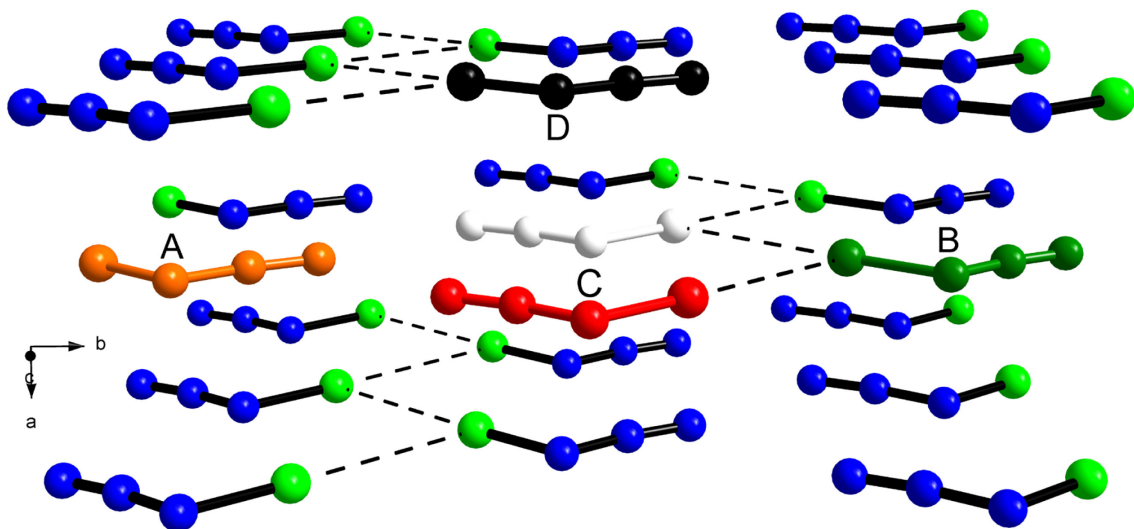


Abb. 2.68: Intermolekulare Wechselwirkungen in **22** zwischen dem weißem ClN₃-Molekül und seinen Nachbarmolekülen A (orange), B (grün), C (rot) und D (schwarz) im Kristall inklusive Blickrichtung. Cl \cdots Cl-Kontakte sind in gestrichelten Linien eingezeichnet.

Der N $_{\gamma}$ \cdots N $_{\gamma}$ -Kontakt in der *bc*-Ebene (oranger Nachbar A) zeigt mit -3.0 kJ mol^{-1} die schwächste Wechselwirkung. Der Wert von -5.2 kJ mol^{-1} für den Cl \cdots Cl-Kontakt (grüner Nachbar B) stimmt gut mit dem für ein T-förmiges Cl₂-Dimer berechneten Wert überein.^[203] Die Wechselwirkung mit dem in der Ebene parallel verschobenen Molekül (roter Nachbar C) ist geringfügig stärker mit einem Wert von -5.7 kJ mol^{-1} . Die stärkste

Wechselwirkung ist zum Molekül in der benachbarten Schicht zu finden (schwarzer Nachbar D). Die berechnete Energie zu dieser Wechselwirkung liefert einen Wert von $-12.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Diese Werte sind kaum durch relativistische oder Rumpf-Valenzelektronenkorrelationseffekte beeinflusst. Nur der $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Kontakt wird bei deren Vernachlässigung 0.2 kJ mol^{-1} schwächer.

Abb. 2.69 stellt das Ergebnis einer Analyse dieser Wechselwirkungen bezüglich ihrer Energiebeiträge dar, das durch symmetrieangepasste Störungstheorie in Kombination mit Dichtefunktionaltheorie (DFT-SAPT) erhalten wurde.^[204–206] DFT-SAPT-Berechnungen wurden mit der density-fitting-Näherung wie in MOLPRO implementiert,^[207] unter Verwendung von aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Orbitalbasissätzen und den oben angegebenen passenden Hilfsbasissätzen 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^[208,209]). 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.^[210] Die verbleibenden Beiträge wurden direkt den aug-cc-pVQZ-Resultaten entnommen. Während E_{el} und E_{aust} die elektrostatischen und Austauschbeiträge erster Ordnung bedeuten, steht E_{ind} für die Summe aus Induktions- und Austausch-Induktionsbeiträgen zweiter Ordnung als auch der $\delta(\text{HF})$ -Abschätzung der Beiträge dritter und höherer Ordnung.

Die Gesamtwechselwirkungsenergie E_{ges} wird als Summe der elektrostatischen (E_{el}), Induktions- (E_{ind}) und Dispersionsanteile (E_{disp}) sowie der Austauschkorrektur, die den abstoßenden Effekt des Elektronenaustausches zwischen überlappenden Monomeren berücksichtigt, berechnet. Während der Austauschterm erster Ordnung (E_{aust}) als wichtigster Term dieser Art explizit in Abb. 2.69 dargestellt ist, sind Austauschdispersion in E_{disp} und Austauschinduktion in E_{ind} enthalten. Die DFT-SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie von -3.0 , -5.5 , -6.0 und $-12.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Wechselwirkungen mit den Nachbarn A (orange), B (grün), C (rot) und D (schwarz) stimmen innerhalb von 0.3 kJ mol^{-1} mit den Werten der Coupled-Cluster-Ergebnissen überein. Den größten attraktiven Energiebeitrag liefert bei allen Wechselwirkungen die Dispersion, die bei der Wechselwirkung mit Nachbar D (schwarz) besonders groß wird. Der zweitgrößte Beitrag stammt ebenfalls in allen Fällen von dem abstoßenden Austauschterm erster

Ordnung. Elektrostatik und Induktion spielen für die Gesamtenergie dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Dies ist im Einklang mit einer natürlichen Populationsanalyse^[133,134] des ClN_3 -Moleküls, die mit $+0.12$ und $+0.03 e$ vergleichsweise geringe Ladungen der terminalen Cl- und N_γ -Atome und etwas höhere für die N_α - ($-0.34 e$) und N_β -Atome ($+0.19 e$) ergab. Zusammenfassend lassen sich die Wechselwirkungen zwischen den ClN_3 -Molekülen im Kristall von **22** als typische van-der-Waals-Wechselwirkungen beschreiben, wobei insbesondere die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Schichten (schwarzer Nachbar D) den Kristallverband stabilisieren.

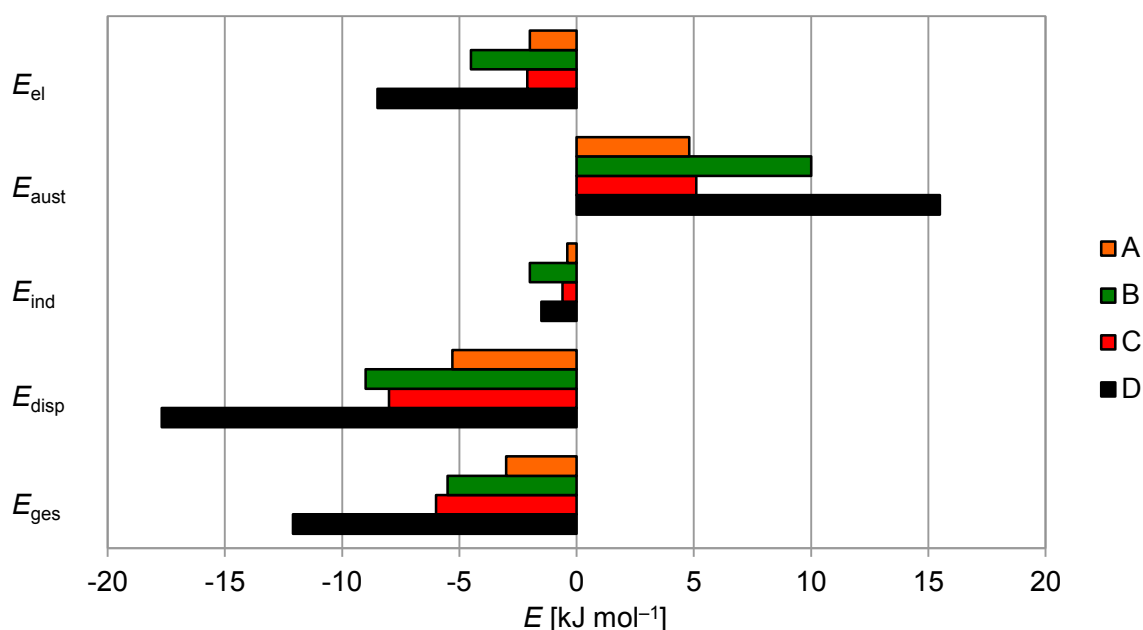


Abb. 2.69: Elektrostatistische (E_{el}), Austausch- (E_{aust}), Induktions- (E_{ind}) und Dispersionsbeiträge (E_{disp}) zur Gesamtwechselwirkungsenergie (E_{ges}) für die Wechselwirkungen in **22** zwischen dem weißen ClN_3 -Molekül und seinen Nachbarmolekülen A (orange), B (grün), C (rot) und D (schwarz) im Kristall gemäß DFT-SAPT-Berechnung.

Um die stabilisierende oder destabilisierende Rolle der $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ - und $\text{Br} \cdots \text{N}_\alpha$ -Kontakte in **23** zu quantifizieren, wurde die Wechselwirkungsenergie eines BrN_3 -Moleküls mit seinen nächsten Nachbarn im Kristall über CCSD(T)-F12a-Berechnungen mittels derselben *Ab-initio*-Methode bestimmt, wie sie weiter oben für das Monomer verwendet wurde. Der Basissatzsuperpositionsfehler wurde durch Anwendung der Counterpoise-Korrektur berücksichtigt.^[211] Die berechnete Wechselwirkungsenergie eines Dimers mit einem $\text{Br} \cdots \text{N}_\alpha$ -Kontakt in exakt der Geometrie, die auch im Kristall vorliegt, liefert einen Wert von $-13.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, wohingegen ein Dimer mit einem $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ -Kontakt einen Wert von -6.1 kJ mol^{-1} aufweist. Dieser Befund belegt, dass der $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ -Kontakt den Kristall von **23** in der Tat stabilisiert. Relativistische und Rumpf-Valenzelektronenkorrelationseffekte tragen -0.8 kJ mol^{-1} zum ersten Wert bei, während ihr Einfluss für den $\text{N}_\beta \cdots \text{N}_\gamma$ -Kontakt völlig vernachlässigbar ist. Man sollte beachten, dass die intermo-

2. Ergebnisse und Diskussion

lekulare $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ -Wechselwirkung ziemlich bedeutsam ist und ca. 60 % der für die Wasserstoffbrückenbindung im dimeren Wassermolekül beobachteten 21 kJ mol^{-1} beträgt.^[212] Diese starken Wechselwirkungen sind hauptsächlich für die Stabilität des Kristalls verantwortlich.

Um die Gründe für die Stärke dieser Wechselwirkungen zu beleuchten, wurden DFT-SAPT-Berechnungen mit symmetrieadaptierter intermolekularer Störungstheorie basierend auf einer dichtefunktionaltheoretischen Beschreibung der Monomere durchgeführt.^[204–206] Dabei wird die Wechselwirkungsenergie als Summe von elektrostatischen, Induktions- und Dispersionsenergiebeiträgen erhalten, zu denen noch repulsive Austauschkorrekturen hinzutreten, welche die energetischen Konsequenzen des Antisymmetrieprinzips berücksichtigen.^[207–210] Beachtet werden sollte, 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 liefert die Wechselwirkungsenergie der Dimerstruktur in **23** mit $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ -Kontakt einen Wert von $-12.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, der in sehr guter Übereinstimmung mit dem nichtrelativistischen CCSD(T)-Wert von $-12.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ist. Während die Partialladungen einer natürlichen Populationsanalyse^[133,134] mit $+0.19 e$ für das Bromatom und mit $-0.39 e$ für das N_α -Atom suggerieren, dass der elektrostatische Beitrag der Hauptbeitrag sein könnte, zeigt Abb. 2.70, dass der Dispersionsbeitrag noch etwas bedeutsamer ist. Dies spiegelt die große Polarisierbarkeit des Bromatoms wider, die auch in der Bedeutung des Induktionsbeitrags sichtbar wird.

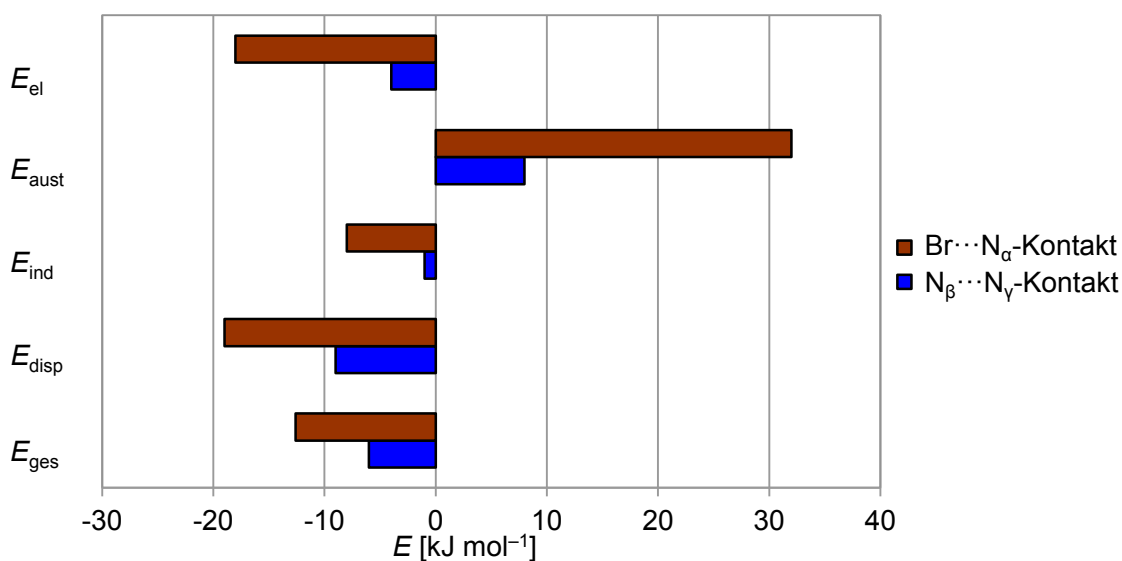


Abb. 2.70: Elektrostatische (E_{el}), Austausch- (E_{aust}), Induktions- (E_{ind}) und Dispersionsbeiträge (E_{disp}) zur Gesamtwechselwirkungsenergie (E_{ges}) in **23** für Dimere mit $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ - und $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontakten in der im Kristall beobachteten Geometrie gemäß DFT-SAPT-Berechnung.

Für die Dimerstruktur mit $N_{\beta} \cdots N_{\gamma}$ -Kontakt in **23** beträgt die DFT-SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie -6.0 kJ mol^{-1} und ist nahezu identisch mit dem CCSD(T)-Resultat. Wie aufgrund der NPA-Partialladungen von $+0.18 e$ für das N_{β} -Atom und $+0.02 e$ für das N_{γ} -Atom zu erwarten war, ist der elektrostatische Wechselwirkungsenergiebeitrag sehr viel geringer als beim $\text{Br} \cdots \text{N}_{\alpha}$ -Kontakt. Der mesomeren Struktur mit entgegengesetzten Formalladungen an dem N_{β} - und N_{γ} -Atom wurde von *Klapötke et al.* eine bedeutende Rolle bei der Festkörperstruktur von HN_3 zugesprochen.^[20] Für die Struktur von BrN_3 spielt diese Grenzform nach den Berechnungen dagegen keine Rolle. Angesichts 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 elektrostatischen Beitrag. Nichtsdestotrotz ist die Dispersionsenergie der dominante stabilisierende Beitrag im Falle des $N_{\beta} \cdots N_{\gamma}$ -Kontaktes.

Fazit: Die Halogenazide ClN_3 (**22**), BrN_3 (**23**) IN_3 (**24**) wurden synthetisiert und vollständig charakterisiert, wobei ihre ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber kleinsten Druck- oder Temperaturschwankungen die Analyse erschwerte. Durch langsame Sublimation des gekühlten amorphen IN_3 wurden Einkristalle der beiden Polymorphe des Iodazids **24a** und **24b** erhalten. Unter Einsatz der *in-situ*-Kristallzucht mit Miniaturzonnenschmelzverfahren^[152] mittels eines IR-Laser konnten Einkristalle von **22** und **23** bei 150 K direkt auf dem Röntgendiffraktometer gezüchtet werden. Die spektroskopischen Methoden (^{14}N -NMR und Raman) zeigen den kovalenten Charakter der Halogenazide.

Die Halogenazide ClN_3 , BrN_3 und IN_3 , deren Strukturen hier zum ersten Mal verglichen wurden, zeigen jeweils verschiedenartige intermolekulare Wechselwirkungen, die zu einem unterschiedlichen strukturellen Aufbau im Kristall dieser Verbindungen führen. ClN_3 weist intermolekulare $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte zwischen den ClN_3 -Molekülen auf, die zu einem Kettenpolymer führen, wie sie ebenfalls in der Festkörperstruktur von elementarem Chlor beobachtet wurden, während beide Polymorphe des IN_3 eindimensionale Polymere bilden, die durch nahezu symmetrische Verbrückungen der Iodatome über die N_{α} -Atome der Azid-Einheiten entstehen. BrN_3 nimmt eine helikale Struktur über intermolekulare $\text{Br} \cdots \text{N}_{\alpha}$ -Kontakte vom Bromatom zum N_{α} -Atom des Nachmoleküls im Festkörper ein, die von zusätzlichen intermolekularen $N_{\beta} \cdots N_{\gamma}$ -Kontakten begleitet sind. Ein derartiges Strukturmotiv ist in der Chemie kovalenter Azide präzedenzlos. Die berechneten Strukturparameter (X-N , $N_{\alpha}\text{-N}_{\beta}$, $N_{\beta}\text{-N}_{\gamma}$, X-N-N und N-N-N) von **22** und **23** sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Bei den Wechselwirkungen des ClN_3 -Moleküls mit seinen nächsten Nachbarn sind unerwarteterweise die berechneten, intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der be-

2. Ergebnisse und Diskussion

nachbarten Ebenen (CCSD(T): -12.2 , DFT-SAPT: -12.1 kJ mol^{-1}) sogar stärker als die innerhalb einer Ebene. Die berechneten Wechselwirkungsenergien (unter Vernachlässigung relativistischer Effekte) für den $\text{Br}\cdots\text{N}_\alpha$ -Kontakt in der BrN_3 -Dimerstruktur sind in sehr guter Übereinstimmung (CCSD(T): -12.3 , DFT-SAPT: -12.6 kJ mol^{-1}). Beide Berechnungen liefern für die Dimerstruktur mit dem $\text{N}_\beta\cdots\text{N}_\gamma$ -Kontakt in **23** nahezu identische Gesamtwechselwirkungsenergie-Werte (CCSD(T): -6.1 , DFT-SAPT: -6.0 kJ mol^{-1}). Der Wert für die Wasserstoffbrückenbindung im dimeren Wassermolekül von 21 kJ mol^{-1} [212] ist nur ca. 40 % größer als die jeweilige stärkste intermolekulare Wechselwirkungsenergie in ClN_3 und in BrN_3 .

2.3. Niedervalente Azide der 14. Gruppe

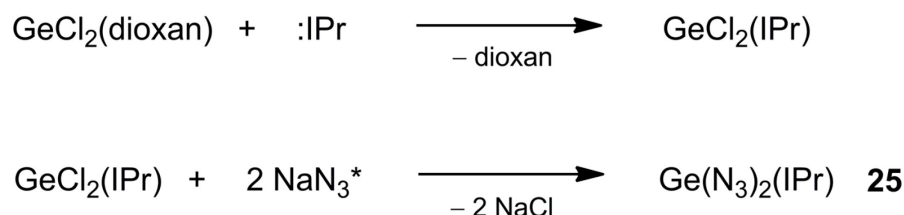
2.3.1. Einleitung

Binäre neutrale Azide der 14. Gruppe wurden bislang nur vereinzelt beschrieben. Eindeutig identifiziert wurden die beiden Tetraazide $C(N_3)_4$ ^[213] und $Si(N_3)_4$ ^[74,214] während der endgültige Nachweis von $Ge(N_3)_4$ ^[215] noch aussteht und $Sn(N_3)_4$ und $Pb(N_3)_4$ gänzlich unbekannt sind. Das als Initialsprengstoff vielseitig verwendete α -Bleiazid stellt dagegen das einzig bekannte binäre Diazid der 14. Gruppe dar. Strukturell charakterisierte binäre Azide der 14. Gruppe sind beschränkt auf α - $Pb(N_3)_2$ ^[56–60] einige ionische Polyazide $C(N_3)_3[SbCl_6]$ ^[32] $(PNP)_2[Si(N_3)_6]$ ^[35] $[Na_2(thf)_3(Et_2O)][Ge(N_3)_6]$ ^[40] $(PNP)_2[Ge(N_3)_6]$ ^[40] $(PPh_4)_2[Sn(N_3)_6]$ ^[46] und $(AsPh_4)_2[Pb(N_3)_6]$ ^[64] sowie die basenstabilisierten neutralen Azide $Ge(N_3)_4(bipy)$ ^[40] $Si(N_3)_4(bipy)$ ^[74] $Si(N_3)_4(phen)$ ^[74] $Pb(N_3)_2(dmp)$ ^[61,216] $Pb(N_3)_2(dapdh)$ ^[62] $Pb(N_3)_2(phen)_2$ ^[63] und $(pbap)(Pb(N_3)_2)_2$ ^[217]. Neben der Stoß- und Hitzeempfindlichkeit stellt die Labilität gegenüber Redox-Reaktionen ein weiteres Problem dar, das bei der Synthese von niedervalenten Diaziden $E(N_3)_2$ der 14. Gruppe in der formalen Oxidationsstufe +II überwunden werden muss. Ähnliches gilt für die Monoazide mit den Metallen Aluminium, Gallium und Indium der 13. Gruppe in der formalen Oxidationsstufe +I, die zwar in Matrixexperimenten hergestellt und spektroskopisch charakterisiert werden konnten,^[218] in Substanz jedoch nicht stabil sind.^[219] In den vergangenen Jahren wurde das Mittel der Basenstabilisierung als außergewöhnlich effektive Methode zur Stabilisierung von binären neutralen Aziden^[40,61–63,74,144,145,216,217] sowie von niedervalenten Verbindungen etabliert.^[220] Besonders eindrucksvolle Beispiele sind unter Verwendung von N-heterozyklischen Carbenen (NHC) als starke σ -Donoren die strukturell charakterisierten neutralen diatomigen Verbindungen $E_2(NHC)_2$ der 13.,^[221] 14.^[222,223] und 15. Gruppe.^[224]

2.3.2. Synthese, NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie

Sämtliche Versuche zur Synthese von $Si(N_3)_2(IPr)$ durch Reaktion von $SiCl_2(IPr)$ ^[225] mit verschiedenen Azidtransfer-Reagenzien wie NaN_3 , AgN_3 und $TmsN_3$ blieben erfolglos. Während bei Umsetzungen mit NaN_3 und $TmsN_3$ auch bei langen Reaktionszeiten keine Reaktion beobachtet wurde, kommt es bei der Reaktion mit AgN_3 selbst bei tiefer Temperatur (-40 °C) zur quantitativen Ausfällung von elementarem Silber. $Ge(N_3)_2(IPr)$ **25** wurde dagegen in guter Ausbeute (77 %) durch die Reaktion von Natriumazid mit $GeCl_2(IPr)$ ^[223,226] welches aus dem N-heterozyklischen Carben $:IPr$ ($:C\{N(Dipp)CH\}_2$)^[227] und $GeCl_2(\text{dioxan})$ hergestellt wurde, synthetisiert (siehe Abb. 2.71).^[228] **25** ist reibungsunempfindlich und löslich in aprotischen, polaren Lösungsmitteln. In reiner Form kann $Ge(N_3)_2(IPr)$ unzersetzt unter Argon-Atmosphäre in einer

Glovebox aufbewahrt werden. **25** schmilzt bei 205 °C unter Zersetzung und Freisetzung von elementarem Stickstoff.



* wurde im Überschuss eingesetzt

Abb. 2.71: Synthese von $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ **25**.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von der Verbindung **25** zeigen die erwarteten Signale für den IPr-Liganden. Der kovalente Charakter der Ge–N-Bindungen wird im ^{14}N -NMR-Spektrum durch die drei Resonanzen für die N_α - ($\delta = -295$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 298$ Hz), die N_β - ($\delta = -137$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 30$ Hz) und die N_γ -Atome ($\delta = -213$ ppm, $\Delta\nu_{1/2} = 118$ Hz) der Azid-Einheiten belegt. Diese stimmen gut mit den Literaturwerten von $[(n\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{GeN}_3$ ($\delta(\text{N}_\alpha) = -250$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -213$, $\delta(\text{N}_\beta) = -135$ ppm)^[229] und $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{DAP}]\text{GeN}_3$ ($\delta(\text{N}_\alpha) = -291$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -215$, $\delta(\text{N}_\beta) = -136$ ppm)^[230] überein. Während von den basenstabilisierten Tetraaziden des Germaniums keine ^{14}N -NMR-Daten veröffentlicht wurden, weist das ^{14}N -NMR-Spektrum des oktaedrisch koordinierten Hexaazidogermanat(IV)-Dianions in Verbindung $(\text{PNP})_2[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]$ vergleichbare Werte für die Signale der Azid-Gruppen auf ($\delta(\text{N}_\alpha) = -289$, $\delta(\text{N}_\gamma) = -208$, $\delta(\text{N}_\beta) = -136$ ppm; das N_β -Signal ist von der ^{14}N -NMR-Resonanz des Lösungsmittels Acetonitril überdeckt).^[40]

Das IR-Spektrum von **25** zeigt eine starke Absorptionsbande für die antisymmetrische Valenzschwingung der Azid-Einheiten (IR: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2075$ cm^{-1}), wohingegen im Raman-Spektrum zwei antisymmetrische Valenzschwingungen der Azid-Gruppen beobachtet werden (Raman: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2091, 2076$ cm^{-1}). Die berechneten Werte dieser Schwingung sind etwas hochfrequenter (BP86-D3(**25**): $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2138, 2123$ cm^{-1}), genau wie die IR- bzw. Raman-Daten von binären Germanium(IV)-aziden, den basenstabilisierten Tetraaziden des Germaniums $\text{Ge}(\text{N}_3)_4(\text{bipy})$ (IR: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2120, 2097, 2091$ cm^{-1})^[40] und $\text{Ge}(\text{N}_3)_4(\text{phen})$ (IR: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2120, 2093$ cm^{-1})^[40] sowie der Hexaazidogermanat(IV)-Dianionen in $[\text{Na}_2(\text{thf})_3(\text{Et}_2\text{O})][\text{Ge}(\text{N}_3)_6]$ (IR: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2123, 2089$ cm^{-1})^[40] und $(\text{PNP})_2[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]$ (IR: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2083$; Raman: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2113, 2082$ cm^{-1})^[40] Heteroleptische Germanium(II)-monoazide des Typs LGeN_3 wie $[(n\text{Pr})_2\text{ATI}]\text{GeN}_3$ (IR: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2048$ cm^{-1})^[229] und $[(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{DAP}]\text{GeN}_3$ (IR: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2062$; Raman: $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2059$ cm^{-1})^[230] weisen dagegen niederfrequente Wellenzahlen auf. Diese Ergebnisse belegen, dass der kovalente Charakter der Ge–N-

Bindungen von den Azid-Gruppen in **25** etwas höher ist als in heteroleptischen Germanium(II)-monoaziden und wiederum niedriger als in binären Germanium(IV)-aziden. Die Zuordnung weiterer Absorptionsbanden zu den Schwingungen der Azid-Einheiten in den IR- und Raman-Spektren von $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ wird aufgrund der Überlagerung mit den entsprechenden Schwingungsfrequenzen des IPr-Liganden erschwert.

2.3.3. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und theoretische Berechnungen

Einkristalle von **25** (siehe Abb. 2.72) wurden nach 24-stündiger Lagerung bei 0 °C in einer $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ -Lösung erhalten. $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit dem Molekül auf einer zweizähligen Achse, wodurch das Germaniumatom und die Azid-Gruppe über zwei Positionen (mit einem gemeinsamen N_γ -Atom) fehlgeordnet sind (siehe Abb. 2.73).

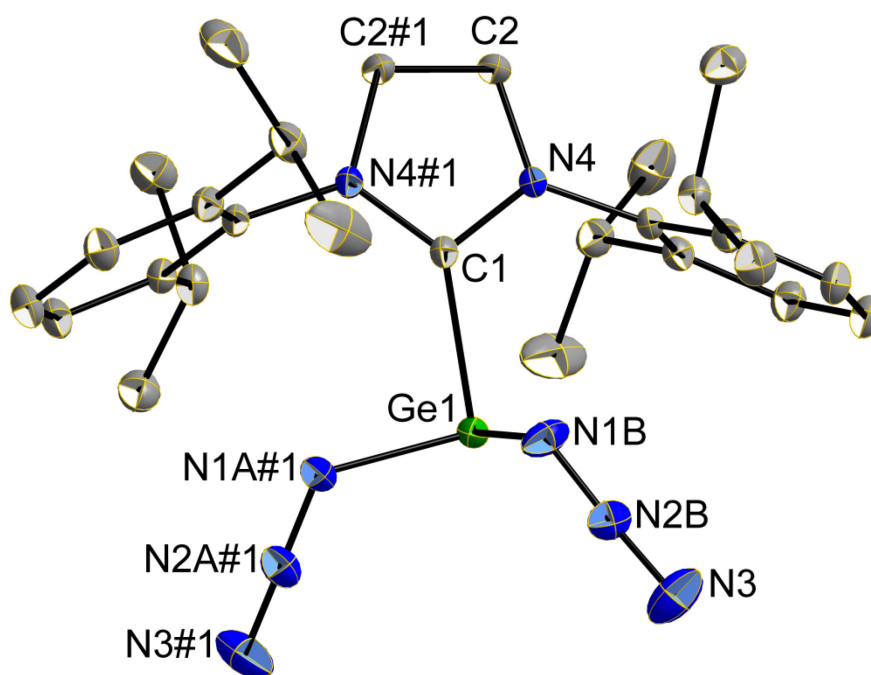


Abb. 2.72: Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ **25** mit nur einer Fehlordnungskomponente. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Thermalellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperation #1: $-x+1, y, -z+3/2$.

Das Ge1-Atom der asymmetrischen Einheit sowie die Azid-Komponente B und die über zweizählige Symmetrie generierte Komponente A#1 bilden eine Position des Moleküls, das symmetrieäquivalente Ge#1-Atom, Komponente A und die symmetrieäquivalente Komponente B#1 die zweite Position. Als Erklärung für diese Fehlordnung können nicht-klassische $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Kontakte herangezogen werden. Die $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ -Bindungsabstände ($\text{N1B}-\text{N2B}$ 1.211(4), $\text{N1A\#1}-\text{N2A\#1}$ 1.206(4) Å) in **25** (berücksichtigt werden im Folgenden nur die Strukturparameter einer Fehlordnungskomponente hinsichtlich der

2. Ergebnisse und Diskussion

identischen Werte der anderen durch Symmetrieäquivalenz) sind länger als die N_{β} - N_{γ} -Bindungsabstände ($N2B-N3$ 1.173(4), $N2A\#1-N3\#1$ 1.131(4) Å) und der N-N-N-Bindungswinkel ($N1B-N2B-N3$ 176.7(4), $N1A\#1-N2A\#1-N3\#1$ 178.4(4)°) der Azid-Gruppen ist nahezu linear (siehe Tab. 2.24). Dies ist typisch für kovalent gebundene Azid-Einheiten.

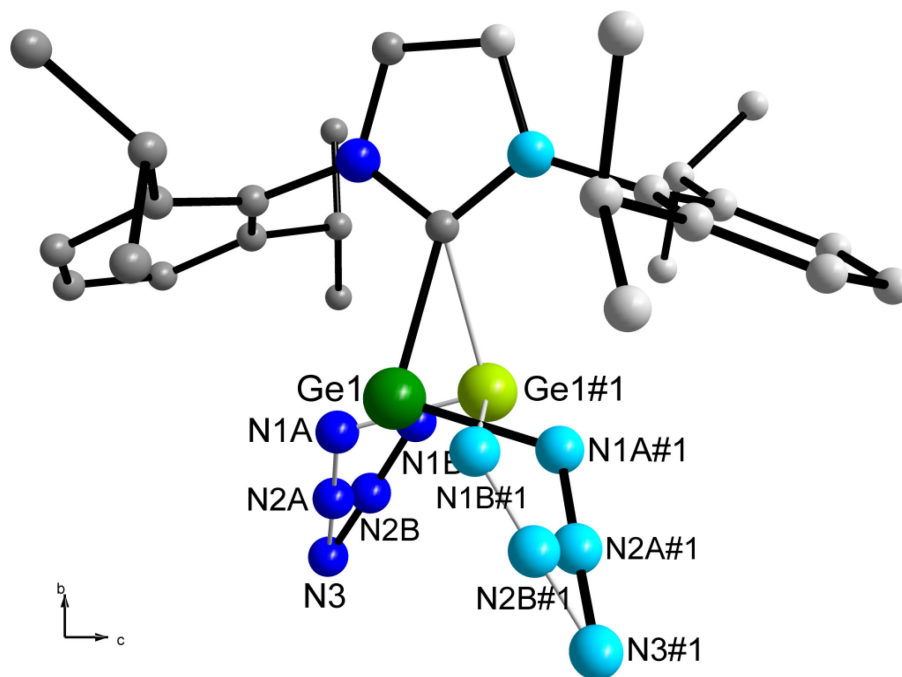


Abb. 2.73: Molekülstruktur von $Ge(N_3)_2(IPr)$ **25** inklusive Blickrichtung. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetriegenerierte Atome sind in blassen Farben (#1: $-x+1, y, -z+3/2$) und die zweite Fehlordnungskomponente mit dünnen grauen Bindungen dargestellt.

Tab. 2.24: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von einer Fehlordnungskomponente der Verbindung **25**.

	25		25
$d(Ge1-C1)$	2.107(2)	$d(N1B-N2B)$	1.211(4)
$d(Ge1-N1B)$	1.974(2)	$d(N2B-N3)$	1.173(4)
$d(Ge1-N1A\#1)$	1.964(2)	$\sphericalangle(N1B-N2B-N3)$	176.7(4)
$\sphericalangle(Ge1-N1B-N2B)$	115.4(2)	$d(N1A\#1-N2A\#1)$	1.206(4)
$\sphericalangle(Ge1-N1A\#1-N2A\#1)$	115.7(2)	$d(N2A\#1-N3\#1)$	1.131(4)
$\sphericalangle(N1B-Ge1-N1A\#1)$	93.1(2)	$\sphericalangle(N1A\#1-N2A\#1-N3\#1)$	178.4(4)
$\sphericalangle(C1-Ge1-N1B)$	90.4(1)		
$\sphericalangle(C1-Ge1-N1A\#1)$	93.4(1)		

In der Verbindung **25** sind die Ge–N–N-Bindungswinkel (Ge1–N1B–N2B 115.4(2), Ge1–N1A#1–N2A#1 115.7(4)°) etwas kleiner als der Erwartungswert für ein sp²-hybridisiertes Stickstoffatom. Die N–Ge–N- (N1B–Ge1–N1A#1 93.1(2)°) und C–Ge–N-Bindungswinkel (C1–Ge1–N1B 90.4(1), C1–Ge1–N1A#1 93.4(1)°) sind nahe 90° und die hieraus folgende Winkelsumme am Germaniumatom beträgt 276.9°, dies weist auf eine hohe p-Orbitalbeteiligung der Bindungselektronen sowie einen hohen s-Charakter des freien Elektronenpaars hin. Die Ge–N-Bindungsabstände (Ge1–N1B 1.974(2), Ge1–N1A#1 1.964(2) Å) sind etwas länger als die Summe der kovalenten Radien vom vierfach koordinierten Germaniumatom und vom Stickstoffatom ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Ge-N}) = 1.92 \text{ \AA}$).^[119] Der Ge–C-Bindungsabstand von 2.107(2) Å ist vergleichbar mit dem entsprechenden vom GeCl₂(IPr) (2.110,^[223] 2.112^[226] Å). Darüber hinaus weisen die Bindungsparameter des IPr-Liganden in **25** keine Auffälligkeiten auf.

Da mit der Verbindung Ge(N₃)₂(IPr) erstmalig ein neutrales niedervalentes Germaniumdiazid in der formalen Oxidationsstufe +II strukturell charakterisiert werden konnte, können zum Vergleich der zentralen Strukturparameter lediglich die basenstabilisierten, oktaedrisch koordinierten Tetraazide Ge(N₃)₄(bipy) und Ge(N₃)₄(phen) mit dem Germaniumatom in der formalen Oxidationsstufe +IV herangezogen werden. Diese zeigen nahezu identische Ge–N–N- und N–N–N-Bindungswinkel (Ge(N₃)₄(bipy): $\varnothing(\text{Ge-N-N})$ 117.7, $\varnothing(\text{N-N-N})$ 176.8; Ge(N₃)₄(phen): $\varnothing(\text{Ge-N-N})$ 117.1, $\varnothing(\text{N-N-N})$ 176.1°^[40] wie auch N_α–N_β-, N_β–N_γ- und Ge–N-Bindungslängen (Ge(N₃)₄(bipy): $\varnothing(\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta)$ 1.216, $\varnothing(\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma)$ 1.140, $\varnothing(\text{Ge-N})$ 1.955; Ge(N₃)₄(phen): $\varnothing(\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta)$ 1.221, $\varnothing(\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma)$ 1.136, $\varnothing(\text{Ge-N})$ 1.949 Å).^[40] In den Hexaazidogermanat(IV)-Dianionen in [Na₂(thf)₃(Et₂O)][Ge(N₃)₆] und (PNP)₂[Ge(N₃)₆] wurden vergleichbare Strukturparameter beobachtet ([Na₂(thf)₃(Et₂O)][Ge(N₃)₆]: $\varnothing(\text{Ge-N-N})$ 119.3, $\varnothing(\text{N-N-N})$ 176.9°; $\varnothing(\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta)$ 1.204, $\varnothing(\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma)$ 1.132 Å; (PNP)₂[Ge(N₃)₆]: $\varnothing(\text{Ge-N-N})$ 119.8, $\varnothing(\text{N-N-N})$ 175.9°; $\varnothing(\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta)$ 1.212, $\varnothing(\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma)$ 1.147 Å),^[40] während die Ge–N-Bindungsabstände aufgrund des höheren ionischen Bindungscharakters etwas länger sind ([Na₂(thf)₃(Et₂O)][Ge(N₃)₆]: $\varnothing(\text{Ge-N})$ 1.981; (PNP)₂[Ge(N₃)₆]: $\varnothing(\text{Ge-N})$ 1.974 Å).^[40] Des Weiteren wurden einige heteroleptische Monoazide des Typs LGeN₃^[229–234] mit einer terminalen Azid-Gruppe und dem Germaniumatom in der formalen Oxidationsstufe +II sowie verschiedene Komplexe des Typs L_xGe(N₃)_{4-x}^[232,233,235] mit dem Germaniumatom in der formalen Oxidationsstufe +IV strukturell charakterisiert. Diese weisen sehr ähnliche Strukturparameter (Ge–N–N, N–N–N, N_α–N_β, N_β–N_γ und Ge–N) wie **25** auf. Eine Suche in der Cambridge Structural Database (CSD) (Version 5.33 Update August 2012) mit ConQuest (Version 1.14) ergab 24 Ge(II)- und Ge(IV)-Verbindungen mit mindestens einer terminal gebundenen Azid-Gruppe. Die Ge–N-Bindungslängen liegen zwischen 1.864 und 2.261 Å, bei einem Mittelwert von 1.960 Å. Lediglich der von *Filippou et al.*

synthetisierte Komplex $\text{Tp}'\text{GeN}_3$ zeigt ungewöhnliche Bindungslängen (Ge-N 2.262, $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ 1.136, $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ 1.179 Å) und -winkel (Ge-N-N 136.8°) in der Azid-Einheit.^[234]

Eine Analyse der Packung von **25** zeigt, dass die Azid-Gruppen verschiedene Kontakte zu Wasserstoffatomen besitzen (siehe Tab. 2.25 und Abb. 2.74). Von besonderer Bedeutung sind dabei die Kontakte, an denen die N_α - und N_β -Atome beteiligt sind. Da es in der C_2 -symmetrischen Umgebung der Azid-Einheiten für beide Komponenten A und B Wechselwirkungsmöglichkeiten gibt, ergeben sich zwei gleichwertige Anordnungen für die Azid-Gruppen sowie für das Germaniumatom, dies führt dann zur beobachteten Fehlordnung. Erwähnenswert ist zudem ein $\text{H}\cdots\text{Ge}$ -Kontakt, der einen typischen Abstand und Winkel einer nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindung aufweist ($\text{Ge1}\cdots\text{H13c}$ 2.76 Å, $\text{C13-H13c}\cdots\text{Ge1}$ 150.3°).

Tab. 2.25: Abstände [Å] und Winkel [°] von $\text{C-H}\cdots\text{N}$ - und $\text{C-H}\cdots\text{Ge}$ -Kontakten in **25**.

Bindung	$\text{H}\cdots\text{N}$	$\text{C}\cdots\text{N}$	$\text{C-H}\cdots\text{N}$
$\text{C2\#2-H2\#2}\cdots\text{N3}^{[a]}$	2.83	3.639(2)	143.9
$\text{C7\#1-H7\#1}\cdots\text{N2A}^{[b]}$	2.57	3.462(3)	156.7
$\text{C7\#1-H7\#1}\cdots\text{N3}^{[b]}$	2.70	3.634(2)	169.1
$\text{C10\#4-H10B\#4}\cdots\text{N1B}^{[c]}$	2.72	3.663(3)	163.4
$\text{C10\#4-H10B\#4}\cdots\text{N2B}^{[c]}$	2.74	3.694(3)	163.9
$\text{C11-H11A}\cdots\text{N2B}$	2.73	3.596(3)	147.0
$\text{C11\#4-H11B\#4}\cdots\text{N3}^{[c]}$	2.81	3.739(2)	158.9
$\text{C13\#3-H13B\#3}\cdots\text{N3}^{[d]}$	2.85	3.788(2)	161.3
$\text{C13-H13C}\cdots\text{Ge1}$	2.76	3.646(3)	150.3
$\text{C14\#1-H14C\#1}\cdots\text{N3}^{[b]}$	2.77	3.747(2)	174.4

[a] #2: x, y-1, z. [b] #1: -x+1, -y+1, -z+1. [c] #4: -x+3/2, y-1/2, -z+3/2. [d] #3: x+1/2, y-1/2, z.

Um die Bindungssituation in **25** zu analysieren und mit der in anderen binären Germaniumaziden zu vergleichen, wurden Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des Becke-Perdew Austausch-Korrelations-Funktional^[121,123] und Einbeziehung der empirischen Dispersionskorrektur der dritten Generation^[236] (BP86-D3) mit dem Quantenchemie-Programmpaket TURBOMOLE (Version 6.3)^[126-128,237] durchgeführt. Ein Gauß-Atomorbital-Basissatz mit triple-zeta-valence-Qualität (def2-TZVP)^[238] wurde für alle Berechnungen verwendet. In den BP86-D3-Berechnungen wurde die RI-Näherung unter Verwendung eines geeigneten Hilfsbasissatzes eingesetzt.^[131] Die Partialladungen der Atome wurden über die natürliche Besetzungsanalyse bestimmt.^[133,134]

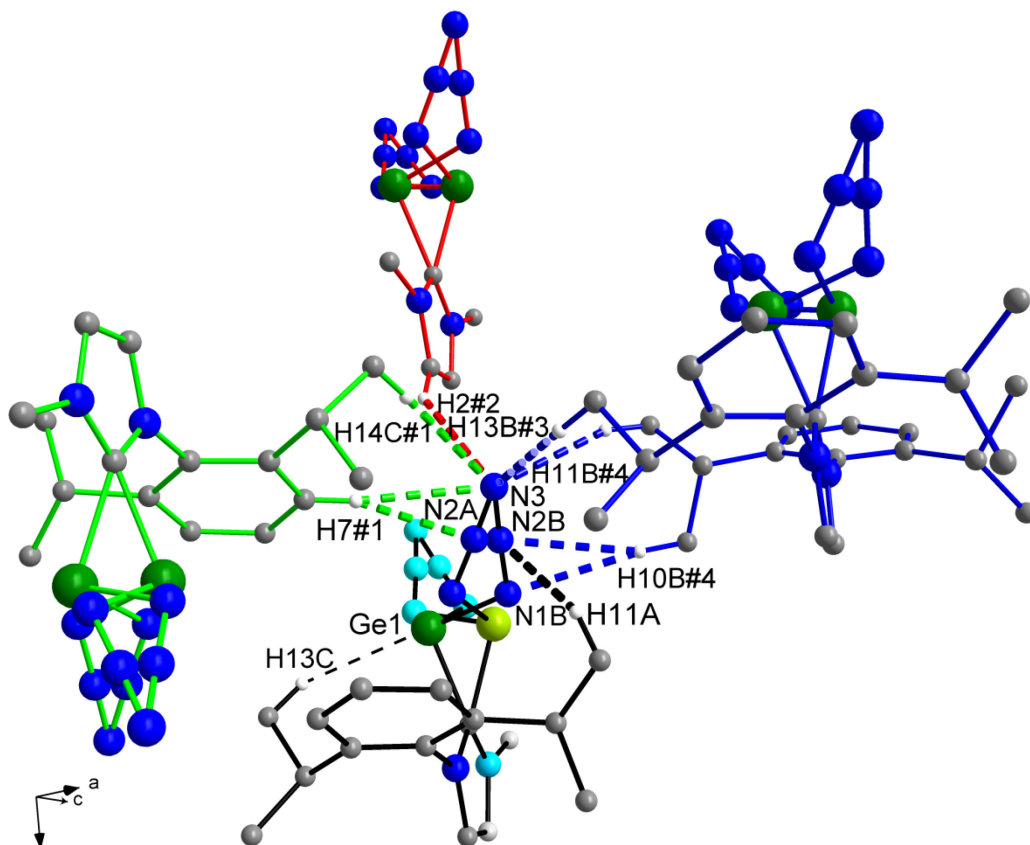


Abb. 2.74: C-H \cdots N- und C-H \cdots Ge-Kontakte von **25** inklusive Blickrichtung. Dipp-Reste, die nicht an den Wechselwirkungen beteiligt sind, wurden auf die *ipso*-C-Atome reduziert und nicht-wechselwirkende Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen. Symmetriegenerierte Atome sind in blauen Farben und symmetriegenerierte Moleküle sind durch farbige Bindungen dargestellt. C-H \cdots N-Wechselwirkungen sind in dicken gestrichelten Linien und die C-H \cdots Ge-Wechselwirkung ist in einer dünnen gestrichelten Linien eingezeichnet. Symmetrieoperationen #1: $-x+1, -y+1, -z+1$; #2: $x, y-1, z$; #3: $x+1/2, y-1/2, z$; #4: $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$.

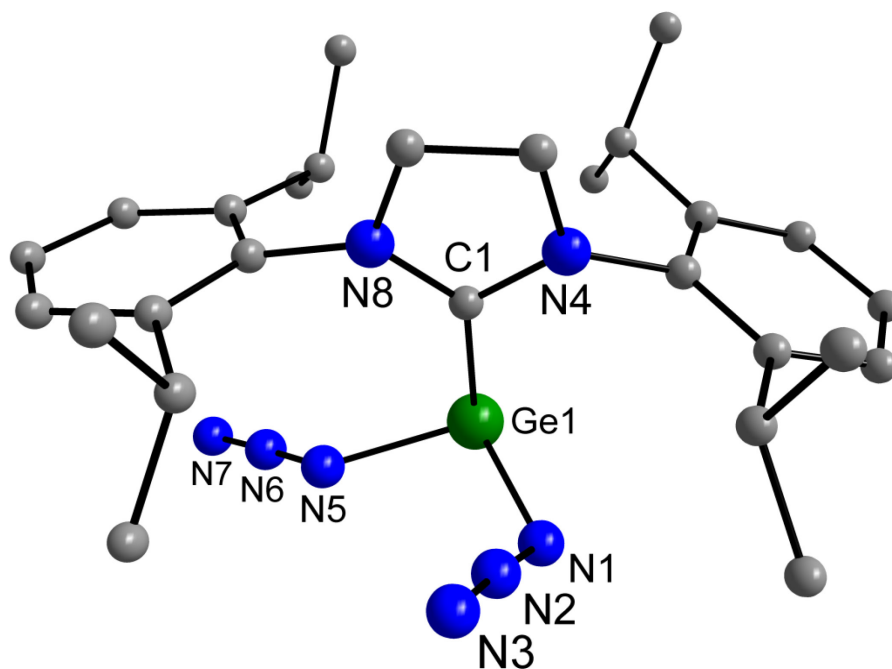


Abb. 2.75: Berechnete (BP86-D3) Minimumstruktur von $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ **25'** in der Gasphase. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

2. Ergebnisse und Diskussion

Tab. 2.26: Vergleich von ausgewählten Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Verbindungen **25**^[a] und **25'**.

	25		25'
$d(\text{Ge1-C1})$	2.107(2)	$d(\text{Ge1-C1})$	2.153
$d(\text{Ge1-N1B})$	1.974(2)	$d(\text{Ge1-N1})$	1.993
$d(\text{Ge1-N1A\#1})$	1.964(2)	$d(\text{Ge1-N5})$	1.991
$\sphericalangle(\text{N1B-Ge1-N1A\#1})$	93.1(2)	$\sphericalangle(\text{N1-Ge1-N5})$	93.7
$\sphericalangle(\text{C1-Ge1-N1B})$	90.4(1)	$\sphericalangle(\text{C1-Ge1-N1})$	90.8
$\sphericalangle(\text{C1-Ge1-N1A\#1})$	93.4(1)	$\sphericalangle(\text{C1-Ge1-N5})$	90.4
$d(\text{N1B-N2B})$	1.211(4)	$d(\text{N1-N2})$	1.218
$d(\text{N2B-N3})$	1.173(4)	$d(\text{N2-N3})$	1.154
$\sphericalangle(\text{N1B-N2B-N3})$	176.7(4)	$\sphericalangle(\text{N1-N2-N3})$	176.1
$d(\text{N1A\#1-N2A\#1})$	1.206(4)	$d(\text{N5-N6})$	1.218
$d(\text{N2A\#1-N3\#1})$	1.131(4)	$d(\text{N6-N7})$	1.154
$\sphericalangle(\text{N1A\#1-N2A\#1-N3\#1})$	178.4(4)	$\sphericalangle(\text{N5-N6-N7})$	176.7

[a] berücksichtigt wurde nur eine Fehlordnungskomponente von **25**.

Sehr gut ist die Übereinstimmung in Verbindung $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ zwischen den berechneten und den experimentellen Werten für die Azid-Gruppen (**25'**($\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$): N1-N2 1.218, N5-N6 1.218; **25'**($\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$): N2-N3 1.154, N6-N7 1.154 Å; **25'**(N-N-N): N1-N2-N3 176.1, N5-N6-N7 176.7°) (siehe Abb. 2.75 und Tab. 2.26). Die Ge-N-Bindungsabstände in der optimierten Gasphasenstruktur **25'** (Ge1-N1 1.993, Ge1-N5 1.991 Å) sind vergleichbar mit denen für **25** im Kristall beobachteten Ge-N-Bindungslängen. Dagegen zeigt das berechnete planare basenfreie Germaniumdiazid $\text{Ge}(\text{N}_3)_2$ infolge der Verringerung der Koordinationszahl am Ge-Atom signifikant verkürzte Ge-N-Bindungslängen von 1.899 und 1.918 Å. Für die Besetzungszahlen des 4s-Orbitals vom Germaniumatom liefert die natürlichen Populationsanalyse^[133,134] für **25'** einen Wert von 1.68 *e* und im Falle des basenfreien Diazids $\text{Ge}(\text{N}_3)_2$ einen Wert von 1.79 *e*. In beiden Molekülen befindet sich das freie Elektronenpaar demnach überwiegend im 4s-Orbital, dies wird durch die Winkelsumme am Ge-Atom in **25'** ($\Sigma\sphericalangle(\text{Ge1})$ 274.9°) sowie den N-Ge-N-Bindungswinkel in $\text{Ge}(\text{N}_3)_2$ von 94.7° gestützt. Um den Einfluss der formalen Oxidationsstufe des Germaniumatoms zu untersuchen, wurde die Struktur des neutralen Germanium(IV)-tetraazids $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$ berechnet. Die N_α -Atome nehmen eine leicht verzerrt tetraedrische Anordnung um das Ge-Atom des S_4 -symmetrischen Tetraazids ein,

wobei die Ge–N-Bindungslänge 1.856 Å beträgt. Wie erwartet, ist die Besetzungszahl des 4s-Orbitals vom Germaniumatom auf 0.83 e verringert. Die bekannten basenstabilisierten Tetraazide Ge(N₃)₄(bipy) und Ge(N₃)₄(phen) weisen hinsichtlich der Erhöhung der Koordinationszahl am Germaniumatom längere Ge–N-Bindungsabstände der Azid-Gruppen auf als das basenfreie Tetraazid Ge(N₃)₄, die jedoch im Vergleich zum basenstabilisierten Ge(N₃)₂(IPr) **25** nur geringfügig verkürzt sind. Das Ge-Atom des berechneten Hexaazidogermanat(IV)-Dianions [Ge(N₃)₆]²⁻ besitzt eine nahezu oktaedrische Koordinationsgeometrie mit S_6 -Symmetrie im Gegensatz zur S_2 -symmetrischen (annähernd S_6 -symmetrischen) Struktur in (PNP)₂[Ge(N₃)₆] bzw. C_1 -symmetrischen Struktur in [Na₂(thf)₃(Et₂O)][Ge(N₃)₆] und eine Ge–N-Bindungslänge von 2.017 Å. Zusätzlich zeigen (PNP)₂[Ge(N₃)₆] und [Na₂(thf)₃(Et₂O)][Ge(N₃)₆] im Vergleich hierzu geringfügig verkürzte Ge–N-Bindungsabstände im Kristall. Die Berechnung der 4s-Orbitalbesetzungszahl des Ge-Atoms liefert einen Wert von 0.89 e .

Die Δ NN-Strukturparameter von **25** (Δ NN: 5.7 pm) und **25'** (Δ NN: 6.4 pm) sind etwas kleiner als diejenigen in den Festkörperstrukturen von (PNP)₂[Ge(N₃)₆] (Δ NN: 6.5 pm) bzw. [Na₂(thf)₃(Et₂O)][Ge(N₃)₆] (Δ NN: 7.2 pm), während das berechnete S_6 -symmetrische Hexaazidogermanat(IV)-Dianion [Ge(N₃)₆]²⁻ (Δ NN: 4.7 pm) einen deutlich kleineren Δ NN-Strukturparameter aufweist (siehe Tab. 2.27).

Tab. 2.27: Durchschnittliche Bindungslängen [Å] und Δ NN-Strukturparameter [pm] der Azid-Gruppen von experimentellen und berechneten binären Polyazid-Verbindungen des Germaniums.

	$d_o(\text{Ge-N})$	$d_o(\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta)$	$d_o(\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma)$	Δ NN ^[a]
Ge(N ₃) ₂ (IPr) 25	1.969	1.209	1.152	5.7
BP86-D3(25')	1.992	1.218	1.154	6.4
BP86-D3(Ge(N ₃) ₂)	1.909	1.231	1.145	8.6
BP86-D3(Ge(N ₃) ₄)	1.856	1.236	1.141	9.5
Ge(N ₃) ₄ (bipy) ^[40]	1.955	1.216	1.140	7.6
Ge(N ₃) ₄ (phen) ^[40]	1.949	1.221	1.136	8.5
(PNP) ₂ [Ge(N ₃) ₆] ^[40]	1.974	1.212	1.147	6.5
[Na ₂ (thf) ₃ (Et ₂ O)][Ge(N ₃) ₆] ^[40]	1.981	1.204	1.132	7.2
BP86-D3([Ge(N ₃) ₆] ²⁻)	2.017	1.208	1.161	4.7

[a] Δ NN = $d_o(\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta) - d_o(\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma)$.

Dagegen sind vom berechneten planaren basenfreien Germaniumdiazid Ge(N₃)₂ (Δ NN: 8.6 pm) sowie von den basenstabilisierten Germaniumtetraaziden Ge(N₃)₄(bipy) (Δ NN: 7.6 pm) bzw. Ge(N₃)₄(phen) (Δ NN: 8.5 pm) und vom berechneten basenfreien Germa-

niumtetraazid $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$ (ΔNN : 9.5 pm) die ΔNN -Strukturparameter deutlich größer als der von **25**. Der ΔNN -Strukturparameter, der die Differenz zwischen den durchschnittlichen $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ - und $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Bindungslängen angibt, ist eine hilfreiche Größe zur Charakterisierung der Azid-Gruppe (siehe auch Tab. 2.20). Je größer der Wert von ΔNN ausfällt, desto kovalenter ist der Ge–N-Bindungscharakter der entsprechenden Azid-Gruppe und die Azid-Einheit kann am besten mit den Lewis-Formeln für ein kovalentes Azid laut Abb. 1.1 beschrieben werden. Wird dagegen ein ionogenes Azid betrachtet, so sind in diesem beide N–N-Bindungen im Idealfall gleich lang und es folgt für den ΔNN -Strukturparameter ein Wert von Null. Die Ergebnisse von den ΔNN -Strukturparametern sind in guter Übereinstimmung mit denen der IR- bzw. Raman-Daten, welche ebenso einen höheren kovalenten Ge–N-Bindungscharakter der Azid-Gruppen für die binären Germanium(IV)-azide in Bezug auf **25** zeigen.

Die Populationsanalysen^[133,134] belegen eine Abnahme des ionischen Charakters der Azid-Gruppen vom basenfreien $\text{Ge}(\text{N}_3)_2$ (\emptyset der N_3 -Ladungen: $-0.55 e$) mit dem Germaniumatom in der formalen Oxidationsstufe +II zum basenfreien $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$ (\emptyset der N_3 -Ladungen: $-0.49 e$) mit dem Germaniumatom in der formalen Oxidationsstufe +IV sowie eine Zunahme des ionischen Charakters der Azid-Gruppen vom neutralen $\text{Ge}(\text{N}_3)_4$ (\emptyset der N_3 -Ladungen: $-0.49 e$) zum Hexaazidogermanat(IV)-Dianion $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ (\emptyset der N_3 -Ladungen: $-0.63 e$). Das basenfreie Germaniumdiazid $\text{Ge}(\text{N}_3)_2$ (\emptyset der N_3 -Ladungen: $-0.55 e$) weist ebenfalls einen geringeren ionischen Charakter der Azid-Einheiten im Vergleich zum basenstabilisierten Germaniumdiazid **25'** (\emptyset der N_3 -Ladungen: $-0.62 e$) auf. Analoge Tendenzen wurden für das basenfreie und die basenstabilisierten binären Silizium(IV)-tetraazide als auch für das Hexaazidosilikat(IV)-Dianion beobachtet und hinsichtlich eines steigenden kovalenten Charakters der Si–N-Bindungen von den Azid-Gruppen in der Reihenfolge $[\text{Si}(\text{N}_3)_6]^{2-} < \text{Si}(\text{N}_3)_4(\text{bipy}) = \text{Si}(\text{N}_3)_4(\text{phen}) < \text{Si}(\text{N}_3)_4$ interpretiert.^[74]

3. Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der binären Polyazide der p-Blockelemente. Hierbei standen vor allem die Etablierung neuer Synthesewege und die vollständige Charakterisierung der Verbindungen im Vordergrund. Insbesondere die Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenbeugung und damit die Betrachtung der intermolekularen Wechselwirkung gestützt durch quantenchemische Berechnungen waren von besonderem Interesse.

3.1. Amidinatoantimon- und -bismut-Komplexe

Die Komplexe $[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2\text{SbF}_2]$ **5** und $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2\text{SbF}_2]$ **6** konnten in nahezu quantitativer Ausbeute durch die Salzmetathese-Reaktionen der korrespondierenden Lithiumamidinat-Komplexe^[81] mit Antimontrifluorid bei tiefer Temperatur synthetisiert werden. Die vorteilhafte Reaktionsroute zwischen den Difluoridostiban-Komplexen **5** und **6** mit TmsN_3 zu den analogen $\text{LSb}(\text{N}_3)_2$ -Komplexen lieferte **9** und **10** in hohen Ausbeuten. Die Bildung von TmsF ist thermodynamisch durch die starke Silizium-Fluor-Bindung bevorzugt und TmsF kann wie überschüssiges TmsN_3 verhältnismäßig einfach unter vermindertem Druck entfernt werden. Die analogen Diazidobismutan-Komplexe konnten nicht durch diese Reaktionsführung erhalten werden. Deshalb wurde der Halogenid-Azid-Austausch zwischen LBiCl_2 bzw. LBiI_2 und AgN_3 durchgeführt. Hierdurch konnten die Verbindungen **11** und **12** in nahezu quantitativer Ausbeute synthetisiert werden.

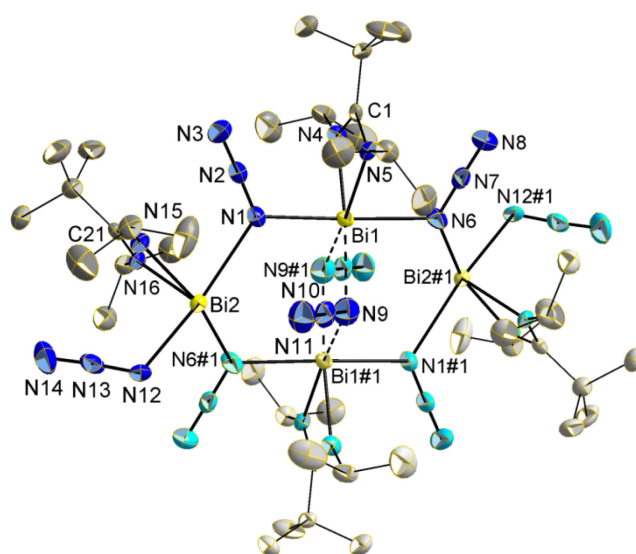


Abb. 3.1: Molekülstruktur von $\{[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_4$ **11**.

Die Difluoridostiban- sowie Diazidostiban und Diazidobismutan-Komplexe wurden vollständig charakterisiert inklusive Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und repräsentieren einige der wenigen Beispiele für Difluorid- bzw. Diazid-Verbindungen der Metalle Antimon und Bismut. Zusätzlich wurde die Bindungssituation von den Azid-Gruppen im multinuklearen $\{[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2\}_4$ -Komplex **11** durch DFT-D-Berechnungen untersucht. Die strukturellen Parameter der Azid-Einheiten in **11** unterscheiden sich im Festkörper. Dies deutet auf eine unterschiedliche Bindungssituation hin, jedoch gibt es in der berechneten DFT-D Gasphasenstruktur **11'** keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Azid-Gruppen. Obwohl sich die absoluten Ladungen innerhalb der experimentellen und der optimierten Strukturen erheblich unterscheiden, ist die elektronische Natur der verschiedenen Azid-Gruppen innerhalb jeder Struktur vergleichbar.

3.2. Binäre Polyazid-Verbindungen der Gruppe 15

Die neutralen Tri- und Pentaazid-Verbindungen der Elemente As, Sb und Bi konnten aus den entsprechenden Fluorid-Spezies und Trimethylsilylazid synthetisiert werden. Bei den Reaktionen wurden alle Fluorid-Ionen vollständig gegen Azid-Einheiten ausgetauscht. Aufgrund der explosiven Eigenschaften und der über alternative Reaktionswege schwierigen Aufreinigung der Polyazid-Verbindungen besitzen TmsF und TmsN₃, letzteres diente zudem als Lösungsmittel, durch ihren hohen Dampfdruck einen weiteren Vorteil, dieser ermöglicht den präparativen Zugang der reinen Polyazid-Verbindungen. Für die Synthese der Triazide Sb(N₃)₃ **15** und Bi(N₃)₃ **16** bei Raumtemperatur war ein Ultraschallbad förderlich, dagegen wurden die Pentaazide bei tiefer Temperatur hergestellt (-78 °C). Die temperaturempfindlichen Pentaazide wurden *in situ* durch eine zusätzliche Azid-Gruppe oder Lewis-Base in die bei Raumtemperatur stabileren Verbindungen PNP[Sb(N₃)₆] **19**, As(N₃)₅(dmap) **20** und Sb(N₃)₅(dmap) **21** überführt. Zudem wurden noch das basenstabilisierte Bi(N₃)₃(py)₂ **17** und das dianionische Pentaazidoantimonat-Ion [Sb(N₃)₅]²⁻ in der Verbindung (PNP)₂[Sb(N₃)₅] **18** synthetisiert. Alle mittels spektroskopischer Methoden (multinukleare NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie) sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersuchte Verbindungen wurden in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten und belegen damit das hohe Potential dieser Syntheseroute. **15** ist das zweite Polymorph von Sb(N₃)₃ und stellt hiermit eine der sehr wenigen neutralen binären Polyazid-Verbindungen der p-Blockelemente dar, die im Festkörper strukturell charakterisiert worden sind. Bi(N₃)₃(py)₂ **17** ist das erste neutrale Bismuttriazid, sowie As(N₃)₅(dmap) **20** und Sb(N₃)₅(dmap) **21** sind die ersten neutralen Pentaazide der Gruppe 15, deren Festkörperstrukturen bestimmt werden konnten. Die Ko-

ordination von starken Lewis-Basen wie DMAP erweist sich als sehr effektiv für die kinetische Stabilisierung von höchst explosiven Pentaaziden der Gruppe 15. Zusätzlich wurden die Komplexe $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ **18** und $\text{PNP}[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ **19** vollständig inklusive der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Dabei stellt das Pentaazidoantimonat-Dianion $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ ein in der 15. Gruppe unerwartetes und erstmalig beobachtetes binäres Polyazid-Ion dar. Dessen Bildung ergibt sich in theoretischen Berechnungen zufolge aus der Tatsache, dass das Hexaazidoantimonat-Trianion $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ energetisch viel höher liegt.

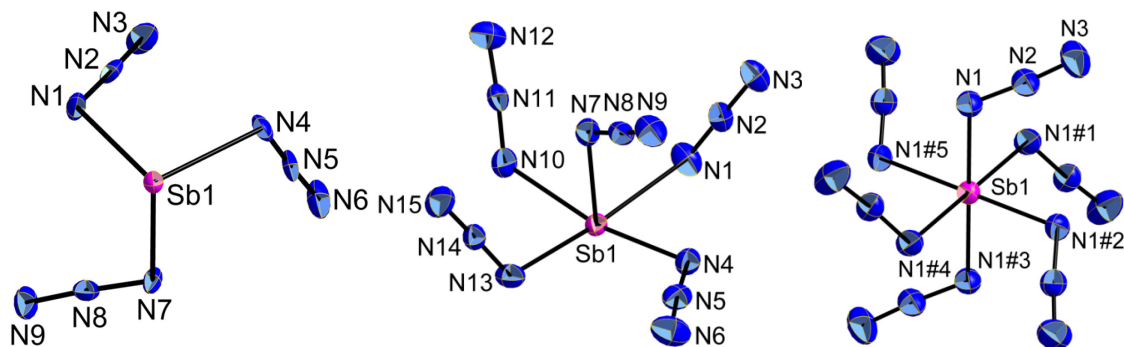


Abb. 3.2: Molekülstrukturen von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15** (links), des $[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ -Dianions von Verbindung **18** (mitte) und des $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$ -Anions von Verbindung **19** (rechts).

3.3. Azide der 17. Gruppe

Das gelbe, unter Standardbedingungen gasförmige ClN_3 (**22**), die orange Flüssigkeit BrN_3 (**23**) sowie der leuchtend gelbe Feststoff IN_3 (**24**) wurden nach teilweise über 100 Jahre alten Synthesevorschriften, die leicht verändert wurden, hergestellt.^[166–168] Chlor- und Bromazid sowie ein zweites Polymorph von Iodazid wurden erstmalig vollständig strukturell charakterisiert, wobei die Kristallzucht bei den Halogenaziden durch deren ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber kleinsten Druck- oder Temperaturschwankungen erschwert war. Unter Einsatz eines IR-Lasers mit einem Miniaturzonenschmelzverfahren^[152] konnten Einkristalle von **22** und **23** bei 150 K direkt auf dem Röntgendiffraktometer gezüchtet werden, dies belegt die Leistungsfähigkeit der *in-situ*-Kristallisationstechnik. Die Einkristalle der beiden Polymorphe des Iodazids **24a** und **24b** wurden durch langsame Sublimation des gekühlten amorphen IN_3 erhalten. Die Halogenazide ClN_3 , BrN_3 und IN_3 , deren Strukturen hier zum ersten Mal verglichen wurden, zeigen jeweils verschiedenartige intermolekulare Wechselwirkungen, die zu einem unterschiedlichen strukturellen Aufbau im Kristall dieser Verbindungen führen. ClN_3 weist intermolekulare $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte zwischen den ClN_3 -Molekülen auf, die zu einem Kettenpolymer führen, wie sie ebenfalls in der Festkörperstruktur von elementarem Chlor beobachtet wurden, während beide Polymorphe des IN_3 eindimensionale Polymere bil-

den, die durch nahezu symmetrische Verbrückungen der Iodatome über die N_α -Atome der Azid-Einheiten entstehen. BrN_3 nimmt eine helikale Struktur über intermolekulare $Br \cdots N_\alpha$ -Kontakte vom Bromatom zum N_α -Atom des Nachmoleküls im Festkörper ein, die von zusätzlichen intermolekularen $N_\beta \cdots N_\gamma$ -Kontakten begleitet sind. Ein derartiges Strukturmotiv wurde in der Chemie kovalenter Azide bislang noch nicht beobachtet. Um experimentell ermittelte Bindungslängen und -winkel von **22** und **23** mit theoretischen Werten vergleichen zu können und die Gründe für die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen zu beleuchten, wurden Berechnungen auf allerhöchstem Niveau mittels Coupled-Cluster-Theorie (CCSD(T)) und zudem DFT-SAPT-Berechnungen durchgeführt. Bei den Wechselwirkungen des ClN_3 -Moleküls mit seinen nächsten Nachbarn sind unerwarteterweise die berechneten, intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der benachbarten Ebenen (CCSD(T): -12.2 , DFT-SAPT: -12.1 kJ mol^{-1}) sogar stärker als die innerhalb einer Ebene. Unter Vernachlässigung relativistischer Effekte liefert die Wechselwirkungsenergie mittels DFT-SAPT der Dimerstruktur in BrN_3 mit $Br \cdots N_\alpha$ -Kontakt einen Wert von -12.6 kJ mol^{-1} und ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem nichtrelativistischen CCSD(T)-Wert von -12.3 kJ mol^{-1} . Für die Dimerstruktur mit $N_\beta \cdots N_\gamma$ -Kontakt in **23** beträgt die DFT-SAPT-Gesamtwechselwirkungsenergie -6.0 kJ mol^{-1} , während das CCSD(T)-Resultat von -6.1 kJ mol^{-1} nahezu identisch ist. Beachtet werden sollte, dass jeweils die stärkste intermolekulare Wechselwirkung in ClN_3 sowie in BrN_3 ca. 60 % der für die Wasserstoffbrückenbindung im dimeren Wassermolekül beobachteten 21 kJ mol^{-1} beträgt.^[212]

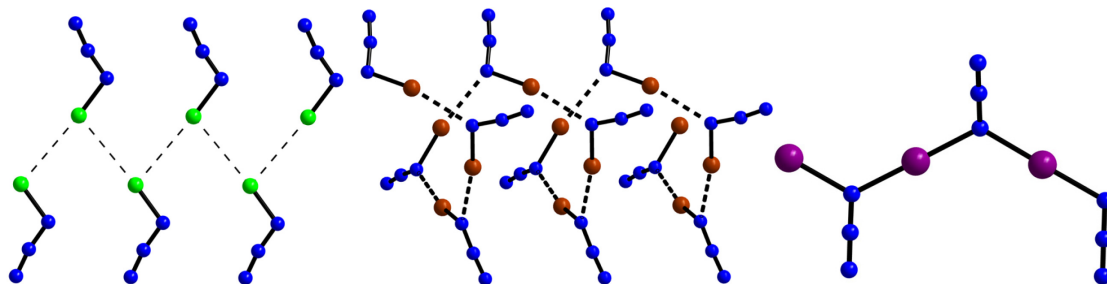


Abb. 3.3: Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen der Halogenazide und die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Molekülen (ClN_3 **22** links, BrN_3 **23** mittig und IN_3 **24** rechts).

3.4. Niedervalente Azide der 14. Gruppe

Die Verbindung $Ge(N_3)_2(IPr)$ **25** wurde in guter Ausbeute durch die Reaktion von NaN_3 mit $GeCl_2(IPr)$ ^[223,226] synthetisiert und vollständig charakterisiert. $Ge(N_3)_2(IPr)$ ist das erste niedervalente kovalente Hauptgruppenelementazid, dessen Struktur im Festkörper mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden konnte. Die Ausnahme hiervon sind die basenfreie und die basenstabilisierten $Pb(N_3)_2$ -Verbindungen,^{[56–}

^{63,216,217]} in den jedoch das Bleiatom in seiner stabileren Oxidationsstufe vorliegt, im Gegensatz zum Germaniumatom in $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$. Die Bindungssituation in **25** als auch in diversen anderen binären Germaniumpolyazid-Verbindungen mit dem Germaniumatom in der formalen Oxidationsstufe +II sowie +IV wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie unter Einbeziehung einer empirischen Dispersionskorrektur (BP86-D3) auf hohem theoretischen Niveau untersucht.

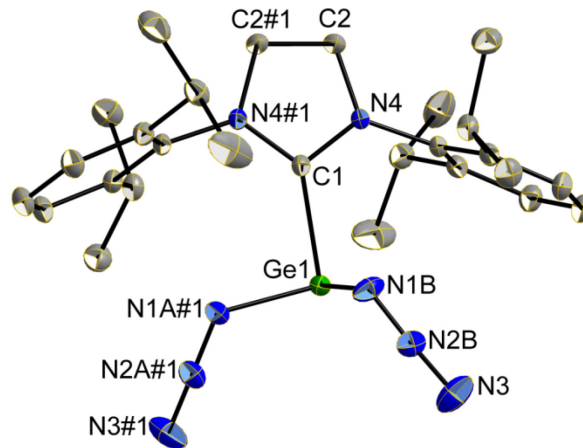


Abb. 3.4: Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ **25**.

Das Prinzip der Basenstabilisierung erscheint generell zur Stabilisierung niedervalenter Azid-Verbindungen geeignet. Es verspricht für die Zukunft ein großes Potenzial für die hier erstmalig belegte strukturelle Charakterisierung thermo- und stoßsensitiver sowie redoxlabiler niedervalenter kovalenter Hauptgruppenelementazide. In nachfolgenden Studien sollte die Darstellung der entsprechenden Nitren-Verbindungen bzw. deren Abfangprodukte über den basenstabilisierten Synthesewege von diesen und weiteren Azid-Verbindungen untersucht werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet für die basenstabilisierten Azid-Verbindungen stellt die Materialchemie dar. So könnte die Thermolyse unter „milden“ Bedingungen dieser Verbindungen einen präparativen Zugang zu Metallnitrid- bzw. Metallcarbonitrid-Materialien mit möglicherweise interessanten Eigenschaften bieten.

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitstechniken

Da alle verwendeten Verbindungen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Oxidation aufweisen, musste unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff unter einer Argon-Atmosphäre gearbeitet werden. Dazu wurde die Standard-Schlenktechnik an einer Argon-Vakuuminie bei nicht explosiven Verbindungen genutzt. Kovalente Azide sind potentiell toxisch und können unter verschiedenen Bedingungen explosionsartig zerfallen! Sie wurden mit größter Sorgfalt und nur in kleinen Mengen (<2 mmol) mit entsprechender Schutzausrüstung (Sicherheitsschilde, Schutzbrille, Gesichtsschutz, dicke Lederhandschuhe mit Kevlar-Innenhandschuh inklusive Stahlfasern, Lederschutzmantel und Gehörschutz) gehandhabt. Wann immer möglich wurden FEP-Reaktionsröhrchen benutzt, um im Explosionsfall Splitterbildung vorzubeugen. Das Ignorieren der geschilderten Schutzvorkehrungen kann erhebliche Schäden nach sich ziehen. Flüchtige Verbindungen wurden an einer kombinierten Edelstahl-FEP-Vakuuminie abgefüllt, nichtflüchtige Substanzen wurden unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox (Fa. M. Braun Model UNIlab) portioniert. Das eingesetzte Argon (Fa. Air Liquide, Reinheitsgrad 4.6) wurde durch Überleiten über Molekularsieb (4 Å), über Sicapent (P₄O₁₀ mit Feuchtigkeitsindikator) und zweimal über 60 °C warmen BTS-Katalysator vor der Verwendung getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden über Na/K-Legierung oder Calciumhydrid getrocknet, destilliert, entgast und unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt oder einer Trocknungsanlage (Fa. M. Braun) entnommen und anschließend entgast und unter Argon-Atmosphäre gelagert. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet, anschließend sorgfältig entgast und unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt. Alle eingesetzten Glasgeräte als auch FEP-Reaktionsröhrchen wurden vor Gebrauch mindestens 24 h bei 140 °C getrocknet, heiß zusammengebaut und anschließend unter vermindertem Druck (10⁻³ mbar) ausgeheizt sowie nach dem Abkühlen mit Argon belüftet. Flüssigkeiten wurden je nach Menge entweder durch Einzugspritzen oder mittels Umdrücktechnik über ein Septum in die Apparatur überführt.

4.2. Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und, falls notwendig, durch Sublimation oder Destillation aufgereinigt:

SbCl ₃	(Fa. Acros Organics)	Na	(Fa. Acros Organics)
BiCl ₃	(Fa. Acros Organics)	K	(Fa. Acros Organics)
NF ₃	(Fa. ABCR)	Mg	(Fa. Sigma-Aldrich)
SbF ₃	(Fa. Sigma-Aldrich)	NaF	(Fa. Acros Organics)
BiF ₃	(Fa. ABCR)	AgF	(Fa. Sigma-Aldrich)
BiI ₃	(Fa. ABCR)	CH ₃ COONH ₄	(Fa. Sigma-Aldrich)
AsF ₅	(Fa. ABCR)	CH ₃ COOH	(Fa. Sigma-Aldrich)
SbF ₅	(Fa. Acros Organics)	KH	(Fa. Acros Organics)
C(NiPr) ₂	(Fa. Acros Organics)	CaH ₂	(Fa. Acros Organics)
C(NDipp) ₂	(Fa. Acros Organics)	NaH	(Fa. Sigma-Aldrich)
NaN ₃	(Fa. Acros Organics)	LiAlH ₄	(Fa. Sigma-Aldrich)
TmsN ₃	(Fa. ABRC)	Graphit	(Fa. Sigma-Aldrich)
AgNO ₃	(Fa. Sigma-Aldrich)	Naphthalin	(Fa. Sigma-Aldrich)
Pyridin	(Fa. Sigma-Aldrich)	I ₂	(Fa. Acros Organics)
DMAP	(Fa. Acros Organics)	Br ₂	(Fa. Acros Organics)
HCOOH	(Fa. Sigma-Aldrich)	Cl ₂	(Fa. Linde)
1,4-Dioxan	(Fa. Sigma-Aldrich)	HCl	(Fa. Linde)
<i>t</i> BuOK	(Fa. Sigma-Aldrich)	Stearinsäure	(Fa. Sigma-Aldrich)
H ₃ BO ₃	(Fa. Sigma-Aldrich)	Me ₃ SnCl	(Fa. Sigma-Aldrich)
PNPCl	(Fa. Sigma-Aldrich)		
GeCl ₂ (dioxan)		(Fa. Sigma-Aldrich)	
NaClO (wässrige Lösung mit 13 % aktives Chlor)		(Fa. Acros Organics)	

Paraformaldehyd	(Fa. Acros Organics)
Glyoxal (40 % in Wasser)	(Fa. Acros Organics)
2,6-(<i>i</i> PrC ₆ H ₃ NH ₂)	(Fa. Sigma-Aldrich)
LiBHEt ₃ (1.0 M Lösung in THF)	(Fa. Sigma-Aldrich)
<i>t</i> BuLi (1.7 M in <i>n</i> -Pentan)	(Fa. Acros Organics)

BiF₅ wurde von Priv.-Doz. Dr. F. Kraus an der Technischen Universität München und F₂ wurde von Prof. Dr. H. Willner an der Bergischen Universität Wuppertal zur Verfügung gestellt.

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturvorschrift, gegebenenfalls modifiziert, dargestellt:

Me ₃ SnF ^[93]	KC ₈ ^[92]
Na-Naphthalid ^[97,98]	:IPr ^[227]
Li[<i>t</i> BuC(<i>Ni</i> Pr) ₂] ^[81]	Li[<i>t</i> BuC(NDipp) ₂] ^[81]
[<i>t</i> BuC(<i>Ni</i> Pr) ₂]SbCl ₂ ^[89]	[<i>t</i> BuC(NDipp) ₂]SbCl ₂ ^[89]
[<i>t</i> BuC(<i>Ni</i> Pr) ₂]BiCl ₂ ^[89]	[<i>t</i> BuC(NDipp) ₂]BiCl ₂ ^[89]
AgN ₃ ^[239]	PNPN ₃ ^[240]
HN ₃ ^[20]	

4.3. Analytik

4.3.1. NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf einem DMX 300 Spektrometer der Firma Bruker bei 25 °C mit 300.1 MHz (^1H), 75.5 MHz (^{13}C), 21.7 MHz (^{14}N), 282.4 MHz (^{19}F) und 121.5 MHz (^{31}P) aufgenommen und auf internes CDCl_3 (^1H : $\delta = 7.26$; ^{13}C : $\delta = 77.16$ ppm), CD_2Cl_2 (^1H : $\delta = 5.32$; ^{13}C : $\delta = 53.84$ ppm) und THF- d_8 (^1H : $\delta = 3.58$; ^{13}C : $\delta = 25.31$ ppm) sowie externes CH_3NO_2 (^{14}N : $\delta = 0$ ppm), externes CCl_3F (^{19}F : $\delta = 0$ ppm) und externe 85 % H_3PO_4 (^{31}P : $\delta = 0$ ppm) referenziert. Die Auswertung aller NMR-spektroskopischen Daten erfolgte mit der Software Topspin (Version 3.1) ebenfalls von der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind dabei jeweils in ppm und Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben.

4.3.2. IR- und Raman-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte unter Verwendung eines Bruker Alpha FT-IR Spektrometers mit ATR-Einheit, während die Raman-Spektren mit einem Bruker FT-Ramanspektrometer RFS 100/S mit der 1064 nm Linie eines Nd:YAG-Lasers gemessen wurden. Die zurückgestreute (180°) Strahlung wurde analysiert (Stoke-Bereich: 0 bis 3500 cm^{-1}). Die gepulverten oder flüssigen Proben wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren (400 – 8000 Scans und einer Auflösung von 2 cm^{-1}) und einer Laserleistung von 40 – 100 mW vermessen. Bei IN_3 wurde ein spezieller Kryomesskopf, der auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurde, benutzt. Zur Auswertung der Spektren wurde das Programm OPUS (Version 6.5) der Firma Bruker verwendet.

4.3.3. Elementaranalyse

Die Bestimmung der Elementaranalysen wurde vom mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg-Essen mit einem Elementaranalysator der Firma EURO VECTOR, Typ EURO EA durchgeführt.

4.3.4. Schmelzpunktanalyse

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät der Firma Büchi (Flawil /Schweiz) in verschlossenen Kapillaren gemessen und sind unkorrigiert.

4.3.5. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle wurden in einem perfluorierten inerten Öl auf einer Nylonschleife vermessen (bei der *in-situ*-Kristallzucht mit Miniaturzonenschmelzverfahren^[152] mittels

eines IR-Laser befanden sich die Kristalle in einer Quarzkapillare). Die Messung der Daten erfolgte auf einem Bruker D8 Kappa bzw. einem Bruker AXS SMART Röntgendiffraktometer (dieser experimentelle Aufbau besitzt zusätzlich noch eine Miniaturzonenschmelzanlage mit fokussierendem Infrarot-Laser) jeweils mit einem APEX2-Detektor. Beide Strahlungsquellen der Röntgendiffraktometer erzeugen die gleiche Strahlung (monochromatische $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden mit Bruker AXS APEX2-Software gelöst (SHELXS-97-Programm für Kristallstrukturlösungen)^[241] und mit der Vollmatrix-Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Absorptionskorrekturen wurden semiempirisch auf Basis von äquivalenten Reflexen per Multiscan-Verfahren vorgenommen (SADABS-Programm). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, während Wasserstoffatome von Methyleinheiten als starre Gruppen und alle anderen Wasserstoffatome auf geometrisch idealisierte Lagen gesetzt und per Reiter-Modell verfeinert wurden (SHELXL-97-Programm für Kristallstrukturverfeinerungen).^[242] Geometrische Berechnungen für die Diskussion der Strukturparameter und Erstellung der Abbildungen der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond (Version 3.1).

4.4. Präparative Arbeiten

4.4.1. Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{SbF}_2$ **5**

2.50 g (13.14 mmol) $\text{Li}[t\text{Bu}(\text{NiPr})_2]$ wurden langsam über einen Zeitraum von 1 h zu einer Lösung von 2.35 g (13.14 mmol) SbF_3 in 50 mL Et_2O bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben, für 1 h gerührt und im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 40 mL CHCl_3 extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. **5** wurde als grauer Feststoff erhalten. Ausbeute: 3.33 g (9.72 mmol, 74 %). Smp.: $99\text{ }^\circ\text{C}$. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{SbF}_2$ ($M = 343.07\text{ g mol}^{-1}$): H 6.76, C 38.51, N 8.17; gefunden: H 6.68, C 38.49, N 8.11. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 1.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3\text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.44 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.56 (sep, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3\text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 24.3 (CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.3 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.3 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.2 (CH, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 175.4 (C, CN_2). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = -107.9 . IR (ATR, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3010 (w), 2963 (s), 2927 (m), 2870 (m), 1729 (w), 1621 (w), 1511 (s), 1462 (m), 1405 (s), 1378 (s), 1359 (s), 1307 (s), 1191 (s), 1129 (s), 1053 (s), 1027 (m), 925 (w), 803 (w), 719 (m), 699 (m), 680 (m), 559 (vs), 482 (vs).

4.4.2. Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{SbF}_2$ **6**

2.00 g (4.69 mmol) $\text{Li}[t\text{Bu}(\text{NDipp})_2]$ wurden langsam über einen Zeitraum von 1 h zu einer Lösung von 0.84 g (4.69 mmol) SbF_3 in 50 mL Et_2O bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben, für 1 h gerührt und im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 40 mL CHCl_3 extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. **6** wurde als grauer Feststoff erhalten. Ausbeute: 2.15 g (3.71 mmol, 79 %). Smp.: $175\text{ }^\circ\text{C}$. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{SbF}_2$ ($M = 579.42\text{ g mol}^{-1}$): H 7.48, C 60.11, N 4.83; gefunden: H 7.25, C 59.87, N 4.51. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 1.06 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8\text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9\text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.44 (m, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.23 – 7.28 (m, 6 H, C_6H_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 22.6 (CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (CH, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 42.1 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 123.0 (CH, *p*- C_6H_3), 123.5 (CH, *m*- C_6H_3), 126.8 (C, *o*- C_6H_3), 144.6 (C, *ipso*- C_6H_3), 175.3 (C, CN_2). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (282 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = -115.3 . IR (ATR, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960 (s), 2929 (m), 2869 (m), 1618 (w), 1527 (m), 1439 (s), 1361 (s), 1319 (s), 1255 (w), 1213 (w), 1181 (s), 1097 (m), 1044 (w), 980 (w), 953 (w), 934 (w), 803 (s), 764 (w), 588 (vs), 516 (vs), 425 (s).

4.4.3. Synthese von $\{[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{BiI}_2\}_2$ **8**

1.00 g (5.26 mmol) $\text{Li}[t\text{Bu}(\text{NiPr})_2]$ wurden langsam über einen Zeitraum von 3 h zu einer Suspension von 3.10 g (5.26 mmol) BiI_3 in 150 mL Et_2O bei -78°C hinzugegeben, für 1 h gerührt und im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 40 mL CHCl_3 extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. **8** wurde als oranger Feststoff erhalten. Ausbeute: 2.51 g (3.89 mmol, 74 %). Smp.: 95°C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{BiI}_2$ ($M = 646.11 \text{ g mol}^{-1}$): H 3.59, C 20.45, N 4.34; gefunden: H 3.55, C 20.65, N 4.41. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 1.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.50 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.95 (sep, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 24.7 (CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.9 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 49.6 (CH, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 51.7 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 177.0 (C, CN_2). IR (ATR, 25°C , 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2966 (s), 2929 (m), 2871 (w), 2118 (w), 1617(w), 1594 (m), 1451 (m), 1405 (m), 1383 (m), 1366 (m), 1318 (m), 1308 (m), 1261 (m), 1174 (m), 1092 (s), 1059 (s), 1023 (s), 911 (w), 794 (s), 717 (w), 682 (w), 666 (w), 552 (w), 502 (m).

4.4.4. Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ **9**

0.5 g (1.46 mmol) $[t\text{Bu}(\text{NiPr})_2]\text{SbF}_2$ und 0.69 g (5.99 mmol) TmsN_3 wurden in 30 mL CH_3CN gelöst und 24 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter vermindertem Druck entfernt. **9** wurde als grauer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.53 g (1.36 mmol, 93 %). Smp.: 110°C (Zersetzung ab 112°C). Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_8\text{Sb}$ ($M = 389.11 \text{ g mol}^{-1}$): H 5.96, C 33.95, N 28.80; gefunden: H 6.02, C 33.46, N 28.48. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 1.31 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3 \text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.48 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.56 (sep, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 24.1 (CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.7 (CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 40.8 (C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 47.8 (CH, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 175.9 (C, CN_2). IR (ATR, 25°C , 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3329 (w), 3291 (w), 2967 (s), 2926 (m), 2871 (m), 2582 (w), 2523 (w), 2075 (vs), 2027 (vs), 1618 (m), 1510 (s), 1455 (m), 1307 (s), 1265 (s), 1186 (s), 1131 (m), 1052 (m), 926 (w), 840 (w), 676 (m), 493 (m), 399 (s).

4.4.5. Synthese von $[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ **10**

1.20 g (2.07 mmol) $[t\text{Bu}(\text{NDipp})_2]\text{SbF}_2$ und 0.95 g (8.28 mmol) TmsN_3 wurden in 80 mL CH_3CN gelöst und 24 h bei RT gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter vermindertem Druck entfernt. **10** wurde als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.22 g (1.95 mmol, 94 %). Smp.: 125°C (Zersetzung ab 127°C). Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{N}_8\text{Sb}$ ($M = 625.47 \text{ g mol}^{-1}$): H 6.93, C 55.69, N 17.92; gefunden: H 6.97, C 55.53, N 17.79. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ [ppm] = 1.03 (s, 9 H,

$C(CH_3)_3$, 1.41 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 1.43 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 3.36 (m, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 7.23 – 7.34 (m, 6 H, C_6H_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ [ppm] = 23.0 (CH_3 , $C(CH_3)_3$), 26.7 (CH_3 , $CH(CH_3)_2$), 29.1 (CH_3 , $CH(CH_3)_2$), 29.9 (CH , $CH(CH_3)_2$), 41.9 (C, $C(CH_3)_3$), 123.1 (CH , p - C_6H_3), 123.9 (C, o - C_6H_3), 127.4 (CH , m - C_6H_3), 136.6 (C, $ipso$ - C_6H_3), 174.8 (C, CN_2). IR (ATR, 25 °C, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3338 (w), 3310 (w), 2961 (s), 2931 (m), 2870 (m), 2574 (w), 2506 (w), 2093 (vs), 2060 (vs), 1657 (w), 1612 (w), 1584 (w), 1508 (m), 1459 (m), 1450 (w), 1361 (s), 1318 (s), 1255 (s), 1177 (s), 1097 (w), 1054 (m), 933 (w), 805 (s), 761 (s), 416 (s).

4.4.6. Synthese von $[tBuC(NiPr)_2]Bi(N_3)_2$ **11**

Einen Suspension von 1.00 g (1.55 mmol) $[tBuC(NiPr)_2]BiI_2$ und 2.32 g (15.48 mmol) trockenes AgN_3 in 50 mL CH_2Cl_2 wurde für 7 d bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. **11** wurde als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.67 g (1.41 mmol, 91 %). Smp.: über 185 °C Zersetzung. Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{11}H_{23}N_8Bi$ ($M = 476.34$ g mol^{-1}): H 4.87, C 27.74, N 23.52; gefunden: H 4.94, C 27.62, N 23.45. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ [ppm] = 1.31 (d, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 1.58 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 6.74 (sep, $^3J_{H,H} = 6.2$ Hz, 2 H, $CH(CH_3)_2$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ [ppm] = 23.9 (CH_3 , $CH(CH_3)_2$), 30.6 (CH_3 , $C(CH_3)_3$), 46.9 (CH , $CH(CH_3)_2$), 52.6 (C, $C(CH_3)_3$), 177.7 (C, CN_2). IR (ATR, 25 °C, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3321 (w), 3282 (w), 2971 (m), 2928 (w), 2872 (w), 2043 (s), 1992 (s), 1490 (w), 1461 (m), 1408 (s), 1384 (m), 1308 (s), 1259 (s), 1182 (m), 1115 (m), 1093 (m), 1044 (s), 1028 (s), 924 (w), 864 (w), 795 (s), 705 (w), 673 (m), 639 (m), 596 (w), 555 (w), 477 (w).

4.4.7. Synthese von $[tBuC(NDipp)_2]Bi(N_3)_2$ **12**

Einen Suspension von 1.00 g (1.43 mmol) $[tBuC(NDipp)_2]BiCl_2$ und 2.25 g (15.01 mmol) trockenes AgN_3 in 50 mL CH_2Cl_2 wurde für 7 d bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. **12** wurde als gelber Feststoff erhalten. 0.94 g (1.32 mmol, 92 %). Smp.: 210 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für $C_{29}H_{43}N_8Bi$ ($M = 712.70$ g mol^{-1}): H 6.08, C 48.87, N 15.72; gefunden: H 6.18, C 48.49, N 15.33. 1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ [ppm] = 0.99 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 1.31 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 1.36 (d, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 12 H, $CH(CH_3)_2$), 3.37 (m, 4 H, $CH(CH_3)_2$), 7.06 (t, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 2 H, p - C_6H_3), 7.23 (d, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, 4 H, m - C_6H_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ [ppm] = 23.1 (CH_3 , $C(CH_3)_3$), 27.4 (CH_3 , $CH(CH_3)_2$), 29.1 (CH_3 , $CH(CH_3)_2$), 29.8 (CH , $CH(CH_3)_2$), 49.4

(C, C(CH₃)₃), 123.6 (CH, *m*-C₆H₃), 128.0 (CH, *p*-C₆H₃), 137.4 (C, *o*-C₆H₃), 145.7 (C, *ipso*-C₆H₃), 173.3 (C, CN₂). IR (ATR, 25 °C, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3340 (w), 3058 (w), 2961 (s), 2929 (m), 2869 (m), 2077 (s), 2042 (s), 2016 (s), 1999 (s), 1653 (w), 1615 (m), 1585 (w), 1436 (s), 1402 (m), 1384 (m), 1363 (m), 1318 (m), 1259 (s), 1210 (w), 1174 (s), 1096 (s), 1016 (s), 970 (w), 933 (w), 800 (s), 761 (s), 737 (s), 433 (m), 407 (m).

4.4.8. Synthese von Sb(N₃)₃ 15

0.10 g (0.56 mmol) SbF₃ wurden in der Handschuhbox in ein FEP-Reaktionsröhrchen eingewogen und anschließend im Argon-Gegenstrom an die Edelstahl-FEP-Vakuumparatur montiert. Durch Umkondensation wurden 3 mL (CH₃)₃SiN₃ in das auf -196 °C gekühlte FEP-Reaktionsröhrchen hinzugefügt und im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt. Die Suspension wurde 7 d im Ultraschallbad gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter vermindertem Druck entfernt. **15** wurde als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.14 g (0.56 mmol, quantitativ). Smp.: Explosion bei 248 °C. ¹⁴N{¹H}-NMR (22 MHz, CH₂Cl₂, 25 °C): δ [ppm] = -134 (N_β, $\Delta\nu_{1/2}$ = 26 Hz), -169 (N_γ, $\Delta\nu_{1/2}$ = 34 Hz), -321 (N_α, $\Delta\nu_{1/2}$ = 170 Hz). IR (ATR, 25 °C, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2095 (s), 2082 (s), 1326 (m), 1243 (s), 1162 (w), 659 (s), 583 (m), 440 (m). Raman (100 mW, 25 °C, 8000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2122, 2095, 2078, 1329, 1262, 1246, 659, 386, 370, 264, 244, 209, 148, 139, 112.

4.4.9. Synthese von Bi(N₃)₃ 16

0.10 g (0.38 mmol) BiF₃ wurden in der Handschuhbox in ein FEP-Reaktionsröhrchen eingewogen und anschließend im Argon-Gegenstrom an die Edelstahl-FEP-Vakuumparatur montiert. Durch Umkondensation wurden 3 mL (CH₃)₃SiN₃ in das auf -196 °C gekühlte FEP-Reaktionsröhrchen hinzugefügt und im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt. Die Suspension wurde 7 d im Ultraschallbad gerührt. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter vermindertem Druck entfernt. **16** wurde als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.13 g (0.38 mmol, quantitativ). Smp.: Explosion bei 254 °C. ¹⁴N{¹H}-NMR (22 MHz, CH₂Cl₂, 25 °C): δ [ppm] = -135 (N_β, $\Delta\nu_{1/2}$ = 20 Hz), -170 (N_γ, $\Delta\nu_{1/2}$ = 32 Hz), -324 (N_α, $\Delta\nu_{1/2}$ = 140 Hz). IR (ATR, 25 °C, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2069 (s), 2051 (s), 1332 (w), 1316 (m), 1257 (s), 1250 (s), 1175 (w), 1162 (w), 657 (m), 649 (m), 589 (m). Raman (100 mW, 25 °C, 8000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2103, 2070, 2054, 1333, 1320, 1271, 1254, 652, 591, 342, 309, 251, 230, 203, 178, 167, 132, 116.

4.4.10. Synthese von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17**

Durch Umkondensation wurden 3 mL CH_2Cl_2 und 2 mL Pyridin in das auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte sowie 0.10 g (0.30 mmol) $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ beinhaltende FEP-Reaktionsröhrchen hinzugefügt und im Verlauf von 6 h auf RT erwärmt. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter vermindertem Druck entfernt. **17** wurde als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.15 g (0.30 mmol, quantitativ). Smp.: Explosion bei $250\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 7.29 (m, 4 H, *m*- NC_5H_5), 7.68 (m, 2 H, *p*- NC_5H_5), 8.62 (d, 4 H, *o*- NC_5H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 123.7 (CH, *m*- NC_5H_5), 135.9 (CH, *p*- NC_5H_5), 149.9 (CH, *o*- NC_5H_5). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22 MHz, CH_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = -66 (N_{py} , $\Delta\nu_{1/2} = 120$ Hz), -135 (N_β , $\Delta\nu_{1/2} = 25$ Hz), -172 (N_γ , $\Delta\nu_{1/2} = 480$ Hz), -325 (N_α , $\Delta\nu_{1/2} = 580$ Hz). IR (ATR, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3311 (w), 2954 (w), 2922 (w), 2853 (w), 2100 (m), 2040 (s), 2022 (s), 1721 (w), 1625 (w), 1595 (m), 1485 (w), 1439 (m), 1316 (s), 1267 (s), 1254 (s), 1214 (m), 1145 (w), 1063 (m), 1033 (w), 1002 (m), 746 (m), 698 (s), 642 (m), 618 (m), 593 (w), 521 (w), 417 (w). Raman (100 mW, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 8000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3188, 3144, 3066, 2996, 2963, 2918, 2095, 2044, 2030, 1596, 1572, 1486, 1444, 1327, 1274, 1215, 1150, 1064, 1035, 1003, 650, 620, 602, 417, 336, 309, 253, 223, 197, 165, 103.

4.4.11. Synthese von $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ **18**

0.14 g (0.56 mmol) $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ wurden in der Handschuhbox in ein FEP-Reaktionsröhrchen eingewogen und in 3 mL CH_2Cl_2 suspendiert. 0.65 g (1.12 mmol) PNPN_3 wurden bei RT hinzugegeben, 2 h gerührt und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. **18** wurde als cremefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.77 g (0.55 mmol, 98 %). Smp.: $140\text{ }^\circ\text{C}$. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_{17}\text{P}_4\text{Sb}$ ($M = 1409.03\text{ g mol}^{-1}$): H 4.29, C 61.37, N 16.90; gefunden: H 4.68, C 61.49, N 16.11. ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 7.43 – 7.50 (m, 48 H, *o*- und *m*- C_6H_5), 7.65 – 7.69 (m, 12 H, *p*- C_6H_5). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 126.9 (dd, $^3J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 108.1$ Hz, C, *ipso*- C_6H_5), 129.6 (m, CH, *o*- C_6H_5), 132.1 (m, CH, *m*- C_6H_5), 133.9 (s, CH, *p*- C_6H_5). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = -137 (N_β , $\Delta\nu_{1/2} = 57$ Hz), -250 (N_α und N_γ , $\Delta\nu_{1/2} = 420$ Hz). $^{13}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ [ppm] = 21.1. IR (ATR, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3321 (w), 3057 (w), 2093 (m), 2072 (m), 2049 (m), 2020 (s), 1587 (w), 1482 (w), 1435 (m), 1310 (s), 1297 (s), 1239 (s), 1181 (s), 1111 (s), 1026 (w), 996 (m), 983 (m), 861 (w), 796 (w), 746 (m), 720 (s), 688 (s), 525 (s), 494 (s), 391 (m). Raman (100 mW, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 8000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3174, 3145, 3061, 3010, 2993, 2959, 2907, 2097, 2076, 2053, 2035, 1589, 1575, 1439, 1333, 1323, 1273, 1184, 1164, 1111, 1028, 1000, 727, 664, 617, 414, 311, 267, 237, 198.

4.4.12. Synthese von PNP[Sb(N₃)₆] 19

0.22 g (1.02 mmol) SbF₅ wurden in der Handschuhbox in ein FEP-Reaktionsröhrchen eingewogen und anschließend im Argon-Gegenstrom an die Edelstahl-FEP-Vakuumparatur montiert. Durch Umkondensation wurden 2 mL (CH₃)₃SiN₃ in das auf –196 °C gekühlte FEP-Reaktionsröhrchen hinzugefügt und im Verlauf von 6 h auf –25 °C erwärmt. Während dieser Aufwärmphase wurde das FEP-Reaktionsröhrchen gelegentlich und sehr vorsichtig gerührt. 0.58 g (1.00 mmol) PNPN₃ gelöst in 2 mL CH₂Cl₂ wurden bei –25 °C hinzugegeben. 1 h bei dieser Temperatur wurde der Reaktionsansatz sehr vorsichtig gerührt, dann im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt und filtriert. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter vermindertem Druck entfernt. **19** wurde als cremefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.88 g (0.97 mmol, 97 %). Smp.: 177 °C. Elementaranalyse (%) berechnet für C₃₆H₃₀N₁₉P₂Sb (M = 912.46 g mol⁻¹): H 3.31, C 47.39, N 29.17; gefunden: H 3.35, C 47.92, N 28.49. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 7.42 – 7.49 (m, 48 H, *o*- und *m*-C₆H₅), 7.65 – 7.69 (m, 12 H, *p*-C₆H₅). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 127.0 (dd, ³J_{P,C} = 1.8 Hz, ¹J_{P,C} = 108.0 Hz, C, *ipso*-C₆H₅), 129.5 (m, CH, *o*-C₆H₅), 132.1 (m, CH, *m*-C₆H₅), 133.9 (s, CH, *p*-C₆H₅). ¹⁴N{¹H}-NMR (22 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = –140 (N_β, Δν_{1/2} = 47 Hz), –184 (N_γ, Δν_{1/2} = 83 Hz), –283 (N_α, Δν_{1/2} = 690 Hz). ¹³P{¹H}-NMR (121 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 21.1. IR (ATR, 25 °C, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2085 (s), 1588 (w), 1481 (w), 1436 (w), 1399 (s), 1334 (m), 1308 (w), 1262 (s), 1180 (m), 1160 (w), 1115 (s), 746 (m), 996 (w), 752 (w), 723 (s), 689 (s), 663 (m), 581 (w), 530 (s), 492 (s), 447 (w), 417 (s). Raman (100 mW, 25 °C, 8000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3176, 3150, 3065, 2957, 2903, 2115, 2085, 1589, 1576, 1438, 1336, 1274, 1262, 1182, 1160, 1114, 1028, 1000, 928, 847, 724, 658, 618, 411, 381, 266, 231, 182, 155.

4.4.13. Synthese von As(N₃)₅(dmap) 20

Durch Umkondensation wurden 2 mL (CH₃)₃SiN₃ in das auf –196 °C gekühlte und 0.17 g (1.00 mmol) AsF₅ enthaltende FEP-Reaktionsröhrchen hinzugefügt und im Verlauf von 6 h auf –60 °C erwärmt. Während dieser Aufwärmphase wurde das FEP-Reaktionsröhrchen gelegentlich und sehr vorsichtig gerührt. 0.12 g (0.98 mmol) DMAP wurden bei –60 °C hinzugegeben, der Reaktionsansatz 2 h bei dieser Temperatur sehr vorsichtig gerührt, dann im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt und filtriert. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter vermindertem Druck entfernt. **20** wurde als gelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.39 g (0.95 mmol, 97 %). Smp.: 115 °C unter Gasentwicklung. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 3.23 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 6.60 (AA'XX', 2 H, *m*-NC₅H₄), 8.47 (AA'XX', 2 H, *o*-NC₅H₄). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 40.0 (CH₃, N(CH₃)₂), 105.3 (CH, *m*-NC₅H₄), 143.4 (CH, *o*-NC₅H₄), 156.1 (C,

p-NC₅H₄). ¹⁴N{¹H}-NMR (22 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = -140 (N_β, Δ*v*_{1/2} = 96 Hz), -161 (N_γ, Δ*v*_{1/2} = 250 Hz), -261 (N_α, Δ*v*_{1/2} = 980 Hz). IR (ATR, 25 °C, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3313 (w), 3134 (w), 3107 (w), 2502 (w), 2107 (s), 2098 (s), 2070 (s), 1624 (s), 1559 (s), 1521 (m), 1486 (w), 1438 (m), 1402 (m), 1344 (m), 1315 (w), 1254 (s), 1246 (s), 1225 (s), 1052 (s), 1016 (s), 944 (m), 813 (s), 681 (s), 670 (s), 571 (m), 560 (m), 518 (m), 426 (s). Raman (80 mW, 25 °C, 4000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3105, 2938, 2869, 2822, 2111, 2094, 2081, 2069, 1631, 1564, 1315, 1269, 1259, 1247, 1052, 946, 817, 765, 717, 668, 431, 415, 303, 266, 224, 186.

4.4.14. Synthese von Sb(N₃)₅(dmap) **21**

Durch Umkondensation wurden 2 mL (CH₃)₃SiN₃ in das auf -196 °C gekühlte und 0.22 g (1.02 mmol) SbF₅ enthaltende FEP-Reaktionsröhrchen hinzugefügt und im Verlauf von 6 h auf -60 °C erwärmt. Während dieser Aufwärmphase wurde das FEP-Reaktionsröhrchen gelegentlich und sehr vorsichtig gerührt. 0.12 g (0.98 mmol) DMAP wurden bei -60 °C hinzugegeben, der Reaktionsansatz 2 h bei dieser Temperatur sehr vorsichtig gerührt, dann im Verlauf von 12 h auf RT erwärmt und filtriert. Alle flüchtigen Substanzen wurden unter vermindertem Druck entfernt. **21** wurde als grauer Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.44 g (0.97 mmol, 98 %). Smp.: 104 °C unter Gasentwicklung. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 3.24 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 6.68 (AA'XX', 2 H, *m*-NC₅H₄), 8.32 (AA'XX', 2 H, *o*-NC₅H₄). ¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = 39.9 (CH₃, N(CH₃)₂), 106.6 (CH, *m*-NC₅H₄), 143.9 (CH, *o*-NC₅H₄), 156.4 (C, *p*-NC₅H₄). ¹⁴N{¹H}-NMR (22 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ [ppm] = -141 (N_β, Δ*v*_{1/2} = 56 Hz), -183 (N_γ, Δ*v*_{1/2} = 140 Hz), -285 (N_α, Δ*v*_{1/2} = 930 Hz). IR (ATR, 25 °C, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3319 (w), 2931 (w), 2490 (w), 2115 (m), 2077 (s), 1647 (m), 1614 (s), 1558 (s), 1440 (m), 1400 (m), 1327 (m), 1252 (s), 1227 (s), 1213 (s), 1054 (m), 1000 (m), 943 (m), 810 (m), 660 (m), 578 (w), 557 (vw), 514 (w), 416 (s). Raman (80 mW, 25 °C, 4000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3099, 3027, 2935, 2868, 2822, 2120, 2097, 2086, 1628, 1560, 1421, 1312, 1276, 1262, 1253, 1228, 1055, 945, 764, 651, 417, 404, 239, 174, 100.

4.4.15. Synthese von ClN₃ **22**

0.14 g (2.15 mmol) NaN₃ und eine Spatelspitze Borsäure wurden in der Handschuhbox in ein FEP-Reaktionsröhrchen eingewogen und anschließend im Argon-Gegenstrom an die Edelstahl-FEP-Vakuumanlage montiert. 0.59 g (2.15 mmol) NaClO-Lösung (13 % aktives Chlor) wurden bei -196 °C hinzugefügt. Das FEP-Reaktionsröhrchen wurde langsam auf RT erwärmt, 1 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend langsam auf -5 °C gekühlt. Das ClN₃ wurde in ein zweites, auf -196 °C vorgekühltes FEP-Reaktionsröhrchen kondensiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt um

reines ClN_3 zu erhalten. $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22 MHz, reines ClN_3 , 25 °C): δ [ppm] = -113 (N_γ , $\Delta\nu_{1/2}$ = 36 Hz), -123 (N_β , $\Delta\nu_{1/2}$ = 28 Hz), -274 (N_α , $\Delta\nu_{1/2}$ = 145 Hz). Raman (40 mW, 25 °C, 8000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2062, 1134, 718, 542, 221.

4.4.16. Synthese von BrN_3 23

0.14 g (2.15 mmol) NaN_3 wurden in der Handschuhbox in ein FEP-Reaktionsröhrchen eingewogen und anschließend im Argon-Gegenstrom an die Edelstahl-FEP-Vakuumparatur montiert. Durch Umkondensation wurden 80 μL (1.55 mmol) Br_2 in das auf -196 °C gekühlte FEP-Reaktionsröhrchen hinzugefügt. Das FEP-Reaktionsröhrchen wurde langsam auf RT erwärmt, 1 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend langsam auf -15 °C gekühlt. Das BrN_3 wurde in ein zweites, auf -80 °C vorgekühltes FEP-Reaktionsröhrchen kondensiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt um reines BrN_3 zu erhalten. $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22 MHz, reines BrN_3 , 25 °C): δ [ppm] = -125 (N_β , $\Delta\nu_{1/2}$ = 20 Hz), -128 (N_γ , $\Delta\nu_{1/2}$ = 45 Hz), -293 (N_α , $\Delta\nu_{1/2}$ = 330 Hz). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ [ppm] = -125 (N_β , $\Delta\nu_{1/2}$ = 16 Hz), -128 (N_γ , $\Delta\nu_{1/2}$ = 32 Hz), -295 (N_α , $\Delta\nu_{1/2}$ = 170 Hz). Raman (40 mW, 25 °C, 8000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2058, 1150, 683, 451, 311, 196.

4.4.17. Synthese von IN_3 24

0.25 g (0.98 mmol) I_2 wurden in der Handschuhbox in ein FEP-Reaktionsröhrchen eingewogen, in 3 mL CH_2Cl_2 gelöst und anschließend im Argon-Gegenstrom an die Edelstahl-FEP-Vakuumparatur montiert. 0.40 g (2.67 mmol) trockenes AgN_3 wurden bei -5 °C hinzugefügt und der Reaktionsansatz für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei -5 °C entfernt. **24** wurde als gelber Feststoff erhalten. Raman (50 mW, -80 °C, 400 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2072, 1220, 672, 538, 412, 254, 217, 200, 180.

4.4.18. Synthese von $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ 25

Zu einer Suspension von 0.30 g (1.30 mmol) GeCl_2 (dioxan) in 12 mL CH_2Cl_2 wurden 0.50 g (1.29 mmol) :IPr bei RT unter kontinuierlichem Rühren hinzugefügt. Die entstandene Lösung wurde 12 h gerührt, filtriert und anschließend mit 1.00 g (15.38 mmol) NaN_3 versetzt. Die resultierende Suspension wurde 7 d gerührt, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. **25** wurde als cremefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.54 g (0.99 mmol, 77 %). Smp.: 205 °C unter Gasentwicklung und Zersetzung. Elementaranalyse (%) berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Ge}$ ($M = 545.23 \text{ g mol}^{-1}$): H 6.65, C 59.47, N 20.55; gefunden: H 6.72, C 59.23, N 20.41. ^1H -NMR (300 MHz, THF-d_8 , 25 °C): δ [ppm] = 1.19 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} =$

4. Experimenteller Teil

6.9 Hz, 12 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.49 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 4 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.53 (s, 2 H, NCH), 7.40 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 4 H, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 7.59 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2 H, $p\text{-C}_6\text{H}_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ [ppm] = 23.8 (CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.9 (CH, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 125.3 (CH, $m\text{-C}_6\text{H}_3$), 127.1 (CH, $p\text{-C}_6\text{H}_3$), 131.6 (C, $o\text{-C}_6\text{H}_3$), 132.5 (CH, NCH), 141.7 (C, GeC), 146.2 (C, *ipso*- C_6H_3). $^{14}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR (22 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ [ppm] = -137 (N_β , $\Delta\nu_{1/2} = 30$ Hz), -213 (N_γ , $\Delta\nu_{1/2} = 118$ Hz), -295 (N_α , $\Delta\nu_{1/2} = 298$ Hz). IR (ATR, 25 °C, 32 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3152 (w), 3124 (w), 3073 (w), 2962 (m), 2928 (w), 2870 (w), 2075 (s), 1591 (w), 1548 (w), 1534 (w), 1507 (w), 1456 (m), 1413 (w), 1386 (w), 1365 (w), 1325 (m), 1260 (s), 1209 (w), 1183 (w), 1094 (s), 1060 (s), 1017 (s), 935 (w), 865 (w), 800 (s), 754 (s), 700 (w), 681 (w), 660 (w), 583 (w), 545 (w), 455 (w), 397 (s), 382 (s). Raman (100 mW, 25 °C, 8000 Scans): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3152, 3125, 3072, 3036, 2967, 2909, 2868, 2762, 2717, 2091, 2076, 1590, 1548, 1466, 1444, 1372, 1331, 1307, 1237, 1183, 1167, 1106, 1044, 972, 959, 886, 809, 768, 731, 613, 523, 455, 401, 314, 268, 206, 145.

5. Literaturverzeichnis

- [1] W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 1053–1082.
- [2] P. Portius, M. Davis, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1011–1025.
- [3] J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 1027–1068.
- [4] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [5] P. Griess, *Ann. Chem. Pharm.* **1862**, 121, 257–280.
- [6] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3023–3033.
- [7] J. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 993–996.
- [8] D. M. Kanjia, J. Mason, I. A. Stenhouse, R. E. Banks, N. D. Venayak, *Perkin Trans. 2* **1981**, 975–979.
- [9] E. H. Eyster, *J. Chem. Phys.* **1940**, 8, 135–142.
- [10] D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1258–1263.
- [11] G. C. Pimentel, S. W. Charles, K. Rosengren, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 3029–3033.
- [12] C. B. Moore, K. Rosengren, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 4108–4115.
- [13] J. Bendtsen, *J. Raman Spectrosc.* **1977**, 6, 306–313.
- [14] J. H. D. Eland, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1970**, 268, 87–96.
- [15] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, J. D. Murdoch, *Faraday Trans. 2* **1972**, 68, 86–100.
- [16] T. H. Lee, R. J. Colton, M. G. White, J. W. Rabalais, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4845–4851.
- [17] E. Amble, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1422–1422.
- [18] B. P. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 82, 220–223.
- [19] V. Schomaker, R. Spurr, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1184–1187.
- [20] 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.
- [21] M. Linhard, M. Weigel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, 271, 131–137.
- [22] P. Senise, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4196–4199.
- [23] F. Kröhnke, B. Sander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 334, 66–71.
- [24] E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch. B* **1954**, 9, 495–503.
- [25] a) W. Beck, K. Feldl, E. Schuierer, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 458–458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, 4, 439–440. b) W. Beck, E. Schuierer, K. Feldl, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 267–267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 249–249. c) W. Beck, E. Schuierer, P. Pöllmann, W. P. Fehlhammer, *Z. Naturforsch. B* **1966**, 21, 811–816. d) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2335–2361. e) W. Beck, M. Bauder, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, H. Schächl, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1968**, 4, 143–146. f) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, H. Schächl, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1976–1987.
- [26] a) R. F. Ziolo, Z. Dori, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6560–6561. b) K. Bowman, Z. Dori, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 395–397. c) R. F. Ziolo, A. P. Gaughan, Z. Dori, C. G. Pierpont, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 738–739. d) Z. Dori, R. F. Ziolo, A. P. Gaughan, C. G. Pierpont, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1289–1296. e) R. F. Ziolo, J. A. Thich, Z. Dori, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 626–631. f) Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 247–254.
- [27] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 253–259; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 240–246.

- [28] a) U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 350, 113–119. b) H. Müller, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 10, 1–2.
- [29] J. S. Thayer, D. P. Strommen, *J. Organomet. Chem.* **1966**, 5, 383–387.
- [30] W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1334–1340.
- [31] W. Fraenk, H. Nöth, T. M. Klapötke, M. Suter, *Z. Naturforsch. B* **2002**, 57, 621–624.
- [32] U. Müller, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 1671–1679.
- [33] R. A. Fischer, A. Miehr, H. Sussek, H. Pritzkow, E. Herdtweck, J. Müller, O. Ambacher, T. Metzger, *Chem. Commun.* **1996**, 2685–2686.
- [34] H. Sussek, F. Stowasser, H. Pritzkow, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 455–461.
- [35] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12396–12397.
- [36] P. Portius, P. W. Fowler, H. Adams, T. Z. Todorova, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 12004–12009.
- [37] A. Devi, H. Sussek, H. Pritzkow, M. Winter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2127–2134.
- [38] A. C. Frank, F. Stowasser, H. Sussek, H. Pritzkow, C. R. Miskys, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3512–3513.
- [39] a) R. A. Fischer, A. Miehr, E. Herdtweck, M. R. Mattner, O. Ambacher, T. Metzger, E. Born, S. Weinkauff, C. R. Pulham, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1353–1358. b) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 1453–1454.
- [40] 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.
- [41] R. Haiges, A. Vij, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Gerken, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 508–517.
- [42] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197–2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2108–2109.
- [43] K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 170–179.
- [44] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, R. Haiges, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8840–8845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8686–8690.
- [45] R. A. Fischer, H. Sussek, A. Miehr, H. Pritzkow, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 73–82.
- [46] D. Fenske, H.-D. Dörner, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1301–1303.
- [47] R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6844–6848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6676–6680.
- [48] J. P. Johnson, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1687–1692.
- [49] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6024–6026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5843–5846.
- [50] R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6027–6031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5847–5851.
- [51] P. Buzek, T. M. Klapötke, P. von Ragué Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 289–290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 275–277.

- [52] H. Dörner, K. Dehnicke, W. Massa, R. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 437–441.
- [53] U. Müller, R. Döbgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 7–13.
- [54] a) U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 159–166. b) F. A. Mauer, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 3770–3776. c) C. S. Choi, E. Prince, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4510–4516.
- [55] O. Reckeweg, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 1097–1104.
- [56] L. V. Azaroff, *Z. Kristallogr.* **1956**, *107*, 362–369.
- [57] G. L. Glen, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3892–3894.
- [58] C. S. Choi, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 1397–1399.
- [59] C. S. Choi, H. P. Boutin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 982–987.
- [60] C. S. Choi, E. Prince, W. L. Garrett, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3536–3537.
- [61] B. Shaabani, B. Mirtamizdoust, M. Shadman, H.-K. Fun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2642–2647.
- [62] C. Kazak, N. B. Arslan, S. Karabulut, A. D. Azaz, H. Namli, R. Kurtaran, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 2966–2973.
- [63] L.-H. Zhu, M.-H. Zeng, X.-C. Shen, S. W. Ng, *Main Group Met. Chem.* **2008**, *31*, 103–104.
- [64] K. Polborn, E. Leidl, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1206–1208.
- [65] B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1792–1796.
- [66] C. Knapp, J. Passmore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4938–4941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4834–4836.
- [67] J. F. Berry, *Science* **2006**, *312*, 1937–1941.
- [68] a) P. Candau, C. Manzano, M. Losanda, *Nature* **1976**, *262*, 715–717. b) B. A. Averill, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2951–2964.
- [69] a) V. Lakhotia, D. A. Neumayer, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. G. Ekerdt, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 546–552. b) D. A. Neumayer, A. H. Cowley, A. Decken, R. A. Jones, V. Lakhotia, J. G. Ekerdt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5893–5894.
- [70] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, Y.-M. Sun, B. Fitts, S. Whaley, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3108–3112.
- [71] A. C. Frank, F. Stowasser, O. Stark, H.-T. Kwak, H. Sussek, A. Rupp, H. Pritzkow, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1998**, *8*, 135–146.
- [72] H.-L. Zhu, F.-D. Han, J.-Q. Bi, Y.-J. Bai, Y.-X. Qi, L.-L. Pang, C.-G. Wang, S.-J. Li, C.-W. Lu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 535–538.
- [73] R. Haiges, J. A. Boatz, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2927–2932; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2869–2874.
- [74] P. Portius, A. C. Filippou, G. Schnakenburg, M. Davis, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8185–8189; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8013–8016.
- [75] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3066.
- [76] F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183–352.
- [77] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141.
- [78] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403–481.
- [79] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219–300.
- [80] A. Xia, H. M. El-Kaderi, M. J. Heeg, C. H. Winter, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 224–232.

- [81] M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, *Organometallics* **1997**, *16*, 5183–5194.
- [82] P. C. Junk, M. L. Cole, *Chem. Commun.* **2007**, 1579–1590.
- [83] A. Stasch, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 829–834.
- [84] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- [85] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 144–149.
- [86] a) Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1423–1424. b) Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2448–2451.
- [87] C. Villiers, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4624–4632.
- [88] J. A. R. Schmidt, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2002**, 2890–2899.
- [89] B. Lyhs, S. Schulz, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2247–2253.
- [90] a) C. Ergezinger, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1119–1124. b) L. A. Lesikar, A. F. Richards, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4250–4256. c) M. Brym, C. M. Forsyth, C. Jones, P. C. Junk, R. P. Rose, A. Stasch, D. R. Turner, *Dalton Trans.* **2007**, 3282–3288. d) L. W. Pineda, V. Jancik, S. Nembenna, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2205–2209.
- [91] S. P. Green, C. Jones, G. Jin, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8–10.
- [92] J.-M. Lalancette, G. Rollin, P. Dumas, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3058–3062.
- [93] J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857–7870.
- [94] a) S. Shimada, O. Yamazaki, T. Tanaka, Y. Suzuki, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3012–3023. b) A. P. Soran, C. Silvestru, H. J. Breunig, G. Balázs, J. C. Green, *Organometallics* **2007**, *26*, 1196–1203.
- [95] S. R. Foley, G. P. Yap, D. S. Richeson, *Polyhedron* **2002**, *21*, 619–627.
- [96] S. Radak, Y. Ni, G. Xu, K. L. Shaffer, T. Ren, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *321*, 200–204.
- [97] L. Horner, P. Beck, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2088–2094.
- [98] L. Horner, H. Güsten, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *652*, 99–107.
- [99] M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, M. Kloth, A. Stasch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4482–4491.
- [100] J. Baldamus, C. Berghof, M. L. Cole, D. J. Evans, E. Hey-Hawkins, P. C. Junk, *Dalton Trans.* **2002**, 4185–4192.
- [101] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4914–4920.
- [102] B. R. Jagirdar, E. F. Murphy, H. W. Roesky, *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1999**.
- [103] L. Dostál, R. Jambor, A. Růžička, R. Jirásko, I. Císařová, J. Holeček, *J. Fluorine Chem.* **2008**, *129*, 167–172.
- [104] P. L. Shutov, S. S. Karlov, K. Harms, D. A. Tyurin, J. Sundermeyer, J. Lorberth, G. S. Zaitseva, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2498–2503.
- [105] S. Chitsaz, K. Dehnicke, G. Frenzen, A. Pilz, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 2016–2022.
- [106] G. Alonzo, N. Bertatzi, G. Bombieri, G. Bruno, *Dalton Trans.* **1987**, 2337–2340.
- [107] S.-D. Bai, J.-P. Guo, D.-S. Liu, *Dalton Trans.* **2006**, 2244–2250.
- [108] S. Yao, H.-S. Chan, C.-K. Lam, H. K. Lee, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9936–9946.
- [109] C. Jones, P. C. Junk, J. A. Platts, A. Stasch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2206–2207.

- [110] G. Jin, C. Jones, P. C. Junk, K.-A. Lippert, R. P. Rose, A. Stasch, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 64–75.
- [111] M. Sinenkov, E. Kirillov, T. Roisnel, G. Fukin, A. Trifonov, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2011**, *30*, 5509–5523.
- [112] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack, G. Jansen, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4350–4355.
- [113] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 822–832.
- [114] C. Hering, M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8212–8224.
- [115] A. Schulz, A. Villinger, *Organometallics* **2011**, *30*, 284–289.
- [116] W. K. Seok, T. M. Klapötke, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 781–788.
- [117] T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 443–451.
- [118] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [119] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [120] J. Müller, U. Müller, J. Loss, J. Lorberth, W. Donath, W. Massa, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1320–1326.
- [121] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [122] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1929**, *123*, 714–733.
- [123] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [124] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390.
- [125] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [126] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [127] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183–9190.
- [128] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [129] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [130] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762.
- [131] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [132] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [133] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [134] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [135] T. M. Klapötke, A. Schulz, *Main Group Met. Chem.* **1997**, *20*, 325–338.
- [136] a) M. N. Glukhovtsev, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7124–7133. b) T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2694–2696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2536–2538. c) H. H. Michels, J. A. Montgomery, K. O. Christe, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 187–194. d) H.-S. Wu, X.-H. Xu, H. Jiao, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 299–302.
- [137] H. Hartl, J. Schöner, J. Jander, H. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *413*, 61–71.
- [138] a) K. Dillon, A. Platt, T. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 511–513. b) K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *Dalton Trans.* **1980**, 1036–1041. c) W. Buder, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *415*, 263–267. d) Z. Xiaoqing, W. Weigang, L. Fengyi, G. Maofa, S. Zheng, W. Dianxun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 416–421. e) R. H. Kratzer, K. L. Paciorek, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1767–1771.
- [139] P. Volgnandt, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 189–192.
- [140] A. Villinger, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8190–8194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8017–8020.

- [141] R. Haiges, M. Rahm, D. A. Dixon, E. B. Garner, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1127–1141.
- [142] K. Rosenstengel, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6110–6126.
- [143] a) H. von Wartenberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, *244*, 337–347. b) L. Kolditz, W. Rehak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *342*, 32–40. c) A. I. Popov, A. V. Scharabarin, V. F. Sukhoverkhov, N. A. Tchumaevsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *576*, 242–254.
- [144] S. Schulz, B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3401–3403.
- [145] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, G. Jansen, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5897–5902.
- [146] B. Lyhs, G. Jansen, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11394–11398.
- [147] M. Witanowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5683–5689.
- [148] W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *Dalton Trans.* **1972**, 245–247.
- [149] J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, 119–123.
- [150] A. Hassner, M. Stern, H. E. Gottlieb, F. Frolow, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2304–2306.
- [151] K. Banert, Y.-H. Joo, T. Rüffer, B. Walfort, H. Lang, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2880–2882.
- [152] D. W. Jones, A. Katrusiak, *Correlations, transformations, and interactions in organic crystal chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [153] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 81–84.
- [154] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [155] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2511–2517.
- [156] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [157] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [158] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [159] J. Drummond, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 1373–1373.
- [160] a) P. Gravereau, C. Mirambet, L. Fournes, J. Granec, L. Lozano, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 2294–2297. b) B. Kruss, M. L. Ziegler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *388*, 158–164. c) L. Z. Chen, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, m689–m689.
- [161] a) P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3718–3723. b) A. L. Beauchamp, M. J. Bennett, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6675–6680.
- [162] A. Schmuck, J. Buschmann, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1206–1207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1180–1182.
- [163] C. Brabant, J. Hubert, A. L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2952–2957.
- [164] G. R. Lewis, I. Dance, *Dalton Trans.* **2000**, 299–306.
- [165] C. Wölper, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **2009**.
- [166] A. Hantzsch, M. Schumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 522–527.
- [167] F. Raschig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 4194–4195.
- [168] D. A. Spencer, *J. Chem. Soc., Trans.* **1925**, *127*, 216–224.
- [169] J. F. Haller, *Dissertation*, Cornell Universität, **1942**.
- [170] a) K. Dehnicke, *Adv. Inorg. Chem.* **1983**, *26*, 169–200. b) K. Dehnicke, P. Ruschke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *444*, 54–60. c) K. Dehnicke, *J. Inorg.*

- Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 809–815. d) W. J. Frierson, J. Kronrad, A. W. Browne, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1696–1698. e) W. J. Frierson, A. W. Browne, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 1698–1700.
- [171] I. C. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *15*, 137–169.
- [172] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 527–534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 507–514.
- [173] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 559–568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 511–520.
- [174] M. Hargittai, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, M. Kolonits, I. Hargittai, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 773–774; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 759–761.
- [175] a) M. Otto, S. D. Lotz, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3647–3655. b) S. Shen, J. R. Durig, *J. Mol. Struct.* **2003**, *661-662*, 49–64. c) Y. Zeng, L. Meng, S. Zheng, D. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 128–134. d) M. H. Palmer, A. D. Nelson, *J. Mol. Struct.* **2006**, *825*, 93–100. e) M. H. Palmer, A. D. Nelson, *J. Mol. Struct.* **2007**, *828*, 91–101. f) W. Kosmus, E. Nachbaur, *Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 802–806.
- [176] A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4343–4346.
- [177] G. Schatte, H. Willner, M. Willert-Porada, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 118–123.
- [178] P. Geissler, T. M. Klapötke, H.-J. Kroth, *Spectrochim. Acta, Part A* **1995**, *51*, 1075–1078.
- [179] T. M. Klapötke, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2701–2704.
- [180] K. Gholivand, G. Schatte, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2137–2140.
- [181] D. Christen, H. G. Mack, G. Schatte, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 707–712.
- [182] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2461–2466.
- [183] a) T. C. Clark, M. A. A. Clyne, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, *65*, 2994–3004. b) D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 372–373.
- [184] T. M. Klapötke, A. Schulz, I. C. Tornieporth-Oetting, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2181–2185.
- [185] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 612–613; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 553–554.
- [186] U. Engelhardt, M. Feuerhahn, R. Minkwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *440*, 210–216.
- [187] T. M. Klapötke, M.-J. Crawford, *Internet J. Vib. Spectro.* **2000**, *3*, 1–8.
- [188] P. Rademacher, A. J. Bittner, G. Schatte, H. Willner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 555–557.
- [189] C. Huijuan, B. Huimin, Z. Yanli, M. Lingpeng, Z. Shijun, C. Foo-tim, W. Dianxun, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 300–303.
- [190] D. Frost, C. Macdonald, C. McDowell, P. Westwood, *Chem. Phys.* **1980**, *47*, 111–124.
- [191] R. L. Cook, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2525–2528.
- [192] H.-O. Munz, H.-K. Bodenseh, M. Ferner, *J. Mol. Struct.* **2004**, *695-696*, 189–202.
- [193] M. Hargittai, J. Molnar, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, M. Kolonits, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10095–10097.

- [194] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, G. Jansen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13031–13035; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12859–12863.
- [195] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, G. Jansen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2008–2013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1970–1974.
- [196] 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.
- [197] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [198] 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.
- [199] G. Jansen, B. Heß, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 6016–6017.
- [200] B. P. Prascher, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, A. K. Wilson, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *128*, 69–82.
- [201] K.-P. Huber, G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, van Nostrand Reinhold Comp., New York, **1979**.
- [202] J. Donohue, S. H. Goodman, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 568–569.
- [203] R. J. Wheatley, S. L. Price, *Mol. Phys.* **1990**, *71*, 1381–1404.
- [204] G. Jansen, A. Heßelmann, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11156–11157.
- [205] A. Heßelmann, G. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5010–5014.
- [206] A. J. Misquitta, R. Podeszwa, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 214103.
- [207] A. Heßelmann, G. Jansen, M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014103.
- [208] A. Heßelmann, G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 319–325.
- [209] A. Heßelmann, G. Jansen, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 464–470.
- [210] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 243–252.
- [211] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [212] A. D. Buckingham, J. E. Del Bene, S. A. C. McDowell, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 1–10.
- [213] K. Banert, Y.-H. Joo, T. Rüffer, B. Walfort, H. Lang, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1187–1190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1168–1171.
- [214] a) E. Wiberg, H. Michaud, *Z. Naturforsch. B* **1954**, *9*, 500–500. b) R. Herges, F. Starck, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12752–12757. c) G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Glatthaar, *Organometallics* **2000**, *19*, 4775–4783.
- [215] a) J. E. Drake, R. T. Hemmings, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 302–311. b) F. A. Miller, *Appl. Spectrosc.* **1975**, *29*, 461–469. c) J. O. Jensen, *Spectrochim. Acta, Part A* **2003**, *59*, 2805–2814.
- [216] Y. Hanifehpour, B. Mirtamizdoust, S. W. Joo, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2012**, *22*, 916–922.
- [217] S. Chattopadhyay, K. Bhar, S. Khan, P. Mitra, R. J. Butcher, B. K. Ghosh, *J. Mol. Struct.* **2010**, *966*, 102–106.
- [218] a) L. Andrews, M. Zhou, G. V. Chertihin, W. D. Bare, Y. Hannachi, *Low Temp. Phys.* **2000**, *26*, 736–743. b) M. Zhou, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1648–1655. c) L. Andrews, M. Zhou, G. V. Chertihin, W. D. Bare, Y. Hannachi, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1656–1661. d) J. Müller, S. Bendix, *Chem. Commun.* **2001**, 911–912.
- [219] J. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *235*, 105–119.
- [220] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201–5213. b) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923. c) Y. Wang, G. H.

- Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337. d) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2011**, *41*, 337–345.
- [221] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420–1422.
- [222] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071. b) C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855–9857.
- [223] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881–9884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701–9704.
- [224] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, I. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971. b) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432–435.
- [225] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5793–5796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5683–5686.
- [226] K. C. Thimer, S. M. I. Al-Rafia, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2009**, 7119–7121.
- [227] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49–54.
- [228] B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, R. Haack, G. Jansen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7236–7241.
- [229] A. E. Ayers, D. S. Marynick, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4147–4151.
- [230] A. E. Ayers, T. M. Klapötke, H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1000–1005.
- [231] a) H. V. R. Dias, A. E. Ayers, *Polyhedron* **2002**, *21*, 611–618. b) V. N. Khrustalev, I. A. Portnyagin, N. N. Zemlyansky, I. V. Borisova, Y. A. Ustynyuk, M. Y. Antipin, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1056–1062. c) A. Jana, H. W. Roesky, C. Schulzke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 132–138.
- [232] A. C. Filippou, P. Portius, G. Kociok-Köhn, V. Albrecht, *Dalton Trans.* **2000**, 1759–1768.
- [233] M. Veith, A. Rammo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 662–668.
- [234] A. C. Filippou, P. Portius, G. Kociok-Köhn, *Chem. Commun.* **1998**, 2327–2328.
- [235] a) M. J. Hampden-Smith, D. Lei, E. N. Duesler, *Dalton Trans.* **1990**, 2953–2957. b) M. Veith, E. Werle, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 641–651. c) J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 245–252. d) A. C. Filippou, R. Steck, G. Kociok-Köhn, *Dalton Trans.* **1999**, 2267–2268. e) I. Wharf, F. Bélanger-Gariépy, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2004**, *60*, m1362–m1364. f) G. Hihara, R. C. Hynes, A.-M. Lebuis, M. Rivière-Baudet, I. Wharf, M. Onyszchuk, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 276–285. g) P. S. Koroteev, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, G. G. Alexandrov, S. E. Nefedov, I. L. Ermenko, *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 1800–1801. h) H. Schäfer, W. Saak, M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 211–213. i) J. Ejfler, S. Szafert, H. Jiao, P. Sobota, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 803–805. j) R. Guillard, J.-M. Barbe, M. Boukhris, C. Lecomte, *Dalton Trans.* **1988**, 1921–1925.
- [236] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [237] M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104–111.
- [238] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [239] G.-C. Guo, Q.-M. Wang, T. C. Mak, *J. Chem. Crystallogr.* **1999**, *29*, 561–564.
- [240] A. Martinsen, J. Songstad, R. Larsson, M. Pouchard, P. Hagenmuller, A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* **1977**, *31*, 645–650.
- [241] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.

- [242] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.

6. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (10^{-10} m)
a, b, c	Gitterkonstanten
α, β, γ	Winkel in der Elementarzelle
ALDA	adiabatic local density approximation
äq	äquatorial
as	antisymmetrisch
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
aug-cc-pwCVTZ-DK	augmented correlation-consistent polarized weighted core-valence triple-zeta Douglas-Kroll
aug-cc-pVQZ	augmented correlation-consistent polarized valence quadruple-zeta
AWB	Afrikaner Weerstandsbeveging
ax	axial
Bdg.	Bindung
bipy	2,2'-Bipyridin
BP86	Becke-Perdew 86 Funktional
bzw.	beziehungsweise
B3LYP	Becke, 3 Parameter, Lee-Yang-Parr Funktional
c	Zenti (10^{-2})/ calculated
C	Coulomb/ Celsius
ca.	circa
CCSD(T)	coupled-cluster with single and double and perturbative triple excitations
CSD	Cambridge Structural Database
CVD	chemical vapour deposition

6. Abkürzungsverzeichnis

Cy	Cyclohexyl
d	Duplett/ Tag
<i>d</i>	Distanz
δ	chemische Verschiebung/ Deformationsschwingung
Δ	Differenz
Da	Dalton (1.660538921(73) 10^{-27} kg)
dapdh	2,6-Diacetylpyridindihydrazon
def2-QZVP	default2 quadruple-zeta valence with polarization function
def2-TZVP	default2 triple-zeta valence with polarization function
DF	density-fitting
DFT-D3	density functional theory including a third-generation dispersion correction
d. h.	das heißt
δ (HF)	Hartree-Fock-Abschätzung der Energiebeiträge dritter und höher Ordnung
Δ NN	$d_o(N_\alpha - N_\beta) - d_o(N_\beta - N_\gamma)$
$\Delta\nu_{1/2}$	Linienbreite auf halber Höhe
Dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -propylphenyl
dmap	4-Dimethylaminopyridin
dmp	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>e</i>	Elementarladung (1.602176565 10^{-19} C)
E	Element der Gruppe 14/15
<i>E</i>	Energie
η	Haptizität des Liganden

en	Ethylendiamin
Et	Ethyl
F	Strukturfaktor
Fa.	Firma
FEP	Perfluorethylenpropylen
FT	Fourier-Transformation
g	Gramm
γ	Deformationsschwingung aus der Ebene
GoF	Goodness of Fit; $\{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n-p)]\}^{1/2}$ mit n Daten und p Parameter
h	Stunde
HEDM	high-energy-density material
HSAB	hard and soft acids and bases
Hz	Hertz (s^{-1})
I	Reflexintensität
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
iP	in-Phase
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
:iPr	<i>N,N'</i> -Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
k	Kilo (10^3)
K	Kelvin
κ	Kappa-Notation für koordinierende Heteroatome des Liganden
k. A.	keine Angabe

6. Abkürzungsverzeichnis

L	Ligand
λ	Wellenlänge
Laser	light amplification by stimulated emission of radiation
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett/ medium/ Meter/ Milli (10^{-3})
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Metall/ Mega (10^6)/ molare Masse (g mol^{-1})
μ	Mikro (10^{-6})/ Verbrückungsmodus des Liganden
μ	Absorptionskoeffizient
Me	Methyl
(2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂) ₂ DAP	2,4-Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,5-diazapentadienyl
N	Anzahl von Parametern
ν	Valenzschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (cm^{-1})
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl (<i>n</i> = normal)
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NHC	N-heterozyklisches Carben
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>n</i> P	nicht-in-Phase
NPA	natural population analysis
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl (<i>n</i> = normal)
(<i>n</i> Pr) ₂ ATI	<i>N</i> -(<i>n</i> -Propyl)-2-(<i>n</i> -propylamino)troponiminat
o	observed
<i>o</i>	<i>ortho</i>

p	Pico (10^{-12})
<i>p</i>	<i>para</i> / Druck
pbap	<i>N</i> -((1-Pyridin-2-yl)benzyliden)- <i>N'</i> -[2-(4-{2-[(1-pyridin-2-yl)benzyliden]amino}ethyl)piperazin-1-yl)ethyl]amin
π -Bdg.	Doppelbindung, die nicht rotationssymmetrisch zur Kern-Kern-Verbindungsachse ist
PBE0AC	asymptotically corrected Perdew-Burke-Ernzerhof parameter free exchange-correlation potential
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
PNP	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium
ppm	parts per million (10^{-6})
py	Pyridin
pyr	Pyrazin
qui	Quinolein
R	organische Restgruppe
R_1	konventioneller R_1 -Wert (Zuverlässigkeitsfaktor); $\Sigma(F_o - F_c) (\Sigma F_o)^{-1}$
ρ	Dichte
RI	resolution-of-identity
r_{kov}	kovalenter Radius
RT	Raumtemperatur
r_{vdW}	van-der-Walls-Radius
s	strong/ Singulett/ Sekunde/ symmetrisch
σ	Standardabweichung
σ -Bdg.	Einfachbindung, die rotationssymmetrisch zur Kern-Kern-Verbindungsachse ist

6. Abkürzungsverzeichnis

Σ	Summe
SAPT	symmetry-adapted perturbation theory
sept	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
τ	Torionsschwingung
θ	Beugungswinkel
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl (<i>tert</i> = tertiär)
thf	Tetrahydrofuran
tmp	2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin
Tms	Trimethylsilyl
Tp'	hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat
v	very
w	weak
w	Gewicht eines Strukturfaktors; $[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ mit $P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3$ und a bzw. b sind Konstanten, die durch das Programm gewählt sind
W	Watt
wR_2	gewogener R_2 -Wert; $\{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$
X	Element der Gruppe 17
X	natürliche Zahl
Z	Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
z. B.	zum Beispiel
#	Symmetrieoperation
*	antibindend

7. Anhang

7.1. Kristallstrukturdaten

Alle Kristallstrukturen wurden bereits veröffentlicht und sind bei der Cambridge Structural Database (CSD) bzw. der Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) hinterlegt und können von dort bezogen werden.

Tab. 7.1: Ausgewählte kristallographische Daten von [tBuC(NiPr)₂]SbF₂ **5**.

Formel	C ₁₁ H ₂₃ F ₂ N ₂ Sb·CHCl ₃
Formelgewicht [Da]	462.43
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1.688
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	0.38 × 0.22 × 0.20
Farbe/Habitus	farblos/Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	8.8123(5), 10.3658(6), 10.9186(7)
α , β , γ [°]	102.624(2), 108.436(2), 95.151(2)
<i>V</i> [Å ³]	909.61(9)
<i>Z</i>	2
μ [mm ⁻¹]	1.968
2 θ _{max} [°]	56.8
Reflexe, total	14013
Reflexe, unabhängig	4488
<i>R</i> _{int}	0.0194
Parameter/Restraints	181/0
GoF	1.052
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0170
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0411
finale min/max $\Delta\rho$ [<i>e</i> Å ⁻³]	0.771/−0.575

Tab. 7.2: Ausgewählte kristallographische Daten von [tBuC(NDipp)₂]SbF₂ **6**.

Formel	C ₂₉ H ₄₃ F ₂ N ₂ Sb·CHCl ₃
Formelgewicht [Da]	698.77
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1.419
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	0.24 × 0.20 × 0.15
Farbe/Habitus	farblos/Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	8.0325(3), 11.0837(4), 18.7846(7)
α , β , γ [°]	82.002(2), 87.664(2), 80.905(2)
<i>V</i> [Å ³]	1635.00(10)
<i>Z</i>	2
μ [mm ⁻¹]	1.122
2 θ_{\max} [°]	52.4
Reflexe, total	24183
Reflexe, unabhängig	6462
<i>R</i> _{int}	0.0201
Parameter/Restraints	370/0
GoF	1.095
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0352
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0935
finale min/max $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.948/−1.038

Tab. 7.3: Ausgewählte kristallographische Daten von [tBuC(NDipp)₂]SbF- μ -F-Li[(NDipp)₂CtBu] 7.

Formel	C ₅₈ H ₈₆ F ₂ LiN ₄ Sb
Formelgewicht [Da]	1006.00
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1.186
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	0.28 × 0.23 × 0.18
Farbe/Habitus	farblos/Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	28.4769(12), 10.6263(5), 39.2972(17)
α , β , γ [°]	90, 108.674(2), 90
V [Å ³]	11265.5(9)
Z	8
μ [mm ⁻¹]	0.534
2 θ _{max} [°]	48.0
Reflexe, total	33192
Reflexe, unabhängig	8273
<i>R</i> _{int}	0.0439
Parameter/Restraints	604/0
GoF	1.130
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0535
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0997
finale min/max $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.491/−1.320

Tab. 7.4: Ausgewählte kristallographische Daten von $[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ **9**.

Formel	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_8\text{Sb}$
Formelgewicht [Da]	389.12
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	1.553
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	$0.34 \times 0.28 \times 0.07$
Farbe/Habitus	farblos/Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a, b, c [Å]	13.4446(4), 9.1258(2), 15.0871(4)
α, β, γ [°]	90, 115.987(1), 90
V [Å ³]	1663.92(8)
Z	4
μ [mm^{-1}]	1.663
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	54.2
Reflexe, total	15761
Reflexe, unabhängig	3660
R_{int}	0.0191
Parameter/Restraints	181/0
GoF	1.077
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	0.0156
wR_2 (alle Daten)	0.0394
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.873/−0.270

Tab. 7.5: Ausgewählte kristallographische Daten von [tBuC(NDipp)₂]Sb(N₃)₂ **10**.

Formel	C ₂₉ H ₄₃ N ₈ Sb·CHCl ₃
Formelgewicht [Da]	744.83
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1.444
Temperatur [K]	103(1)
Kristallgröße [mm]	0.32 × 0.27 × 0.23
Farbe/Habitus	farblos/Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	8.4752(4), 12.1393(6), 17.4195(8)
α , β , γ [°]	94.073(2), 93.135(2), 105.979(2)
V [Å ³]	1713.42(14)
Z	2
μ [mm ⁻¹]	1.072
2 θ_{\max} [°]	56.6
Reflexe, total	33355
Reflexe, unabhängig	8486
<i>R</i> _{int}	0.0205
Parameter/Restraints	379/0
GoF	1.073
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0180
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0474
finale min/max $\Delta\rho$ [<i>e</i> Å ⁻³]	0.740/−0.276

Tab. 7.6: Ausgewählte kristallographische Daten von $[t\text{BuC}(\text{NiPr})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)_2$ **11**.

Formel	$\text{C}_{44}\text{H}_{92}\text{N}_{32}\text{Bi}_4$
Formelgewicht [Da]	1905.42
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	1.872
Temperatur [K]	191(1)
Kristallgröße [mm]	$0.38 \times 0.12 \times 0.07$
Farbe/Habitus	orange/Stäbchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	10.0355(16), 12.005(2), 14.630(3)
α, β, γ [°]	90.662(6), 100.160(6), 102.627(6)
V [Å ³]	1690.6(5)
Z	1
μ [mm^{-1}]	10.334
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	55.1
Reflexe, total	11364
Reflexe, unabhängig	11278
R_{int}	0.0352
Parameter/Restraints	362/0
GoF	1.070
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0298
wR_2 (alle Daten)	0.0952
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	1.172/−1.104

Tab. 7.7: Ausgewählte kristallographische Daten von [tBuC(NDipp)₂]Bi(N₃)₂ **12**.

Formel	C ₁₁₆ H ₁₇₂ N ₃₂ Bi ₄ ·C ₆ H ₄ F ₂
Formelgewicht [Da]	2964.87
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1.411
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	0.27 × 0.22 × 0.13
Farbe/Habitus	gelb/Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	27.718(2), 18.2947(14), 29.720(2)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> [°]	90, 112.179(2), 90
<i>V</i> [Å ³]	13955.4(18)
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	5.086
2 <i>θ</i> _{max} [°]	55.8
Reflexe, total	99739
Reflexe, unabhängig	15982
<i>R</i> _{int}	0.037
Parameter/Restraints	731/0
GoF	1.043
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.024
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0498
finale min/max Δρ [<i>e</i> Å ⁻³]	1.001/−0.568

Tab. 7.8: Ausgewählte kristallographische Daten von $\{[t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]\text{Bi}(\text{N}_3)\text{Cl}\}_2$ **13**.

Formel	$\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{ClBi}$
Formelgewicht [Da]	706.11
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	1.516
Temperatur [K]	183(2)
Kristallgröße [mm]	$0.15 \times 0.10 \times 0.07$
Farbe/Habitus	gelb/Täfelchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	10.209(3), 11.211(3), 14.485(4)
α, β, γ [°]	79.201(15), 83.237(17), 72.138(16)
V [Å ³]	1546.8(8)
Z	2
μ [mm^{-1}]	5.810
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	61.0
Reflexe, total	46165
Reflexe, unabhängig	9412
R_{int}	0.0334
Parameter/Restraints	336/0
GoF	1.055
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0185
wR_2 (alle Daten)	0.0426
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	1.822/−0.610

Tab. 7.9: Ausgewählte kristallographische Daten von NCl₃ 14.

Formel	NCl ₃
Formelgewicht [Da]	120.36
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	2.066
Temperatur [K]	139(1)
Kristallgröße [mm]	0.3 × 0.3 × 0.3
Farbe/Habitus	gelb/Zylinder
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	7.527(2), 9.337(3), 16.521(5)
α , β , γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	1161.1(6)
Z	12
μ [mm ⁻¹]	2.122
$2\theta_{\max}$ [°]	59.6
Reflexe, total	10014
Reflexe, unabhängig	1651
R_{int}	0.0722
Parameter/Restraints	64/0
GoF	0.952
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0449
wR_2 (alle Daten)	0.0998
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.520/−0.541

Tab. 7.10: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ **15**.

Formel	N_9Sb
Formelgewicht [Da]	247.84
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	2.811
Temperatur [K]	103(1)
Kristallgröße [mm]	$0.07 \times 0.05 \times 0.01$
Farbe/Habitus	farblos/Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	6.6694(6), 6.9045(6), 7.0314(6)
α, β, γ [°]	83.651(5), 65.850(5), 83.595(5)
V [Å ³]	292.85(4)
Z	2
μ [mm^{-1}]	4.642
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	50.4
Reflexe, total	3719
Reflexe, unabhängig	1012
R_{int}	0.0275
Parameter/Restraints	91/0
GoF	1.120
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0254
wR_2 (alle Daten)	0.0639
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	1.269/−0.802

Tab. 7.11: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3(\text{py})_2$ **17**.

Formel	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{11}\text{Bi}$
Formelgewicht [Da]	493.27
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	2.208
Temperatur [K]	100(2)
Kristallgröße [mm]	$0.15 \times 0.10 \times 0.10$
Farbe/Habitus	farblos/Prisma
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$
a, b, c [Å]	21.7967(16), 10.8375(8), 6.2825(5)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	1484.06(19)
Z	4
μ [mm^{-1}]	11.896
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	61.1
Reflexe, total	31065
Reflexe, unabhängig	2319
R_{int}	0.0327
Parameter/Restraints	106/1
GoF	1.114
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0126
wR_2 (alle Daten)	0.0287
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	1.038/−0.762

Tab. 7.12: Ausgewählte kristallographische Daten von $(\text{PNP})_2[\text{Sb}(\text{N}_3)_5]$ **18**.

Formel	$(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_2)_2 \cdot \text{N}_{15}\text{Sb}$
Formelgewicht [Da]	1409.00
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	1.432
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	$0.34 \times 0.32 \times 0.28$
Farbe/Habitus	farblos/Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
a, b, c [Å]	19.8235(4), 19.9339(4), 16.5343(4)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	6533.7(2)
Z	4
μ [mm^{-1}]	0.579
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	56.7
Reflexe, total	74037
Reflexe, unabhängig	15981
R_{int}	0.0213
Parameter/Restraints	848/1
GoF	1.040
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0293
wR_2 (alle Daten)	0.0780
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	2.208 (0.81 Å von Sb1 entfernt)/-0.766

Tab. 7.13: Ausgewählte kristallographische Daten von PNP[Sb(N₃)₆] 19.

Formel	C ₃₆ H ₃₀ NP ₂ ·N ₁₈ Sb
Formelgewicht [Da]	912.48
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	1.533
Temperatur [K]	143(1)
Kristallgröße [mm]	0.42 × 0.35 × 0.28
Farbe/Habitus	farblos/Block
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	14.3587(2), 14.3587(2), 16.6105(4)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> [°]	90, 90, 120
<i>V</i> [Å ³]	2965.81(9)
<i>Z</i>	3
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.834
2 <i>θ</i> _{max} [°]	61.1
Reflexe, total	19369
Reflexe, unabhängig	2018
<i>R</i> _{int}	0.0195
Parameter/Restraints	89/0
GoF	1.117
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0168
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0450
finale min/max Δ <i>ρ</i> [<i>e</i> Å ⁻³]	0.343/−0.292

Tab. 7.14: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{As}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **20**.

Formel	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_{17}\text{As}$
Formelgewicht [Da]	407.24
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	1.730
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	$0.45 \times 0.38 \times 0.12$
Farbe/Habitus	gelb/Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
a, b, c [Å]	17.9789(5), 7.8016(2), 22.2904(6)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	3126.54(15)
Z	8
μ [mm^{-1}]	2.211
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	61.0
Reflexe, total	86329
Reflexe, unabhängig	4732
R_{int}	0.0428
Parameter/Restraints	226/0
GoF	1.092
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0273
wR_2 (alle Daten)	0.0583
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.527/−0.424

Tab. 7.15: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5(\text{dmap})$ **21**.

Formel	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_{17}\text{Sb}$
Formelgewicht [Da]	454.07
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	1.866
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	$0.17 \times 0.11 \times 0.07$
Farbe/Habitus	farblos/Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a, b, c [Å]	19.4550(5), 14.0283(3), 11.8465(3)
α, β, γ [°]	90, 90.0210(10), 90
V [Å ³]	3233.15(14)
Z	8
μ [mm^{-1}]	1.742
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	61.2
Reflexe, total	92119
Reflexe, unabhängig	9882
R_{int}	0.0250
Parameter/Restraints	452/0
GoF	1.066
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0141
wR_2 (alle Daten)	0.0362
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.654/−0.356

Tab. 7.16: Ausgewählte kristallographische Daten von ClN_3 **22**.

Formel	N_3Cl
Formelgewicht [Da]	77.48
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	1.801
Temperatur [K]	143(1)
Kristallgröße [mm]	$0.43 \times 0.08 \times 0.05$
Farbe/Habitus	gelb/Nadel
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmc2_1$
a, b, c [Å]	5.6456(7), 11.7515(14), 4.3077(7)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	285.79(7)
Z	4
μ [mm^{-1}]	1.031
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	60.5
Reflexe, total	2023
Reflexe, unabhängig	340
R_{int}	0.0319
Parameter/Restraints	25/1
GoF	1.157
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0425
wR_2 (alle Daten)	0.0984
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.451/−0.693

Tab. 7.17: Ausgewählte kristallographische Daten von BrN₃ 23.

Formel	N ₃ Br
Formelgewicht [Da]	121.94
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	2.564
Temperatur [K]	150(1)
Kristallgröße [mm]	0.27 × 0.05 × 0.03
Farbe/Habitus	gelb/Nadel
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I</i> $\bar{4}$ <i>cd</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	13.1873(12), 13.1873(12), 7.266(3)
α , β , γ [°]	90, 90, 90
V [Å ³]	1263.6(5)
Z	16
μ [mm ⁻¹]	12.736
2 θ_{\max} [°]	53.9
Reflexe, total	3541
Reflexe, unabhängig	586
<i>R</i> _{int}	0.1904
Parameter/Restraints	37/1
GoF	0.910
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0423
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0616
finale min/max $\Delta\rho$ [<i>e</i> Å ⁻³]	0.620/−0.613

Tab. 7.18: Ausgewählte kristallographische Daten von IN₃ 24a.

Formel	N ₃ I
Formelgewicht [Da]	168.93
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	3.363
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	0.37 × 0.03 × 0.03
Farbe/Habitus	dunkelbraun/Nadel
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbam</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	6.5551(3), 12.7764(5), 3.9837(2)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> [°]	90, 90, 90
<i>V</i> [Å ³]	333.64(3)
<i>Z</i>	4
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	9.338
2 <i>θ</i> _{max} [°]	61.3
Reflexe, total	7808
Reflexe, unabhängig	550
<i>R</i> _{int}	0.0288
Parameter/Restraints	37/0
GoF	1.172
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0223
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0582
finale min/max Δρ [<i>e</i> Å ⁻³]	2.148 (0.68 Å von I1 entfernt)/-1.250

Tab. 7.19: Ausgewählte kristallographische Daten von IN₃ 24b.

Formel	N ₃ I
Formelgewicht [Da]	168.93
Dichte (berechnet) [g cm ⁻³]	3.398
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	0.42 × 0.03 × 0.03
Farbe/Habitus	dunkelbraun/Nadel
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbam</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	8.4583(7), 9.7872(8), 3.9894(3)
α , β , γ [°]	90, 90, 90
<i>V</i> [Å ³]	330.25(5)
<i>Z</i>	4
μ [mm ⁻¹]	9.434
$2\theta_{\max}$ [°]	61.3
Reflexe, total	6312
Reflexe, unabhängig	570
<i>R</i> _{int}	0.0383
Parameter/Restraints	37/0
GoF	1.097
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0253
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0603
finale min/max Δρ [<i>e</i> Å ⁻³]	1.701 (0.75 Å von I1 entfernt)/-0.782

Tab. 7.20: Ausgewählte kristallographische Daten von $\text{Ge}(\text{N}_3)_2(\text{IPr})$ **25**.

Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Ge}$
Formelgewicht [Da]	545.23
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	1.307
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	$0.50 \times 0.17 \times 0.10$
Farbe/Habitus	farblos/Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a, b, c [Å]	16.5337(3), 9.4188(2), 17.7940(4)
α, β, γ [°]	90, 90.6310(10), 90
V [Å ³]	2770.85(10)
Z	4
μ [mm^{-1}]	1.136
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	66.3
Reflexe, total	20675
Reflexe, unabhängig	5218
R_{int}	0.0218
Parameter/Restraints	186/0
GoF	1.029
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0412
wR_2 (alle Daten)	0.1168
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.591/−0.311

Tab. 7.21: Ausgewählte kristallographische Daten von $(\text{PPh}_4)_2[\text{Be}(\text{N}_3)_4]$ **26**.

Formel	$(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P})_2 \cdot \text{N}_{12}\text{Be}$
Formelgewicht [Da]	855.87
Dichte (berechnet) [g cm^{-3}]	1.315
Temperatur [K]	100(1)
Kristallgröße [mm]	$0.26 \times 0.22 \times 0.18$
Farbe/Habitus	farblos/Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a, b, c [Å]	12.5133(4), 12.8830(4), 15.8269(5)
α, β, γ [°]	89.7720(10), 75.4830(10), 61.9710(10)
V [Å ³]	2160.85(12)
Z	2
μ [mm^{-1}]	0.151
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	56.9
Reflexe, total	46910
Reflexe, unabhängig	10577
R_{int}	0.0230
Parameter/Restraints	568/0
GoF	1.037
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0375
wR_2 (alle Daten)	0.1020
finale min/max $\Delta\rho$ [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.529/−0.310

7.2. Theoretische Berechnungen

Die Details zu den Berechnungen wurden bereits veröffentlicht und können in den Hintergrundinformationen der entsprechenden Publikationen eingesehen werden.^[101,144–146,194,195,228]

8. Publikationsliste

- 1.) **Heteroleptic Amidinate Complexes of Heavy Group 15 Elements – Synthesis, X-Ray Crystal Structures and Theoretical Calculations**, B. Lyhs, U. Westphal, D. Bläser, R. Boese, M. Bolte, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2247–2253.
- 2.) **Syntheses and X-Ray Crystal Structures of Organoantimony Diazides**, B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4914–4920.
- 3.) **Syntheses and Structures of Triazides of Heavy Group 15 Elements**, B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, S. Schulz, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3401–3403.
- 4.) **Syntheses and Structural Characterization of Antimony Polyazides**, B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, S. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11394–11398.
- 5.) **Festkörperstruktur von Bromazid**, B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2008–2013.

Solid-State Structure of Bromine Azide, B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1970–1974.
- 6.) **First Structural Characterization of Neutral, Base-Stabilized Group 15-Pentaazides: Single Crystal X-Ray Structures of dmap-As(N₃)₅ and dmap-Sb(N₃)₅**, B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, S. Schulz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5897–5902.
- 7.) **Structural Characterization of Amidinatobismuth(III) Diazides**, B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, R. Haack, G. Jansen, S. Schulz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4350–4355.
- 8.) **Festkörperstrukturvergleich der Halogenazide XN₃ (X = Cl, Br, I)**, B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, S. Schulz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13031–13035.

A Comparison of the Solid-State Structures of Halogen Azides XN₃ (X = Cl, Br, I), B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, G. Jansen, S. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12859–12863.
- 9.) **Synthesis and Structure of Base-Stabilized Germanium(II) Diazide IPrGe(N₃)₂**, B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, R. Haack, G. Jansen, *Inorg. Chem.* **2013**, *53*, 7236–7241.

9. Konferenzbeiträge

Aktive Teilnahme mit einem Poster an folgenden Tagungen:

- 1.) **Synthese neuartiger Antimon- und Bismutverbindungen unter Verwendung N,N' -chelatisierender Liganden**, B. Lyhs, S. Schulz, *Junges Chemie Symposium Ruhr*, Bochum, 09.09.2010.
- 2.) **Novel Heteroleptic Amidinate Antimony Complexes**, B. Lyhs, S. Schulz, *15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*, Freiburg, 29.09. – 01.10.2010.
- 3.) **Synthesis and Structural Characterization of Polyazides of Group 15 Elements**, B. Lyhs, S. Schulz, *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie*, Bremen, 04.09. – 07.09.2011.
- 4.) **Structural Characterization of Halogenazides and Group 15-Pentaazides**, B. Lyhs, S. Schulz, *16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*, Göttingen, 26.09 – 28.09.2012.

10. Presse-Veröffentlichungen

- 1.) **BrN_3 vollständig charakterisiert**, *Nachrichten aus der Chemie*, **2012**, 60(4), 398–401.

11. Vorträge

- 1.) **Synthese neuartiger Antimon- und Bismutverbindungen unter Verwendung N,N' -chelatisierender Liganden**, *Absolventenfeier*, Essen, 09.12.2009.
- 2.) **Synthese neuartiger, heteroleptischer Amidinat-Antimon- und Bismut-Komplexe**, *FCI-Spieldiatentreffen*, Düsseldorf, 18.02.2010.

12. Stipendium

Chemiefonds-Stipendium für Doktoranden von der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e. V. im Zeitraum 01.01.2010 – 31.12.2011.

13. Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten

14. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Synthese und Charakterisierung von
binären Polyaziden
der p-Blockelemente“**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im September 2013
