

**Halogen-, Azid- und Koordinationsverbindungen
des Arsens und Antimons**

Thomas Schütt

2001

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Halogen-, Azid- und Koordinationsverbindungen
des Arsens und Antimons**

von
Thomas Schütt
aus
Wasserburg am Inn

2001

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 03.05.2001

.....
(Unterschrift des Autors)

Dissertation eingereicht am 03.05.2001

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz

Mündliche Prüfung am 06.06.2001

*Meinen Eltern
und
Silvia*

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis April 2001 am Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke

angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Thomas M. Klapötke danke ich herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen, für die mir eingeräumte wissenschaftliche Freiheit und das große Interesse am Gelingen meiner Arbeit. Er hatte stets Zeit für meine Fragen und stand mir mit wertvollen Diskussionen und Ratschlägen zur Seite. All dies hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz danke ich für die Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation sowie für informative Gespräche bei Most und Wein, die mit Chemie weniger zu tun hatten.

Besonders dankbar bin ich **Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck**, der stets Interesse an meiner Arbeit hatte und durch fachliche Diskussionen zum Gelingen an dieser Arbeit beigetragen hat. Ferner danke ich Ihm für die Überlassung der Palladiumazid- und Platinazid-Komplexe.

Mein besonderer Dank gilt auch all denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit ihren Teil beigetragen haben:

- ◆ Meinen Laborkollegen Claudia Rienäcker, Christoph Aubauer und Fatima Belouafa. Sie hatten es mit meinen musikalischen Beschallungen nicht leicht. An unser hervorragendes Arbeitsklima im Sprenglabor werde ich mich gerne erinnern
- ◆ Dr. Anton Hammerl fürs Korrekturlesen (Heiland!) und dafür, dass er es mir ermöglichte, einmal das Bild auf der ersten Seite zu haben
- ◆ Carmen Nowak für den morgendlichen Kaffee
- ◆ Gunnar Spiess für seine netten Späße

- ◆ Angelika Häußler, Wolfgang Fraenk und Oliver Ruscitti für nette und gemütliche Kaffeepausen
- ◆ Priv.-Doz. Dr. Konstantin Karaghiosoff für die Aufnahmen der NMR-Spektren sowie seiner Hilfe beim Auswerten
- ◆ Dr. Margaret-Jane Crawford für wertvolle fachliche Diskussionen
- ◆ Anette Burdzy für Lösemittel und Bergen an Kopien
- ◆ Frau Scheckenbach für ihre Hilfe im Papierkrieg und dass sie mir immer den Postboten gespielt hat
- ◆ Gernot Kramer, Dr. Peter Mayer, Dr. Holger Piotrowski, Dr. Kurt Polborn, Walter Ponikwar, Max Suter, Martin Vogt und Marcus Warchold für die Durchführung zahlreicher Kristallstrukturanalysen sowie ihrer Geduld beim Lösen der Strukturen
- ◆ Dr. Bela Tereczki, da er auch Ferrari-Fan ist
- ◆ Meinen F-Praktikantinnen Eveline Lançon und Stance Vogler, weil sie den Laboralltag aufgelockert haben
- ◆ Allen Mitarbeitern der analytischen Abteilung

Mein persönlicher Dank geht an Silvia für Ihre liebevolle Unterstützung, sowie an meine Eltern, die mir dies alles ermöglicht haben

Inhaltsverzeichnis

Dank

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	1
2	Allgemeiner Teil	2
2.1	Abkürzungen	2
2.2	Maßeinheiten	3
3	Ergebnisse und Diskussion	4
3.1	Binäre Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen	4
3.1.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	4
3.1.2	Darstellung, Eigenschaften und NMR-spektroskopische Untersuchungen der binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen	5
3.1.3	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren	13
3.1.4	Berechnete Strukturen der binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen	19
3.1.5	Kristallstrukturen von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$	28
3.1.6	Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}]$	32
3.1.7	Kristallstrukturen von $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4]$ und $[\text{NEt}_4][\text{SbCl}_6]$	34
3.1.8	Zusammenfassung	38
3.2	Gemischte Halogen/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon	40
3.2.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	40
3.2.2	Darstellung, Eigenschaften und NMR-spektroskopische Untersuchungen gemischter Chlorid/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon	41
3.2.3	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren	43
3.2.4	Kristallstrukturen von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$, $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$	46
3.2.5	NBO-Analysen der Kristallstrukturen von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$	54
3.2.6	Zusammenfassung	56

3.3	Lewis-Säure-Base-Addukte von $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$	58
3.3.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	58
3.3.2	Darstellung und Eigenschaften von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$	59
3.3.3	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren	59
3.3.4	Ergebnisse und Diskussion der NMR-Spektren	65
3.3.5	Berechnete Strukturen von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$	68
3.3.6	Thermodynamik und Stabilität	71
3.3.7	Zusammenfassung	72
3.4	Lewis-Säure-Base-Addukte von AsCl_5 und SbCl_5	74
3.4.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	74
3.4.2	Darstellung und Eigenschaften von $\text{AsCl}_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LB}$	75
3.4.3	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren	77
3.4.4	Ergebnisse und Diskussion der NMR-Spektren	82
3.4.5	Berechnete Strukturen von $\text{AsCl}_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LB}$	82
3.4.6	Kristallstrukturen von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$	86
3.4.7	NBO-Analyse der Kristallstrukturen von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$	89
3.4.8	Thermodynamik und Stabilität	93
3.4.9	Zusammenfassung	95
3.5	Das Chlorooxoarsenat(III) $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	96
3.5.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	96
3.5.2	Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	96
3.5.3	Kristallstruktur von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	97
3.5.4	NBO-Analyse der Kristallstruktur des $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anions	99
3.5.5	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren	101
3.5.6	Zusammenfassung	103
3.6	Wasserfreies Ammonium-hexachloroantimonat(V), $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$	104
3.6.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	104
3.6.2	Darstellung von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$	105
3.6.3	Kristallstruktur von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$	105
3.7	Palladiumazid- und Platinazid-Verbindungen	108
3.7.1	Einführung – Bisheriger Kenntnisstand	108
3.7.2	Darstellung und Eigenschaften von Palladium(II)azid-Komplexe	110
3.7.3	Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren	111

3.7.4	Ergebnisse und Diskussion der ^{14}N -NMR-Spektren	112
3.7.5	Kristallstrukturen von $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (L = PPh_3 , AsPh_3 , 2-Chloropyridin, Chinolin)	113
3.7.6	Kristallstruktur von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$	118
3.7.7	Kristallstrukturen von $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$, $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$	120
3.7.8	Zusammenfassung	129
4	Experimenteller Teil	130
4.1	Quantenchemische Berechnungen	130
4.1	Methoden	130
4.2	Basissätze und Pseudopotentiale	130
4.3	Frequenzanalyse und Thermodynamik	132
4.4	NBO-Analysen	132
4.2	Arbeitstechnik	134
4.3	Ausgangsverbindungen	135
4.4	Analysenmethoden	136
4.4.1	Elementaranalyse	136
4.4.2	Schmelzpunktbestimmung	136
4.4.3	Infrarotspektroskopie	137
4.4.4	Ramanspektroskopie	137
4.4.5	Kernresonanzspektroskopie	138
4.4.6	Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen	138
4.5	Reaktionen und Darstellungen	140
4.5.1	Darstellung von binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen	140
4.5.1.1	Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_3$	140
4.5.1.2	Darstellung von $[\text{As}(\text{N}_3)_4][\text{AsF}_6]$	140
4.5.1.3	Darstellung von $[\text{NMe}_4][\text{As}(\text{N}_3)_4]$	141
4.5.1.4	Darstellung von $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$	141
4.5.1.5	Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$	142
4.5.1.6	Versuchte Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5$	142
4.5.1.7	Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$	142
4.5.1.8	Darstellung von $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$	143
4.5.1.9	Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_4]$	143

4.5.1.10	Darstellung von $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$	144
4.5.1.11	Versuchte Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$	144
4.5.2	Darstellung gemischter Chlorid/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon	145
4.5.2.1	Darstellung von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$	145
4.5.2.2	Darstellung von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	145
4.5.2.3	Darstellung von $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$	146
4.5.3	Darstellung von Lewis-Säure-Base-Addukten von $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$	146
4.5.3.1	Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	146
4.5.3.2	Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	147
4.5.3.3	Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_9\text{H}_7$	147
4.5.3.4	Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_9\text{H}_7$	148
4.5.3.5	Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$	149
4.5.3.6	Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$	149
4.5.3.7	Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$	150
4.5.3.8	Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$	150
4.5.3.9	Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$	151
4.5.3.10	Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$	151
4.5.4	Darstellung von Lewis-Säure-Base-Addukten von AsCl_5 und SbCl_5	152
4.5.4.1	Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$	152
4.5.4.2	Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCBr}$	152
4.5.4.3	Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCI}$	153
4.5.4.4	Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$	153
4.5.4.5	Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCNH}_2$	153
4.5.4.6	Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	154
4.5.4.7	Darstellung von $\text{AsCl}_5 \cdot \text{NCI}$	154
4.5.5	Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	155
4.5.6	Darstellung von Palladium(II)azid-Komplexen	155
4.5.6.1	Darstellung von Bis(azido)bis(2-Chloropyridin)palladium(II)	155
4.5.6.2	Darstellung von Bis(azido)bis(3-Chloropyridin)palladium(II)	156
4.5.6.3	Darstellung von Bis(azido)bis(chinolin)palladium(II)	156

5	Zusammenfassung	158
6	Anhang	169
6.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von [PPh₄][As(N₃)₆] und [Py-H][As(N₃)₆]	169
6.1.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von [PPh ₄][As(N ₃) ₆] und [Py-H][As(N ₃) ₆]	169
6.1.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [PPh ₄][As(N ₃) ₆]	170
6.1.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [Py-H][As(N ₃) ₆]	171
6.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [PPh₄][SbCl_{2.81}(N₃)_{3.19}]	172
6.2.1	Angaben zu der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von [PPh ₄][SbCl _{2.81} (N ₃) _{3.19}]	172
6.2.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [PPh ₄][SbCl _{2.81} (N ₃) _{3.19}]	173
6.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von [NEt₄][SbCl₆] und [PPh₄][SbCl₄] · CHCl₃	174
6.3.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von [NEt ₄][SbCl ₆] und [PPh ₄][SbCl ₄] · CHCl ₃	174
6.3.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [PPh ₄][SbCl ₄] · CHCl ₃	175
6.3.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [NEt ₄][SbCl ₆]	177
6.4	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von SbCl(N₃)₂	178
6.4.1	Angaben zu der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von SbCl(N ₃) ₂	178
6.4.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von SbCl(N ₃) ₂	179
6.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von AsCl(N₃)₂ · Pyridin und SbCl₂(N₃) · 2 Pyridin	180
6.5.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von AsCl(N ₃) ₂ · Pyridin und SbCl ₂ (N ₃) · 2 Pyridin	180
6.5.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von AsCl(N ₃) ₂ · Pyridin	181
6.5.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von SbCl ₂ (N ₃) · 2 Pyridin	181
6.6	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von SbCl₅ · NCCl und SbCl₅ · NCCN · SbCl₅	182
6.6.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von SbCl ₅ · NCCl und SbCl ₅ · NCCN · SbCl ₅	182

6.6.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$	183
6.6.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$	183
6.7	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	184
6.7.1	Angaben zu der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	184
6.7.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	185
6.8	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$	186
6.8.1	Angaben zu der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$	186
6.8.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$	187
6.9	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ und $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$	188
6.9.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ und $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$	188
6.9.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$	189
6.9.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$	190
6.10	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2(\text{N}_3)_2$ und $\text{Pd}(\text{2-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$	191
6.10.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2(\text{N}_3)_2$ und $\text{Pd}(\text{2-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$	191
6.10.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2(\text{N}_3)_2$	192
6.10.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Pd}(\text{2-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$	192
6.11	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ und $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$	193
6.11.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ und $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$	193
6.11.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$	194
6.11.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$	195
6.12	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$	196

6.12.1	Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von [AsPh ₄] ₂ [Pt(N ₃) ₄] · 2H ₂ O und [AsPh ₄] ₂ [Pt(N ₃) ₆]	196
6.12.2	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [AsPh ₄] ₂ [Pt(N ₃) ₄] · 2H ₂ O	197
6.12.3	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [AsPh ₄] ₂ [Pt(N ₃) ₆]	198
7	Literatur	199

1 Aufgabenstellung

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer niedermolekularer Verbindungen des Arsens und Antimons, die Chemiker aufgrund allgemeiner Erfahrungen als nicht darstellbar oder existenzfähig bezeichnen würden. Besonders Arsen- und Antimonazide in der Oxidationsstufe (V) stellen explosive Verbindungen dar, die zum einen schwer darstellbar und zum anderen schwierig zu charakterisieren sind.

Neben der strukturellen Charakterisierung durch Röntgendiffraktometrie an Einkristallen sollte die Charakterisierung der Spezies vor allem durch Schwingungsspektroskopie (Infrarot- und Ramanspektroskopie) und multinukleare Kernresonanz-Spektroskopie (^{14}N -, ^1H -, ^{13}C -, ^{75}As und ^{121}Sb -NMR) erfolgen.

Als weiteres Mittel zur Strukturbestimmung bietet sich in jüngster Zeit immer mehr der Vergleich mit aus quantenchemischen Berechnungen gewonnenen Daten an. Besondere Aufmerksamkeit sollte hierbei neben der Strukturoptimierung der Durchführung von Frequenzanalysen einerseits zur Auffindung von Minimum-Strukturen sowie andererseits zur Vorhersage experimentell zugänglicher Infrarot- und Ramanfrequenzen geschenkt werden. Durch die Berechnung der theoretischen Schwingungsfrequenzen sollte eine genaue Zuordnung der experimentellen Schwingungsbanden erfolgen. Zusätzlich ermöglicht die Frequenzanalyse eine exakte Beschreibung der Schwingungsmodi. Dies ist besonders für solche Verbindungen sehr von Vorteil, die beispielsweise aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität oder aufgrund fehlender Charakterisierungsmöglichkeiten nur schwingungsspektroskopisch untersucht werden können.

Quantenmechanische Berechnungen der thermodynamischen Daten sollten helfen, die Stabilität der experimentell zu untersuchenden Moleküle vorherzusagen. Ausgehend von den thermodynamischen Daten sollte ein Zusammenhang zwischen Struktur und Bindung gefunden werden.

Ferner sollten sowohl Palladiumazid-Verbindungen des Typs $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (L = Ligand), hinsichtlich ihrer *cis/trans*-Isomerie, als auch homoleptische Palladiumazid- und Platinazid-Verbindungen strukturell charakterisiert werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Abkürzungen

In Tabelle 1 sind die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Abkürzungen aufgeführt.

Tabelle 1 Allgemein verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung	LB	Lewis-Base
AMU	<i>atomic mass unit</i>	LP	<i>lone pair</i>
äq	äquatorial	m	Multipllett
a.u.	<i>atomic unit</i>	Me	Methyl
ax	axial	μ	Absorptionskoeffizient
BDE₂₉₈	Bindungsdissoziationsenthalpie	v	Wellenzahl
ber.	berechnet	NBO	<i>natural bond orbitals</i>
BO	Bindungsordnung	NIMAG	<i>number of imaginary frequencies</i>
Bzl	Benzyl	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Ch	Chinolin	NPA	<i>natural population analysis</i>
ca.	zirka	Nr.	Nummer
DFT	Dichtefunktional-Theorie	Ψ	Pseudo
DMSO	Dimethylsulfoxid	Ph	Phenyl
d	Bindungslänge	ppm	parts per million
δ	chemische Verschiebung	PTFE	Polytetrafluorethylen
d	Dublett	Py	Pyridin
ΔH°_{298}	Bindungsdissoziationsenergie	q_{ct}	Ladungstransfer
ΔU^{tr}	Translationsenergie	quart.	Quartett
ΔU^{rot}	Rotationsenergie	rel.	relativ
e	Elektronen	s.	siehe
E_{tot}	Gesamtenergie	s	Singulett
exp.	experimentell	sept.	Septett
gef.	gefunden	SiMe₃	Trimethylsilyl (TMS)
GOOF	<i>Goodness of fit</i>	t	Triplett
h	Stunde	T	Temperatur
Int.	Intensität	T_{max}	maximale Transmission
IR	Infrarot	T_{min}	minimale Transmission
J	Kopplungskonstante	vgl.	vergleiche
Kap.	Kapitel	ZPE	<i>zero-point-energy</i>
λ	Wellenlänge	<	Bindungswinkel

2.2 Maßeinheiten

Als Maßeinheiten wurden die im internationalen Einheitensystem (SI) geltenden verwendet. Die von diesem System abweichenden benutzten Einheiten und deren Umrechnungen in SI-Einheiten sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Abweichend vom SI-System verwendete Einheiten

Größe	Einheit	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Länge	Å	Angström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.1$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziprokes Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Druck	bar	Bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 1 \text{ Pa}$
Energie	eV	Elektronenvolt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Energie	cal	Kalorie	$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$
Frequenz	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Wellenlänge	nm	Nanometer	$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
Volumen	L	Liter	$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Binäre Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen

3.1.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Die Synthese, Isolierung und Strukturbestimmung energiereicher Verbindungen ist für Chemiker eine experimentelle Herausforderung.¹ Zu diesen Verbindungen gehören auch binäre Azide von Elementen der V. Hauptgruppe, über deren Struktur und Reaktivität wenig bekannt ist.² In kürzlich erschienenen Studien wurden jedoch die Strukturen und Stabilitäten der Azidamine $N(N_3)_3$, $HN(N_3)_2$, des $N(N_3)_2^-$ -Anions und des $N(N_3)_4^+$ -Kation aufgrund quantenmechanischer Rechnungen theoretisch vorhergesagt.^{3,4} Unlängst haben Christe *et al.* über die überraschend einfache Synthese der ionischen Verbindung $N_5^+AsF_6^-$ in wasserfreiem HF und ihre Charakterisierung berichtet.⁵ In diesem Salz liegt das neuartige N_5^+ -Kation vor, das erst dritte Mitglied (neben N_2 und N_3^-) der N_n -Familie vor.

Binäre Azid-Spezies des Phosphors wurden in den 70-igern vollständig charakterisiert. $P(N_3)_3$,⁶ $P(N_3)_4^+$,⁷ $P(N_3)_5^6$ und $P(N_3)_6^{-8}$ wurden sowohl mit schwingungsspektroskopischen Methoden, als auch durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Strukturelle Parameter sind in der Literatur nicht beschrieben.

Über die Chemie kovalenter Arsenazide wurde erstmals von Revitt und Sowerby⁹ mit der Synthese, den spektroskopischen Eigenschaften und der thermischen Zersetzung einiger Organoarsen(III)azid-Verbindungen berichtet. Mittels ^{14}N -NMR-Spektroskopie wurden diese Verbindungen von Beck *et al.* näher charakterisiert,¹⁰ jedoch ist bislang sehr wenig über deren Reaktivität oder Struktur bekannt.

Strukturell sind bisher lediglich zwei Arsen(III)azid-Verbindungen charakterisiert worden: Die Perfluoralkyl-Verbindungen Bis(trifluoromethyl)arsenazid,¹¹ $(CF_3)_2AsN_3$, und Trifluoromethylarsendiazid,¹² $CF_3As(N_3)_2$, deren Strukturen durch Elektronenbeugung bestimmt wurden. Klapötke *et al.* berichteten kürzlich über die Reaktionen von $AsCl_3$ und $[AsCl_4][AsF_6]$ mit aktiviertem Natriumazid. Die erste binäre Arsenazid-Verbindung $As(N_3)_3$ und die erste binäre As^V -Azid-Spezies $[As(N_3)_4]^+$ konnten auf diesem Wege dargestellt werden.^{13,14}

Azid-Verbindungen des Antimons sind ebenfalls nur in sehr geringer Anzahl bekannt. In früheren Arbeiten wurden die Reaktionen von $SbCl_5$ mit NaN_3 , $(CH_3)_3SiN_3$ und HN_3 beschrieben.¹⁵ Die dimere Verbindung $[SbCl_4N_3]_2$ konnte auf diesem Wege synthetisiert

werden. Desweiteren wurde das Additionsprodukt dieser Verbindung mit der Lewis-Base Pyridin schwingungsspektroskopisch untersucht.^{15a} Durch Reaktion von KN_3 mit SbCl_5 in SO_2 konnte das Kaliumsalz der anionischen Verbindung $\text{SbCl}_5\text{N}_3^-$ dargestellt werden. Strukturelle Daten liegen für diese Antimonazid-Verbindungen keine vor. Die Bestimmung der Strukturen an Einkristallen war bisher, außer für die ternäre Verbindung $[\text{SbCl}_4\text{N}_3]_2$,¹⁶ nur in Anwesenheit organischer Substituenten möglich. Die Strukturen der Moleküle $\{[(\text{PN}^t\text{Bu})_2(\text{N}^t\text{Bu})_2]\text{SbN}_3\}$,¹⁷ $[(\text{CH}_3)_3\text{SbN}_3]_2\text{O}$,¹⁸ Me_2SbN_3 ¹⁹ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SbN}_3]_2\text{O}$ ²⁰ wurden durch Röntgenbeugung an Einkristallen experimentell bestimmt.

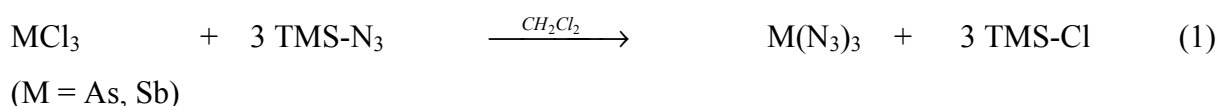
Die erste binäre Antimonazid-Verbindung wurde 1996 von Klapötke *et al.* durch Reaktion von SbI_3 und AgN_3 synthetisiert. $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ wurde eindeutig durch IR- und ^{14}N -NMR-Spektroskopie charakterisiert.²¹ Die Strukturen der beiden binären Verbindungen $\text{As}(\text{N}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ wurden später quantenchemisch auf BLYP-Niveau berechnet.⁴

Im folgenden wird über eine weitere Darstellungsmethode der bereits bekannten binären Verbindungen $\text{As}(\text{N}_3)_3$, $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^+$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ berichtet. Desweiteren werden in vorliegender Arbeit die Synthesen, Eigenschaften und spektroskopischen Untersuchungen aller fehlenden binären kationischen und anionischen Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen, im Vergleich mit Ergebnissen aus quantenmechanischen Rechnungen (B3LYP), berichtet.²² Ferner wird erstmals über die Röntgenstrukturanalyse des extrem stickstoffreichen binären Hexaazidoarsenat(V)-Anions als dessen PPh_4^{+23} - und Py-H^{+22} -Salz berichtet. Es werden die versuchten Darstellungen der binären neutralen As(V)- ($\text{As}(\text{N}_3)_5$) und Sb(V)-Azide ($\text{Sb}(\text{N}_3)_5$) beschrieben.

Ferner werden die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten molekularen Strukturen der Edukte $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4]$ und $[\text{NEt}_4][\text{SbCl}_6]$ diskutiert.

3.1.2 Darstellung, Eigenschaften und NMR-spektroskopische Untersuchungen der binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen

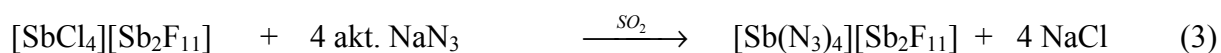
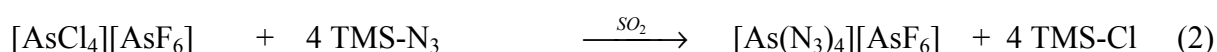
$\text{As}(\text{N}_3)_3$ and $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ wurden Reaktion von AsCl_3 bzw. SbCl_3 mit einem Überschuss Trimethylsilylazid (TMS-N_3 , $\text{TMS} = \text{Me}_3\text{Si}$) bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 dargestellt (Gleichung 1).



As(N₃)₃ und Sb(N₃)₃ sind, wie in der Literatur beschrieben, hochexplosive Verbindungen.^{13,21} Beide Verbindungen sind bei Raumtemperatur kinetisch stabil, explodieren jedoch heftig, wenn die Temperatur erhöht wird. Kontakt mit Metallspateln ergibt ebenfalls eine Explosion. Die Explosionsneigung von Sb(N₃)₃ ist höher als die von As(N₃)₃. Aus diesem Grund wurden keine Elementaranalysen durchgeführt.

Die ¹⁴N-NMR-Spektroskopie ist eine sehr geeignete Methode, um kovalent gebundene Azide zu charakterisieren. Die ¹⁴N-NMR-Spektren von As(N₃)₃ und Sb(N₃)₃ wurden in der vorliegenden Arbeit neu aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stimmen sehr gut mit den in der Literatur beschriebenen überein.^{13,14,21} Für die kovalent gebundenen Azide konnten jeweils drei gut aufgelöste Resonanzen in den ¹⁴N-NMR-Spektren detektiert werden. Die Zuordnung der Atome der individuellen Resonanzen von N_α, N_β und N_γ (Konnektivität: M–N_α–N_β–N_γ) erfolgte dabei anhand von Literaturdaten.^{10,24} Das N_β-Atom von As(N₃)₃ zeigt eine sehr scharfe Resonanz bei δ = –136 ppm, das N_γ-Atom bei δ = –171 ppm und das N_α-Atom, wie erwartet, ein breites Signal bei δ = –324 ppm. Sb(N₃)₃ zeigt die analogen Resonanzen δ = –139 (N_β), –173 (N_γ) und –271 (N_α) ppm. Die chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome in Sb(N₃)₃ stimmen gut mit den chemischen Verschiebungen der N-Atome in dem azid-substituierten Molekül SbCl(N₃)₂ überein (vgl. Kap. 3.2.2).²⁵

Die kationischen Arsenazid- und Antimonazid-Spezies wurden durch Reaktion von [AsCl₄][AsF₆] mit TMS-N₃ und [SbCl₄][Sb₂F₁₁] mit aktiviertem Natriumazid²⁶ in SO₂ dargestellt (Gleichungen 2 und 3).



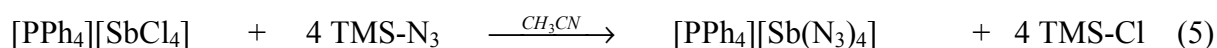
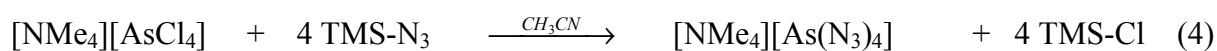
Beide kationischen Spezies sind äußerst explosive Verbindungen. Bei Raumtemperatur sind sie kinetisch stabil, explodieren jedoch heftig, wenn sie einem thermischen Schocktest²⁷ unterzogen werden. Die Explosionskraft dieser Verbindungen sind äußerst gewaltig. Kleingewachsene Kristalle der Verbindung [As(N₃)₄][AsF₆] waren imstande, eine Kugel eines Zweikugelkolbens zu pulverisieren, nachdem sie mit einem Glasstab nur leicht berührt wurden, obwohl die Kristalle in gefrorenem Perfluorpolyethylen-Öl eingebettet waren. Diese Verbindungen müssen mit extremster *Vorsicht* gehandhabt werden!

Die ^{14}N -NMR-Spektren von $[\text{As}(\text{N}_3)_4][\text{AsF}_6]$ und $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ zeigen drei gut aufgelöste Signale eines kovalent gebundenen Azids. Für $[\text{As}(\text{N}_3)_4][\text{AsF}_6]$ sind Resonanzen bei $\delta = -137$ (N_β), -173 (N_γ) und -279 (N_α) ppm, und für $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ bei $\delta = -142$ (N_β), -173 (N_γ) und -274 (N_α) ppm ersichtlich.

Aufgrund der aufgenommenen NMR-Spektren kann davon ausgegangen werden, dass kein Azid/Fluorid-Austausch an den Anionen stattgefunden hat. Das ^{19}F -NMR-Spektrum und das ^{75}As -NMR-Spektrum von $[\text{As}(\text{N}_3)_4][\text{AsF}_6]$ zeigen die erwartete Quartettresonanz bei $\delta = -65.1$ (^{19}F) und eine Septettresonanz bei $\delta = 0.0$ (^{75}As), was auf die Anwesenheit eines AsF_6^- -Anions im Molekül hindeutet.²⁸ Andere Resonanzen, die auf einen partiellen oder vollständigen Azid/Fluorid-Austausch hindeuten, konnten nicht gefunden werden. Ein Signal für das $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$ -Kation konnte im ^{75}As -NMR-Spektrum aufgrund des hohen Quadrupolmoments des ^{75}As -Kernes nicht detektiert werden. Dieser Kern kann nur in hochsymmetrischer Umgebung NMR-spektroskopisch detektiert werden.²⁹ Die bisher einzigen, durch ^{75}As -NMR-Spektroskopie charakterisierten, tetraedrisch koordinierten Arsenatome, sind die AsCl_4^- - und AsBr_4^- -Kationen, die erst kürzlich von Schrobilgen *et al.* beschrieben wurden.³⁰

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ in SO_2 weist drei Multipllettresonanzen bei $\delta = -90.5$, -98.4 und -128.7 ppm auf, was auf die Anwesenheit eines $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Anions im Molekül hindeutet.³¹ Ähnlich wie für die Verbindung $[\text{As}(\text{N}_3)_4][\text{AsF}_6]$ konnten keine Signale aufgelöst werden, die auf einen partiellen oder vollständigen Azid/Fluorid-Austausch hindeuten.

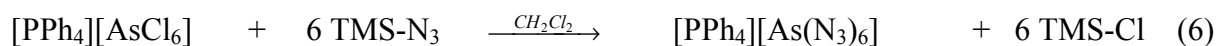
Die anionischen Arsen(III)- und Antimon(III)-Azid-Spezies wurden durch Reaktion von $[\text{NMe}_4][\text{AsCl}_4]$ bzw. $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4]$ mit einem Überschuss an TMS-N_3 in Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt (Gleichungen 4 und 5).



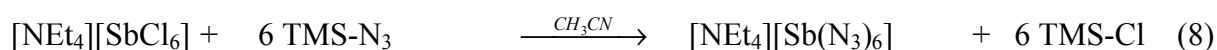
Beide Verbindungen sind kinetisch stabil und explodieren nicht, wenn sie mit einem Metallspatel berührt werden oder wenn sie elektrostatischer Ladung ausgesetzt werden. Die relativ hohe kinetische Stabilität kann durch die Tatsache erklärt werden, dass die Anionen durch große und voluminöse Kationen im festen Zustand räumlich voneinander getrennt werden, so dass eine hohe Aktivierungsbarriere für die insgesamt exotherme Zersetzung der

Verbindungen resultiert.³² Aus diesem Grund können die beiden Verbindungen relativ gefahrlos im Labor gehandhabt werden. Werden sie einem thermischen Schocktest²⁷ unterzogen, so wird eine intensive Verpuffung beobachtet. Die elementare Zusammensetzung beider anionischen Verbindungen wurde durch Elementaranalyse bestätigt. Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren zeigen für [PPh₄][Sb(N₃)₄] die erwarteten Resonanzen (vgl. Experimenteller Teil). Das ¹⁴N-NMR-Spektrum von [NMe₄][As(N₃)₄] zeigt vier Signale. Das scharfe Signal bei $\delta = -135$ ppm wird dem N _{β} -Atom zugeordnet, das N _{γ} -Atom zeigt eine Resonanz bei $\delta = -181$ ppm und das N _{α} -Atom zeigt wie erwartet eine breite Resonanz bei $\delta = -326$ ppm. Die extrem scharfe Resonanz bei $\delta = -338$ ppm kann dem Stickstoffatom des NMe₄⁺-Kations zugeordnet werden. Für [PPh₄][Sb(N₃)₄] sind im ¹⁴N-NMR-Spektrum Signale bei $\delta = -136$ (N _{β}), -171 (N _{γ}) und -324 (N _{α}) ppm vorhanden.

Die anionischen Arsen(V)-Azid-Spezies wurden zum einen durch Reaktion von [PPh₄][AsCl₆] mit einem Überschuss an TMS-N₃, und zum anderen durch Reaktion des Lewis-Säure-Base-Addukts As(N₃)₅ · Pyridin mit einer Lösung von HN₃ in CH₂Cl₂ dargestellt. Die beiden Hexaazidoarsenat(V)-Spezies [PPh₄][As(N₃)₆] und [Py-H][As(N₃)₆] konnten auf diese Weise isoliert werden (Gleichungen 6 und 7).



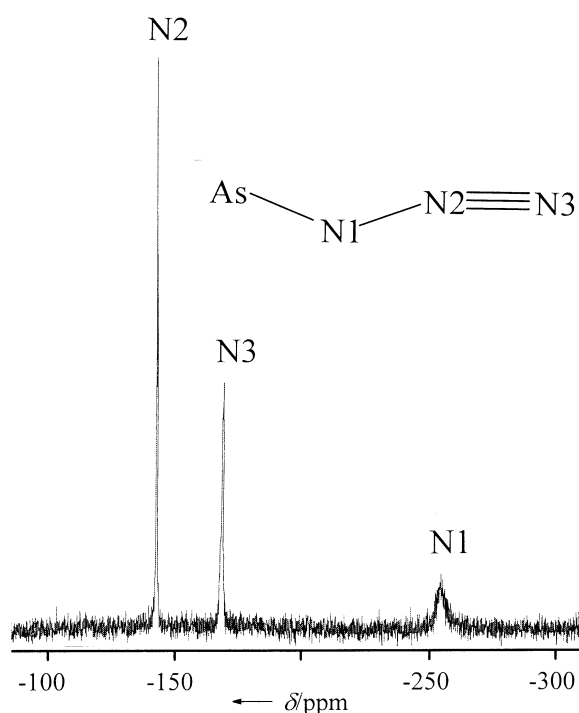
Die korrespondierende Hexaazidoantimonat(V)-Verbindung [NEt₄][Sb(N₃)₆] wurde durch Reaktion von [NEt₄][SbCl₆] mit TMS-N₃ in Acetonitril erhalten (Gleichung 8). Die Zusammensetzung dieser Verbindung konnte durch Elementaranalyse bestätigt werden. Wird [PPh₄][SbCl₆] als Edukt eingesetzt, so zeigt die Röntgenstrukturanalyse, dass kein vollständiger Azid/Chlorid-Austausch stattfindet. Es wurde eine Verbindung der formalen Zusammensetzung [PPh₄][Sb(N₃)_{3.19}Cl_{2.81}] isoliert (s. Kap. 3.1.6).



Es konnte kein Azid/Fluorid-Austausch beobachtet werden, wenn beispielweise [PPh₄][SbF₆] als Edukt verwendet wird. Möglicherweise ist die Antimon-Fluor-Bindung zu stark, um einen Austausch zu ermöglichen.

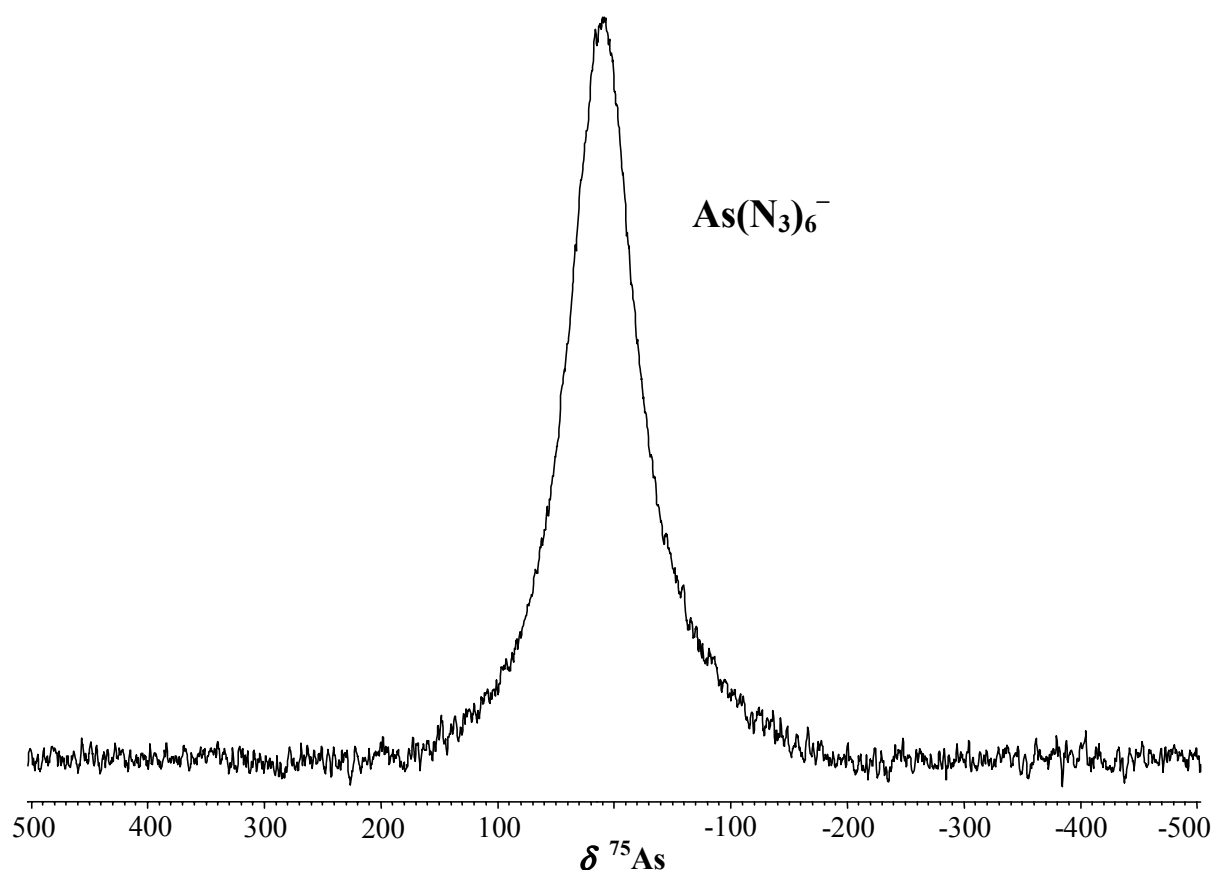
Die explosiven Eigenschaften der Hexaazid(V)-Verbindungen ähneln aufgrund ähnlicher räumlicher Trennung der Kationen und Anionen im Kristallverbund denen der Tetraazid(III)-Anionen. $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ erscheint kinetisch stabiler zu sein als $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$. Obwohl $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ sicher im Labor gehandhabt werden kann, explodiert diese Verbindung wenn sie einem thermischen Schocktest²⁷ unterzogen wird. Die Explosion von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ erscheint etwas milder und $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ verpufft nur leicht. Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ zeigt zusätzlich zu den Resonanzen, die den Wasserstoffatomen des Pyridinrings zugeordnet werden, ein breites Signal bei $\delta = 13.62$ ppm, das dem Wasserstoffatom am protonierten N-Atom des Pyridinrings zugeordnet wird. Für $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ zeigen die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren die zu erwartenden Signale. Die ^{14}N -NMR-Spektren von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ spiegeln die kovalente Natur der koordinierten Azidliganden wieder. Für $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ sind vier Resonanzen ersichtlich, wovon drei den nichtäquivalenten Stickstoffatomen der kovalent gebundenen Azidgruppe zugeordnet werden ($\delta = -142$ (N_β), -163 (N_γ) und -253 (N_α) ppm), und ein breites Signal bei $\delta = -167$ ppm, welches dem protoniertem Stickstoffatom des Pyridinrings zugeordnet wird. Für $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ zeigt das ^{14}N -NMR-Spektrum drei Resonanzen bei $\delta = -141$ (N_β), -165 (N_γ) und -256 (N_α) ppm (Abbildung 1).

Abb. 1 ^{14}N -NMR-Spektrum von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$.



Die ^{75}As -NMR-Spektren von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ weisen relativ scharfe Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = +12$ ppm und $+4$ ppm auf. Die Resonanzen sind damit deutlich im Vergleich zum Signal der Ausgangsverbindung ($[\text{PPh}_4][\text{AsCl}_6]$ $\delta = -392$ ppm)^{29d} zu tiefem Feld verschoben. Das ^{75}As -NMR-Spektrum von $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ ist in Abbildung 2 abgebildet.

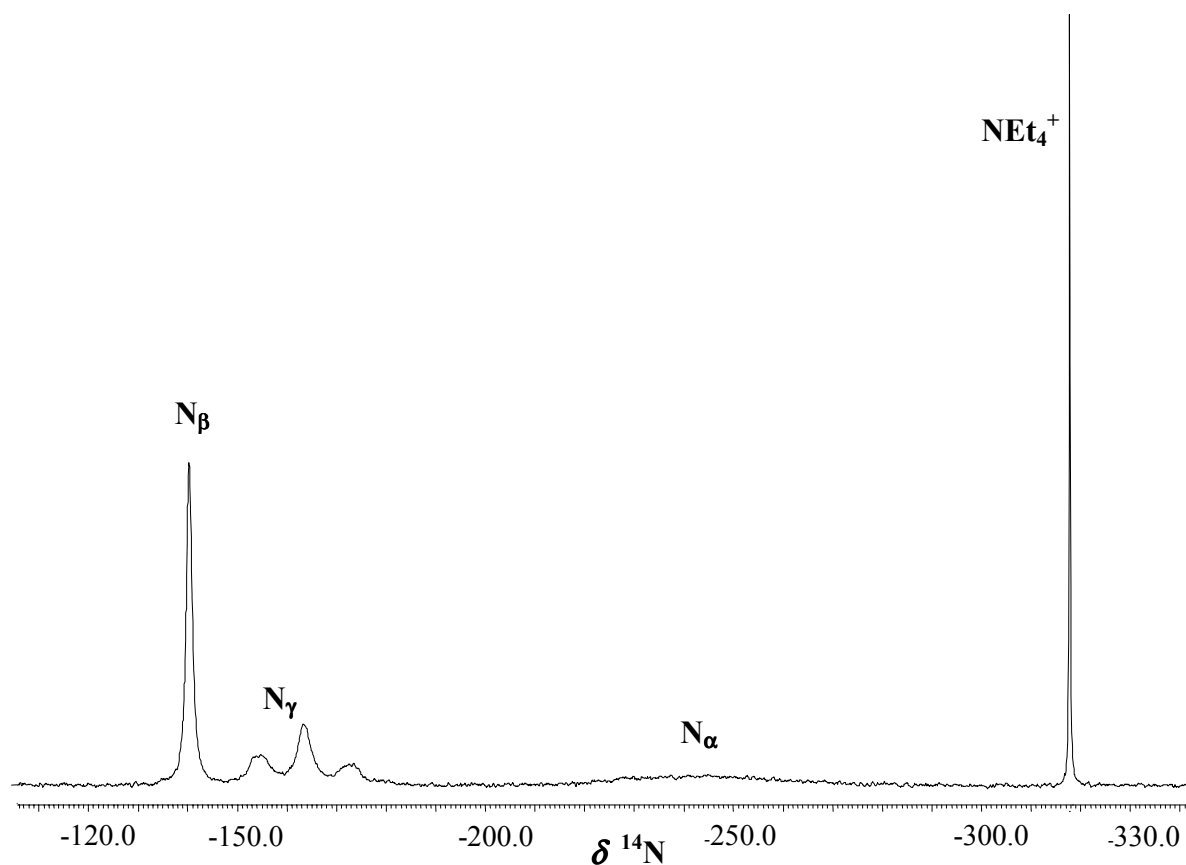
Abb. 2 ^{75}As -NMR-Spektrum von $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$.



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ zeigen die erwarteten Signale (vgl. Experimenteller Teil). $[\text{NEt}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_6]$ ist nur in DMSO löslich. Das ^{121}Sb -NMR-Spektrum zeigt ein relativ scharfes Signal bei $\delta = -3$ ppm, was auf eine symmetrische hexakoordinierte Antimonspezies in Lösung hindeutet. Die chemische Verschiebung liegt im selben Bereich wie für SbF_6^- ($\delta = 88$ ppm) und SbCl_6^- ($\delta = 0$ ppm).³³ Das ^{14}N -NMR-Spektrum zeigt zusätzlich zu einem sehr scharfen Signal bei $\delta = -318$ ppm, das dem Stickstoffatom des NEt_4^+ -Kations zugeordnet wird, typische Resonanzen die den nichtäquivalenten Stickstoffatomen der Azidgruppen entsprechen. Das N_β -Atom zeigt eine Resonanz bei

$\delta = -141$ ppm und das N_{α} -Atom ein sehr breites Signal bei -244 ppm. Für das terminale N_{γ} -Atom werden drei Signale bei $\delta = -154, -163$ und -173 ppm beobachtet (Abbildung 3). Vermutlich liegen in Lösung assoziierte Antimonazid-Verbindungen, ähnlich der $Sb_2F_{11}^-$ - oder $Sb_3F_{16}^-$ -Anionen vor. Die Elementaranalyse und Schwingungsspektren deuten jedoch auf diskrete $Sb(N_3)_6^-$ -Anionen im festen Zustand hin. Eine andere Erklärung wären partielle Wechselwirkungen der terminalen mit den Stickstoffatomen der NEt_4^+ -Kationen oder den DMSO-Lösemittelmolekülen. Diese Wechselwirkungen würden unterschiedliche N_{γ} -Atome bewirken, und die Resonanzen im ^{14}N -NMR-Spektrum erklären. Ein ähnlicher Unterschied zwischen Lösung und festem Zustand wurde auch beim Palladiumazid-Komplex $[Pd(NH_3)_4][Pd(N_3)_4]$ beobachtet.³⁶

Abb. 3 ^{14}N -NMR-Spektrum von $[NEt_4][Sb(N_3)_6]$.



Versuche, die reinen Pentaazide $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ zu isolieren, führten zu Explosionen. Dabei wurde aus den verwendeten Reaktionsgefäßen nur pulverisiertes Glas erhalten. In einem Versuch wurde eine Lösung von AsF_5 in SO_2 mit einem Überschuss an TMS-N_3 umgesetzt. Die Reaktionslösung kann problemlos bei Raumtemperatur gehandhabt werden. Versuche das Produkt bei -78°C zu isolieren schlugen fehl, und führten zu Explosionen während der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches. Reines Arsenpentaazid ist vermutlich wie AsCl_5 ,³⁴ höchst instabil. AsCl_5 zersetzt sich bereits über -50°C in AsCl_3 und Cl_2 . PCl_5 und SbCl_5 sind stabil. Die Instabilität von AsCl_5 wird der *d*-Blockkontraktion (*post transition metal effect*) und der relativen Schwachheit der As-Cl-Bindung zugeschoben (vgl. Kap 3.4). Es wurde versucht, $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ auf zwei verschiedenen Reaktionswegen zu synthetisieren. In einem Experiment wurde SbF_5 mit einem Überschuss an TMS-N_3 in SO_2 -Lösung umgesetzt. In einem zweiten Versuch wurden SbCl_5 und TMS-N_3 in CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen konnten die Reaktionsmischungen ohne Zersetzung oder Stickstoffbildung bis Raumtemperatur erwärmt werden. Die Lösemittel, resultierendes $\text{TMS-F}(\text{Cl})$ und der Überschuss an TMS-N_3 konnten im dynamischen Vakuum entfernt werden. Dieser Prozess wurde gestoppt, sobald keine weitere Verdampfung beobachtet wurde. In beiden Fällen wurden leicht gelbliche Öle isoliert. ^{14}N -NMR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an diesen Ölen lassen auf die intermediäre Bildung eines Lewis-Säure-Base-Adduktes der Form $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_3\text{-TMS}$ schließen. Die Spektren zeigen Signale bzw. Resonanzen die einer Antimonazid-Verbindung und TMS-N_3 zugeordnet werden können. Dieses intermediäre Addukt scheint ein sehr schwaches Addukt zu sein. Versuche das koordinierende TMS-N_3 im dynamischen Vakuum zu entfernen, führten zu heftigen Explosionen. Eine ähnliche Adduktbildung konnte im Falle von $\text{As}(\text{N}_3)_5$ nicht beobachtet werden. Dies ist im Einklang mit Studien über stickstoffkoordinierte Lewis-Säure-Base-Addukte von $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$. Es zeigte sich, dass Antimonpentaazid stabilere Addukte bildet (*s.* Kap. 3.3).³⁵

3.1.3 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

Tabelle 3 und 4 geben einen Überblick über ausgewählte, auf B3LYP-Niveau berechnete und experimentell bestimmte Schwingungsfrequenzen aller binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen wieder. Die Schwingungsspektren der Verbindungen $\text{As}(\text{N}_3)_3$, $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ wurden nochmals untersucht, um eine exakte und detaillierte Zuordnung der Normalschwingungen zu erhalten. Die hier beschriebenen schwingungsspektroskopischen Daten der Verbindungen $\text{As}(\text{N}_3)_3$, $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ stimmen exzellent mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein.^{13,14,21}

Die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen stimmen sehr gut mit den auf B3LYP-Niveau berechneten Daten überein, so dass die Richtigkeit der Zuordnungen der Normalschwingungen gewährleistet werden kann. Es sollte jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass die quantenmechanischen Berechnungen für isolierte Moleküle in der Gasphase bei 0°K durchgeführt wurden, und dass geringfügige Differenzen zwischen Gasphasen- und Festkörper-Spektren auftreten können.

Für kovalent gebundene Azide werden in der Literatur vier verschiedene Schwingungsmodi diskutiert ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$, δN_3 und νMN), und für jeden Modus eine Beispielsschwingung angegeben.^{9,13,14,23,36} Jedoch werden in den Schwingungsspektren oft 8-10 Banden beobachtet, die den Schwingungen der Azidgruppen zugeordnet werden können. Eine vollständige und exakte Zuordnung der erhaltenen Banden ist aufgrund der komplexen Strukturen mancher kovalenter Azidverbindungen schwierig. Um eine detailliertere Zuordnung zu ermöglichen, wurden in vorliegender Arbeit die Schwingungsspektren aller binären kationischen, neutralen und anionischen Arsenazid- und Antimonazid-Spezies auf B3LYP-Niveau berechnet und mit den experimentell bestimmten Schwingungsdaten verglichen.

Die gemessenen IR- und Ramanspektren aller binären Verbindungen zeigen alle charakteristischen Banden kovalent gebundener Azide. Die kovalente Natur der Azidliganden wird sowohl durch das gleichzeitige Auftreten der antisymmetrischen (ca. 2100 cm^{-1}) und der symmetrischen Valenzschwingung (ca. 1270 cm^{-1}) der Azidgruppen im IR- und Raman-Spektrum als auch durch die ebenfalls im IR- und Raman-Spektrum auftretenden starken Banden zwischen 365 cm^{-1} und 472 cm^{-1} , die den As-N- bzw. Sb-N-Streckschwingungen zugeordnet werden können, bestätigt.³⁷

Die antisymmetrische Streckschwingung kovalenter Azide wird in Schwingungsspektren bei ca. 2100 cm^{-1} beobachtet. Für diesen Schwingungsmodus werden mehr Schwingungen erwartet, wenn mehr als eine Azid-Einheit im Molekül präsent ist. Dieser Schwingungsmodus

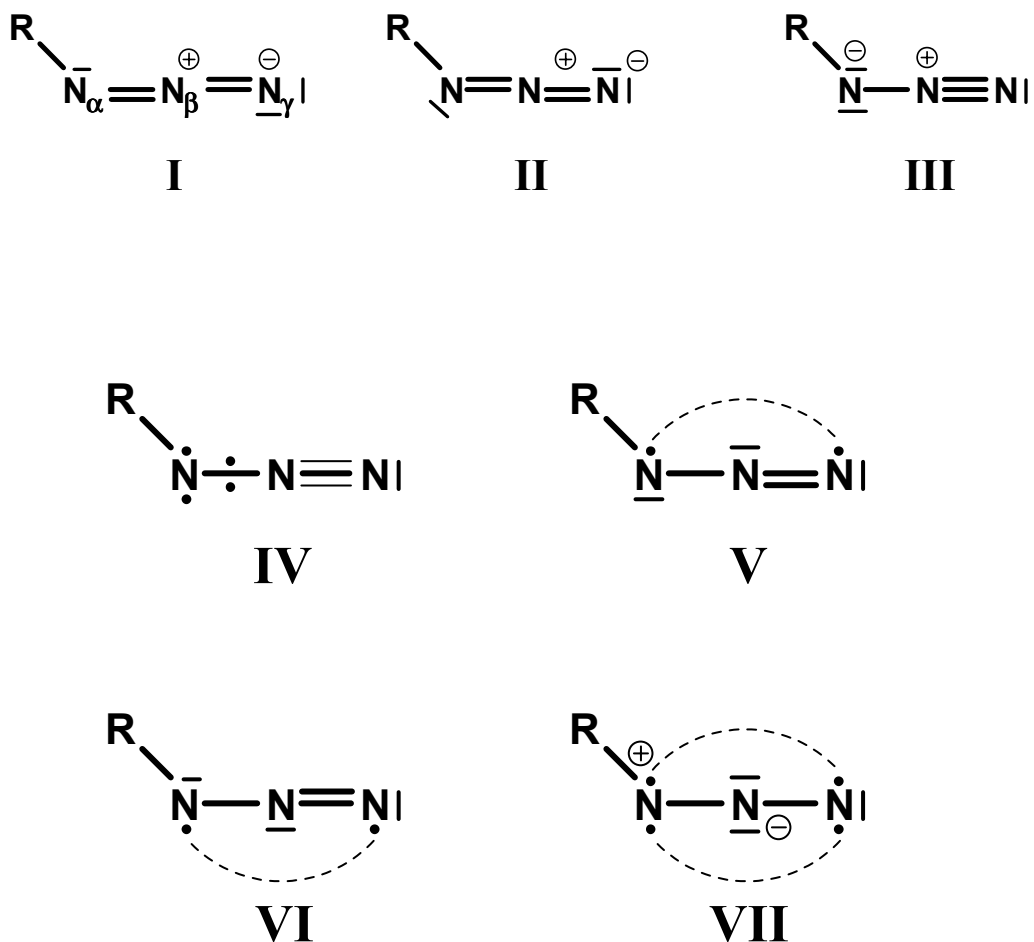
kann in eine $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -“*in phase*”-Schwingung und in eine $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -“*out of phase*”-Schwingung unterteilt werden. Erstere “*in phase*”-Schwingung erscheint den Berechnungen (B3LYP) zufolge bei höheren Wellenzahlen. Dieser Modus kann als Schwingung beschrieben werden, bei dem sich die Symmetrie des Moleküls nicht ändert, wohingegen die Symmetrie bei der “*out of phase*”-Schwingung verändert wird. Es zeigt sich, dass die experimentell beobachteten und berechneten Frequenzen der antisymmetrischen Streckschwingungen der Azidgruppen für das $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$ -Kation zu höheren Wellenzahlen verschoben sind (vgl. Tabelle 3), gefolgt von den Neutralverbindungen ($\text{As}(\text{N}_3)_3$ und $\text{As}(\text{N}_3)_5$) und den anionischen Spezies $\text{As}(\text{N}_3)_4^-$ und $\text{As}(\text{N}_3)_6^-$. Die gleiche Tendenz wird auch bei den binären Antimonaziden (vgl. Tabelle 4), wenn auch weniger ausgeprägt als bei den Arsenverbindungen, beobachtet. In Übereinstimmung damit stehen die berechneten N-N-Abstände aller binären Azide (s. Kap. 3.1.4).

Die gleiche Unterscheidung in “*in/out of phase*”-Schwingungen kann für die symmetrische Streckschwingung der Azidgruppen vorgenommen werden, die zwischen 1200 - 1300 cm^{-1} beobachtet wird. Auch hier kann eine ähnliche Tendenz diskutiert werden. Die berechneten und experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen der symmetrischen Streckschwingung erscheinen für die kationischen $\text{M}(\text{N}_3)_4^+$ -Spezies ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$), im Gegensatz zu der antisymmetrischen Streckschwingung, bei niedrigeren Wellenzahlen, gefolgt von den neutralen $\text{M}(\text{N}_3)_3$ - und $\text{M}(\text{N}_3)_5$ -Verbindungen, und den anionischen Verbindungen $\text{M}(\text{N}_3)_4^-$ und $\text{M}(\text{N}_3)_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$), welche die höchsten Frequenzen für die symmetrische Streckschwingung aufweisen. Diese Tendenz ist bei $\text{M} = \text{Sb}$ nicht so stark ausgeprägt, als bei $\text{M} = \text{As}$.

Diese Ergebnisse deuten auf einen höheren Anteil der Lewisformel III (s. Schema 1) für die Azidliganden in den Verbindungen $\text{M}(\text{N}_3)_4^+$, $\text{M}(\text{N}_3)_3$ und $\text{M}(\text{N}_3)_5$ hin, die eine höhere Bindungsordnung zwischen den N_β - und N_γ -Stickstoffatomen repräsentiert, wohingegen die Azidliganden in den anionischen Verbindungen $\text{M}(\text{N}_3)_4^-$ und $\text{M}(\text{N}_3)_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) mehr zu Lewisformel I und II in Schema 1, mit einer niedrigeren Bindungsordnung zwischen dem N_β - und N_γ -Stickstoffatom, tendieren.

Generell zeigt sich, dass, wenn lokalisierte Molekülorbitale (LMO) in Betracht gezogen werden, um die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit kovalenter Azide zu beschreiben, die *increased valence structure* IV zu 25 kanonischen Lewis-Strukturen, die die Strukturen I - III und V - VII beinhalten, äquivalent ist (R = monoatomare Gruppe).^{38,39}

Schema 1



Die auf B3LYP-Niveau durchgeführten Rechnungen ergeben, dass die Deformationsschwingung der Azidgruppe vier Normalschwingungen besitzt. Zwei Schwingungen können als "in/out of phase"-Schwingungen einer Ebene ($634 - 687 \text{ cm}^{-1}$) beschrieben werden, die anderen zwei Schwingungen als "in/out of phase"-Schwingungen einer Ebene, die senkrecht zur Ersten steht ($560 - 617 \text{ cm}^{-1}$). Die δN_3 "in phase"-Schwingungen ergeben Banden, die im Vergleich zur den δN_3 "out of phase"-Schwingungen zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Die Arsen- und Antimon-Stickstoff-Streckschwingungen können ebenfalls in eine symmetrische Schwingung, bei der sich die Symmetrie des Moleküls nicht ändert, und eine antisymmetrische Schwingung, bei der die Symmetrie verändert wird, unterteilt werden. Die höchsten Wellenzahlen zeigen die kationischen und neutralen Verbindungen, gefolgt von den anionischen Spezies, was mit den

berechneten und experimentell bestimmten M-N-Abständen ($M = \text{As}, \text{Sb}$) gut übereinstimmt. Die Deformationsschwingungen der As-N- bzw. Sb-N-Bindungen können den Banden zwischen $226 - 291 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet werden. Die Tabellen 3 und 4 zeigen jeweils eine As-N- bzw. Sb-N-Deformationsschwingung für alle dargestellten binären Arsen- und Antimonazide. In den Raman- und IR-Spektren der Verbindungen sind jedoch mehrere Banden, die diesem Schwingungsmodus zugeordnet werden können, ersichtlich. Eine vollständige und exakte Zuordnung dieser Banden ist aufgrund Kombinationen dieses Schwingungstyps mit Torsionsschwingungen des Moleküls, erschwert. Alle beschriebenen Schwingungen stimmen gut mit denen in der Literatur beschriebener Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen überein.^{9,13,14,21,25,35}

Die beschriebenen Tendenzen wurden ebenso in einer vergleichenden Studie über die binären Phosphorazide $\text{P}(\text{N}_3)_3$, $\text{P}(\text{N}_3)_5$ und $\text{P}(\text{N}_3)_4^+$ beobachtet.⁶

In Abbildung 4 ist das Ramanspektrum von $[\text{NMe}_4][[\text{As}(\text{N}_3)_4]$ abgebildet.

Abb. 4 Ramanspektrum von $[\text{NMe}_4][[\text{As}(\text{N}_3)_4]$.

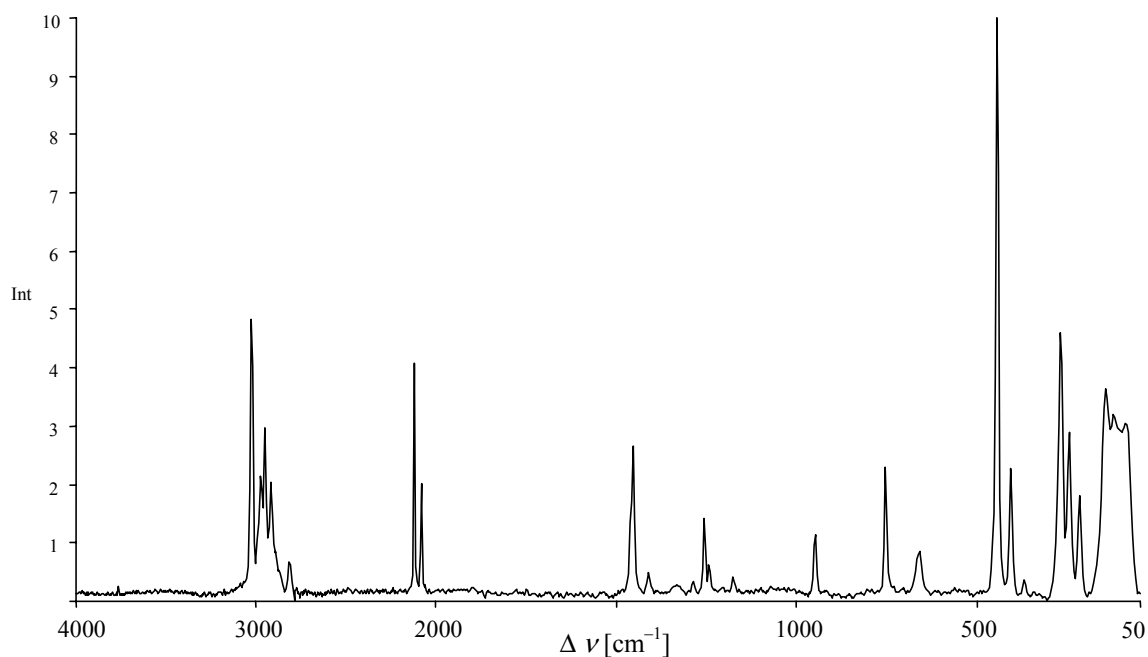


Tabelle 3 Ausgewählte berechnete und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] und Zuordnung für binäre Arsenazid-Spezies.

Zuordnung	$\text{As}(\text{N}_3)_3$			$\text{As}(\text{N}_3)_4^{-\text{a}}$			$\text{As}(\text{N}_3)_6^{-\text{d}}$			$\text{As}(\text{N}_3)_6^{-\text{e}}$	
	IR	Raman	Ber. ^b	IR	Raman	Ber. ^b monomer	IR	Raman	IR	Raman	Ber. ^b dimer
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“in phase” ²		2115 (2.5)	2284 (469)	2130 s	2121 (4)	2215 (225)		2112 (2.5)		2110 (3.5)	2234 (1651)
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“out of phase” ²	2088 vs		2265 (599)		2082 (2)	2193 (2091)		2081 (1)	2085 vs	2084 (1.5)	2228 (729)
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ –“in phase” ²	1243 s	1238 (1.5)	1329 (126)	1262 m	1258 (1.5)	1350 (103)		1273 (0.5)	1270 s	1279 (3.5)	1347 (321)
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ –“out of phase” ²		1226 (1.5)	1297 (226)		1243 (0.5)	1345 (221)		1248 (0.5)		1279 (3.5)	1344 (162)
δN_3 –“in phase” ²		667 (3)	672 (25)	676 w		671 (38)			688 s	681 (1.5)	689 (77)
δN_3 –“out of phase” ²	662 m		660 (14)	664 m	663 (1)	670 (16)				670 (1)	669 (1.5)
δN_3 –“in phase/90°” ²			598 (10)			628 (17)					683 (28)
δN_3 –“out of phase/90°” ²	565 m		578 (9)	597 w		603 (7)					594 (47)
$\nu_{\text{as}}\text{AsN}$		472 (10)	482 (22)	428 vw	447 (10)	428 (23)				428 (23)	436 (77)
$\nu_{\text{s}}\text{AsN}$	450 m		449 (70)		410 (2)	391 (98)				391 (98)	430 (27)
δAsN		263 (3.5)	304 (18)		271 (4)	290 (298)				290 (298)	287 (88)

Zuordnung	$\text{As}(\text{N}_3)_4^{+\text{c}}$			$\text{As}(\text{N}_3)_5$			$\text{As}(\text{N}_3)_6^{-\text{d}}$			$\text{As}(\text{N}_3)_6^{-\text{e}}$	
	IR	Raman	Ber. ^b	IR	Raman	Ber. ^b	IR	Raman	IR	Raman	Ber. ^b
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“in phase” ²	2129 s	2134 (2)	2312 (288)	2267 (643)							
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“out of phase” ²			2304 (505)	2259 (936)	2086 s	2081 (1)	2085 vs	2084 (1.5)	2084 (1.5)	2228 (729)	
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ –“in phase” ²			1248 (455)	1326 (321)	1277 s	1273 (0.5)	1270 s	1279 (3.5)	1347 (321)		
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ –“out of phase” ²	1245 m	1242 (1)	1247 (276)	1283 (404)							1344 (162)
δN_3 –“in phase” ²	688 w	698 (1)	681 (57)	693 (78)							
δN_3 –“out of phase” ²	662 m		675 (15)	684 (44)	666 w	670 (1)					683 (28)
δN_3 –“in phase/90°” ²			544 (17)	593 (13)							594 (47)
δN_3 –“out of phase/90°” ²			519 (49)	581 (15)							592 (7)
$\nu_{\text{as}}\text{AsN}$		433 (10)	451 (37)	452 (108)	418 s	415 (10)	416 s	416 (10)	404 (152)		
$\nu_{\text{s}}\text{AsN}$		416 (4)	439 (70)	447 (97)					398 (177)		
δAsN		291 (1)	295 (10)	301 (22)		288 (1)			305 (60)		

^a NMe_4^+ -Salz. ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol^{-1}]. ^c AsF_6^- -Salz. ^d Py-H^+ -Salz. ^e PPH_4^+ -Salz.

Tabelle 4 Ausgewählte berechnete und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] und Zuordnung für binäre Antimonazid-Spezies

Zuordnung	$\text{Sb}(\text{N}_3)_3$			$\text{Sb}(\text{N}_3)_4^{-\text{a}}$			
	IR	Raman	Ber. ^b	IR	Raman	Ber. ^b monomer	Ber. ^b dimer
$\text{V}_{\text{as}}\text{N}_3$ – “in phase” ²	2157 m		2275 (579)	2131 w		2248 (712)	2242 (1708)
$\text{V}_{\text{as}}\text{N}_3$ – “out of phase” ²	2100 vs	2113 (4)	2243 (804)	2079 m	2084 (2)	2225 (715)	2208 (3280)
$\text{V}_{\text{s}}\text{N}_3$ – “in phase” ²	1255 s	1263 (2)	1342 (146)	1260 s	1273 (0.5)	1358 (155)	1368 (277)
$\text{V}_{\text{s}}\text{N}_3$ – “out of phase” ²	1210 m		1315 (195)			1350 (147)	1344 (253)
δN_3 – “in phase” ²	680 s		649 (16)	698 m	681 (3)	669 (3)	679 (23)
δN_3 – “out of phase” ²		667 (2)	645 (9)	669 w	646 (1)	664 (41)	660 (31)
δN_3 – “in phase/90°” ²	560 w		588 (8)		617 (2)	624 (19)	620 (23)
δN_3 – “out of phase/90°” ²			580 (9)			609 (10)	605 (10)
$\text{V}_{\text{as}}\text{SbN}$	424 m		414 (59)		402 (3)	400 (21)	414 (58)
$\text{V}_{\text{s}}\text{SbN}$	401 m	377 (5)	408 (93)		365 (2)	372 (80)	342 (72)
δSbN		252 (4)	246 (20)		233 (3.5)	232 (35)	232 (306)
Zuordnung	$\text{Sb}(\text{N}_3)_4^{+\text{c}}$		$\text{Sb}(\text{N}_3)_5$		$\text{Sb}(\text{N}_3)_6^{-\text{d}}$		
	IR	Raman	Ber.^b	Ber.^b	IR	Raman	Ber.^b
$\text{V}_{\text{as}}\text{N}_3$ – “in phase” ²		2129 (2)	2279 (318)	2262 (362)			2238 (1715)
$\text{V}_{\text{as}}\text{N}_3$ – “out of phase” ²	2113 vs		2274 (640)	2256 (1100)	2081 vs	2083 (2.5)	2232 (847)
$\text{V}_{\text{s}}\text{N}_3$ – “in phase” ²		1286 (1.5)	1249 (405)	1326 (240)		1298 (1.5)	1351 (324)
$\text{V}_{\text{s}}\text{N}_3$ – “out of phase” ²	1260 s		1248 (232)	1298 (295)	1256 s		1348 (180)
δN_3 – “in phase” ²	628 s	672 (3.5)	625 (20)	662 (55)			670 (53)
δN_3 – “out of phase” ²			612 (0)	655 (55)	666 w	668 (2.5)	667 (17)
δN_3 – “in phase/90°” ²			547 (15)	589 (10)			600 (44)
δN_3 – “out of phase/90°” ²			546 (1)	585 (12)	576 vw		597 (7)
$\text{V}_{\text{as}}\text{SbN}$			461 (39)	439 (79)	405 w	412 (10)	404 (106)
$\text{V}_{\text{s}}\text{SbN}$	435 m	421 (10)	454 (35)	428 (73)		394 (7)	398 (123)
δSbN		237 (4.5)	234 (16)	250 (30)		226 (3)	233 (73)

^a PPh_4^+ -Salz. ^b in Klammern: IR-Intensität [km mol^{-1}]. ^c $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -Salz. ^d NEt_4^+ -Salz.

3.1.4 Berechnete Strukturen der binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen

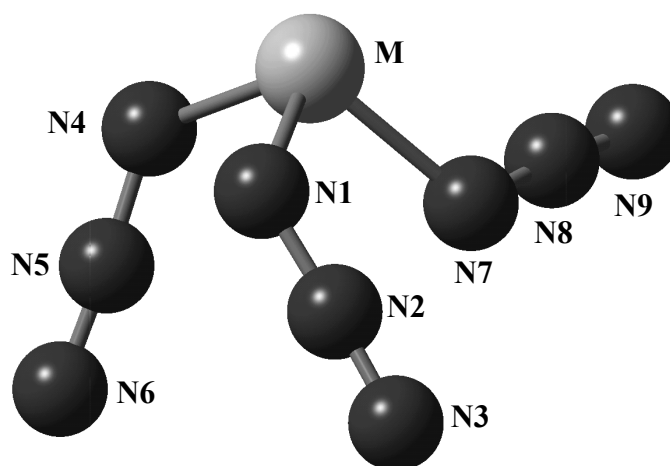
Die Molekülstrukturen aller ionischen und neutralen binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen wurden auf HF-Niveau in C_1 -Symmetrie optimiert. Die Berechnungen lokaler Minimumstrukturen ($NIMAG = 0$) ergaben für die kationischen $M(N_3)_4^+$ -Spezies S_4 -Symmetrie, S_6 -Symmetrie für die Hexaazidanionen $M(N_3)_6^-$, C_s -Symmetrie für die monomeren $M(N_3)_4^-$ -Anionen und neutralen $M(N_3)_5$ -Verbindungen und S_2 -Symmetrie für die dimeren $M(N_3)_4^-$ -Anionen ($M = As, Sb$). Daher wurden die Strukturen auf B3LYP-Niveau in S_2 -, S_4 -, S_6 - und C_s -Symmetrie optimiert. Die HF-Berechnungen ergaben für die neutralen $M(N_3)_3$ -Azid-Spezies C_1 -Symmetrie. Infolgedessen wurden die molekularen Strukturen von $M(N_3)_3$ ($M = As, Sb$) in C_1 -Symmetrie auf B3LYP-Niveau optimiert. Die auf B3LYP-Niveau berechneten Strukturen aller binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen zeigen lokale Minima ($NIMAG = 0$).

Klapötke *et al.* berichteten über die in C_3 -Symmetrie berechneten molekularen Strukturen von $As(N_3)_3$ und $Sb(N_3)_3$. Es konnten zwei lokale Minimumstrukturen für beide Verbindungen berechnet werden. Eine Struktur kann als *cis*-Struktur beschrieben werden, in der die Azidgruppen zu dem am Zentralatom (As, Sb) lokalisierten freien Elektronenpaar in *cis*-Position angeordnet sind. In der zweiten berechneten Struktur sind die Azidliganden zu dem freien Elektronenpaar des Zentralatoms *trans*-ständig.^{4,21} In dieser Arbeit wurden lokale Minimumstrukturen für $M(N_3)_3$ ($M = As, Sb$) auf B3LYP-Niveau berechnet, in denen zwei Azidliganden *trans*-ständig und ein Azidligand *cis* orientiert sind (Abbildung 5). Diese berechneten Strukturen sind geringfügig energetisch begünstigt (ca. 3 kcal/mol). Ausgewählte berechnete Strukturparameter aller beschriebenen binären Arsenazide und Antimonazide sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Die Zentralatome von $As(N_3)_3$ und $Sb(N_3)_3$ (Abbildung 5) sind pyramidal von drei Azidgruppen, wovon zwei *trans*- und eine *cis*-stehend zu einem freien Elektronenpaar am Zentralatom sind, und einem freien Elektronenpaar umgeben. Die Azidgruppen in $M(N_3)_3$ ($M = As, Sb$) sind, wie für kovalent gebundene Azide erwartet, mit N-N-N-Bindungswinkel von ca. 175° leicht gewinkelt. Ein interessantes, obwohl nicht unerwartetes,⁴⁰ strukturelles Merkmal sind die Bindungswinkel zwischen den Stickstoffatomen und den Zentralatomen (N-M-N). Sie liegen in einem Bereich zwischen 90.5° und 103.4° , was auf ein stereochemisch wirksames freies Elektronenpaar an den Metallzentren schließen läßt.

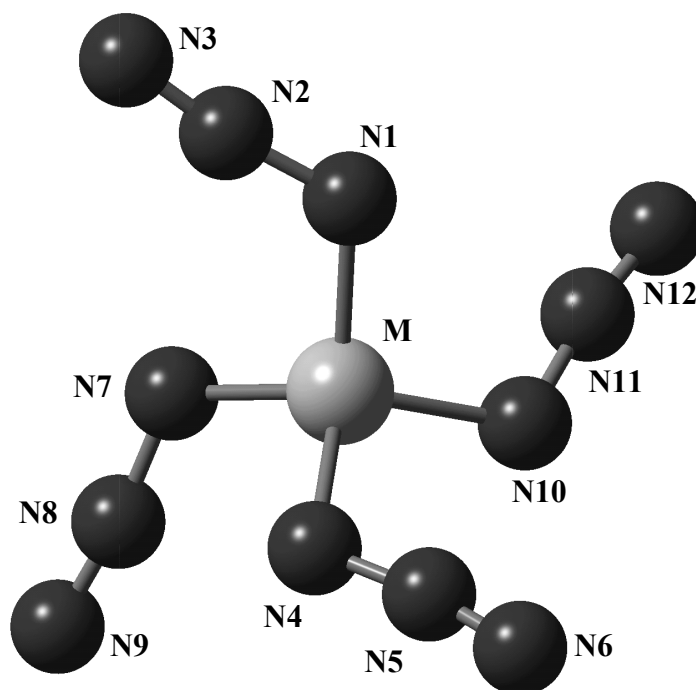
Die durchschnittlichen M-N-Bindungslängen betragen für $\text{As}(\text{N}_3)_3$ 1.888 Å und für $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ 2.076 Å. Die berechneten (B3LYP) Strukturparameter von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ stimmen gut mit den experimentell bestimmten Bindungslängen und Bindungswinkeln der azidsubstituierten Verbindung $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ gut überein (vgl. Kap. 3.2.4).²⁵

Abb. 5 Berechnete (B3LYP) Molekülstrukturen von $\text{M}(\text{N}_3)_3$ (M = As, Sb).

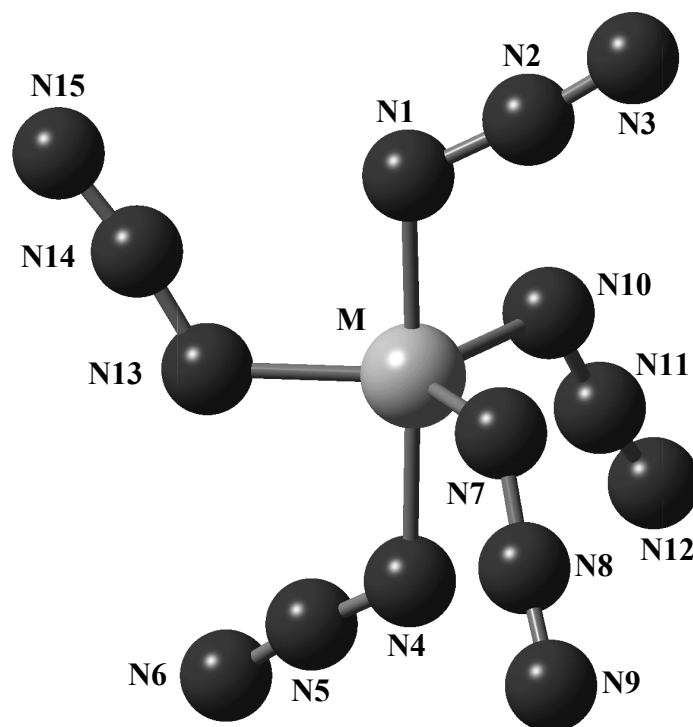


Die $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$ - und $\text{Sb}(\text{N}_3)_4^+$ -Kationen (Abbildung 6) sind mit beinahe ideal tetraedrischen N-M-N-Bindungswinkeln tetraedrisch von vier Azidliganden umgeben (ideale S_4 -Symmetrie). Die Azid-Einheiten in beiden kationischen Spezies sind mit N-N-N-Bindungswinkel von ca. 171.5° leicht gewinkelt. Der durchschnittliche M-N-N-Bindungswinkel von 118.7° ist, verglichen mit den M-N-N-Winkeln der Triazide, aufgrund der unterschiedlichen Lokalisierung der freien aktiven Elektronenpaare an den N1-Stickstoffatomen der Azid-Einheiten geringfügig kleiner. Die M-N-Bindungslängen betragen für das $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$ -Kation 1.795 Å und für das $\text{Sb}(\text{N}_3)_4^+$ -Kation 2.009 Å und sind somit deutlich kürzer verglichen mit den Triaziden.

Abb. 6 Berechnete (B3LYP) Molekülstrukturen der kationischen $M(N_3)_4^+$ -Spezies (M = As, Sb).



Die Strukturen der berechneten Verbindungen $As(N_3)_5$ und $Sb(N_3)_5$ (Abbildung 7) sind dadurch gekennzeichnet, dass die Zentralatome trigonal bipyramidal von fünf Azidliganden umgeben sind. Die Symmetrie der Moleküle wird aufgrund der sterischen Wirksamkeit der Azid-Einheiten von D_{3h} nach C_s erniedrigt. Die N-N-N-Bindungswinkel sind wie zuvor beschrieben, mit durchschnittlichen N-N-N-Winkeln von 174.6° leicht gewinkelt. In beiden Verbindungen sind die N-M-N-Bindungswinkel zwischen den axialen N_α -Atomen der Azidgruppe, und den Zentralatomen nahezu linear ($As(N_3)_5$ 177.2° ; $Sb(N_3)_5$ 177.4°). Die Bindungswinkel zwischen den axialen und äquatorialen N_α -Atomen der Azidgruppen sind mit 90° nahezu linear, die Winkel zwischen den äquatorialen N_α -Atomen variieren für $As(N_3)_5$ zwischen 114.9° und 123.9° , und für $Sb(N_3)_5$ von 112.7° bis 123.7° . Diese Bindungswinkel liegen damit innerhalb den erwarteten Werten für eine trigonale bipyramidale Anordnung. Die Strukturen sind durch zwei längere M-N-Bindungen für die Azidliganden in axialer Position (As-N1 1.901, As-N4 1.920; Sb-N1 2.067, Sb-N4 2.080 Å), und drei kürzeren M-N-Abständen für die Azid-Einheiten in äquatorialer Position (As-N13 1.860, As-N7/10 1.870; Sb-N13 2.040, Sb-N7/10 2.060 Å) gekennzeichnet.

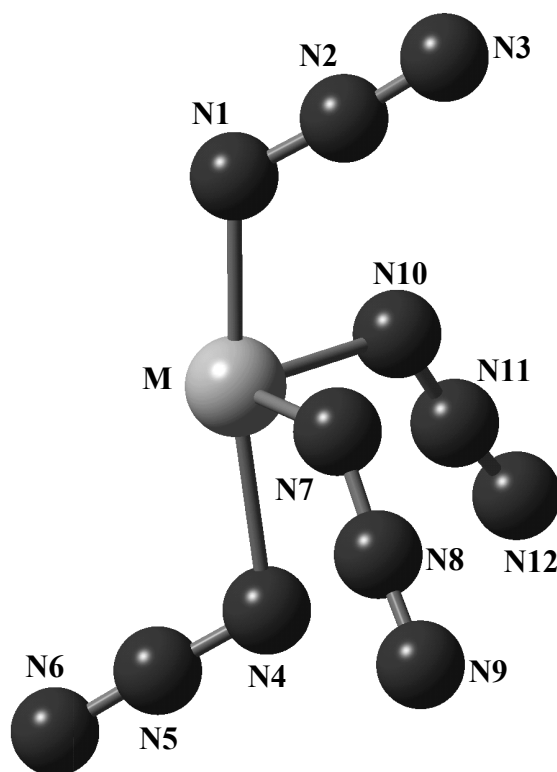
Abb. 7 Berechnete (B3LYP) Molekülstrukturen von $M(N_3)_5$ ($M = As, Sb$).

Die Strukturen der Tetraazido-Anionen der Elemente Arsen und Antimon wurden in einer monomeren und dimeren Form auf B3LYP-Niveau berechnet, da Kristallstrukturanalysen von Tetrahalogen-Anionen von Arsen und Antimon sowohl monomere als auch dimere Form belegen. Während die AsX_4^- -Anionen ($X = Cl, Br, I$) und das $SbCl_4^-$ -Anion (vgl. Kap. 3.1.6) eine dimere Struktur besitzen,⁴¹ zeigt das Tetrafluoroarsenat(III)-Anion eine monomere Struktur.⁴²

Die monomeren $M(N_3)_4^-$ -Anionen ($M = As, Sb$) weisen eine Ψ -trigonal bipyramidale Struktur mit idealer C_3 -Symmetrie auf (Abbildung 8). Die Zentralatome sind von vier Azidliganden und einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar umgeben. Zwei dieser Azidliganden besetzen eine äquatoriale Position, und zwei eine axiale. Gemäss den Vorhersagen des VSEPR-Modells⁴³ besetzen die freien Elektronenpaare eine äquatoriale Position, da freie Elektronenpaare gegenüber koordinierten Azidliganden einen höheren Platzbedarf besitzen. Dementsprechend zeigen die monomeren $M(N_3)_4^-$ -Anionen eine bisphenoidale (SF_4 -Typ) Gestalt, mit zwei längeren axialen Bindungen (As-N1 2.058, As-N4 2.205; Sb-N1 2.208, Sb-N4 2.287 Å) und zwei kürzeren äquatorialen Bindungen (As-N7/10 1.930; Sb-N7/10 2.122 Å). Interessanterweise zeigt eine axiale Azidgruppe (N4-N5-N6) im Vergleich zu der anderen axialen (N1-N2-N3) Azidgruppe eine längere M-N-Bindung. Dies kann vermutlich

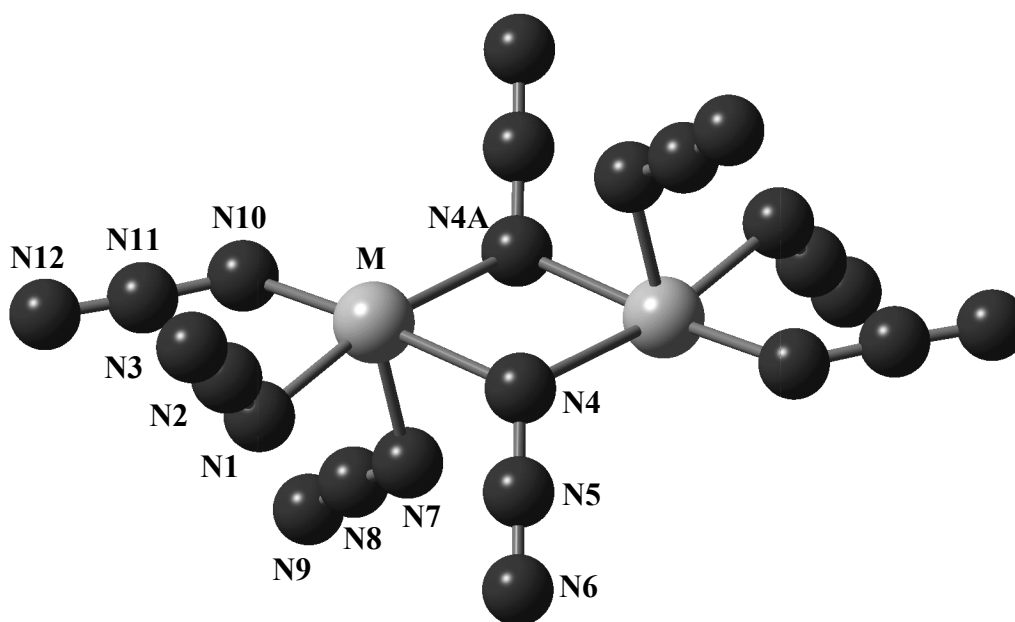
aufgrund der Tatsache erklärt werden, dass die N4-N5-N6-Azid-Einheit dem stereochemisch aktiven *lone-pair* in äquatorialer Position zugewandt ist (*cis*), während die andere N1-N2-N3-Azid-Einheit *trans* angeordnet ist und somit geringere Abstoßung erfährt. Die N-M-N-Bindungswinkel der äquatorialen Azidliganden sind in einem Bereich zwischen 98.4° (Sb) und 99.1° (As), was auf ein stereochemisch aktives *lone-pair* schließen läßt. Die N-M-N-Bindungswinkel zwischen den axialen N_α -Atomen der Azidgruppen und den Metallzentren sind für beide Anionen mit Winkel von 172.7° für $\text{As}(\text{N}_3)_4^-$ und 164.3° für $\text{Sb}(\text{N}_3)_4^-$ leicht gewinkelt, was mit der stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaares erklärt werden kann. Die Bindungswinkel zwischen den axialen und äquatorialen N_α -Atomen der Azid-Einheiten sind aufgrund des Effektes des freien Elektronenpaares in äquatorialer Position, erwartungsgemäß zwischen 84.0° und 88.5° und damit kleiner als 90° .

Abb. 8 Berechnete (B3LYP) Molekülstrukturen der monomeren $\text{M}(\text{N}_3)_4^-$ -Anionen (M = As, Sb).

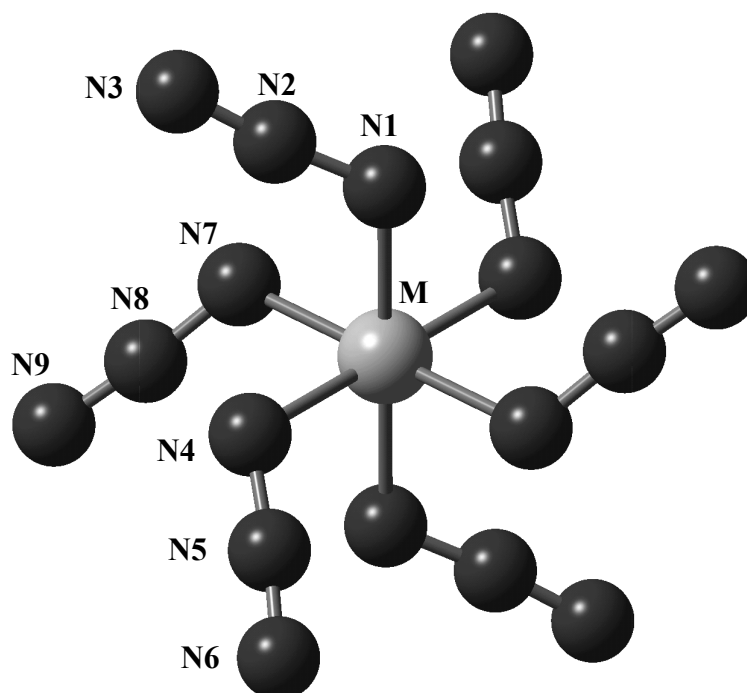


Die auf B3LYP-Niveau berechneten Strukturen der dimeren $[M(N_3)_4]^-$ -Anionen zeigen ideale S_2 -Symmetrie. Zwei monomere $M(N_3)_4^-$ -Einheiten sind über N_α -Atome axialer Azidliganden verbrückt, und bilden somit zentrosymmetrische Dimere (Abbildung 9). Die Zentralatome sind Ψ -oktaedrisch von fünf Azidgruppen und einem stereochemisch aktiven Elektronenpaar umgeben. Jeweils vier Azidliganden besetzen äquatoriale Positionen und eine Azidgruppe eine axiale Position. Die beiden axialen Azidgruppen und die beiden *lone-pairs* sind jeweils *trans* zueinander angeordnet. Die M-N-Bindungslängen der verbrückenden Azide sind nicht äquidistant. Sie sind signifikant gegenüber den terminalen Azidgruppen (As-N1 2.037, As-N10 2.096; Sb-N1 2.225, Sb-N10 2.279 Å) verlängert (As-N4 2.329, As-N4A 2.499; Sb-N4 2.395, Sb-N4A 2.565 Å). Die M-N10-Bindung, die in *trans*-Position zu den verbrückenden Stickstoffatom (N4) stehend ist, ist gegenüber der in *cis*-Position (M-N1) verlängert. Ein merklicher *trans*-Effekt ist erkennbar, der sich in unterschiedlichen M-N10- und M-N1-Bindungslängen widerspiegelt. Letztere Bindung ist kürzer und in *trans*-Position zu der längeren M-N4A-Brückenbindung stehend. Die M-N7-Bindungslängen (As-N7 1.926; Sb 2.098 Å) werden von dem *trans*-Effekt nicht beeinflusst und zeigen deshalb kürzere M-N7-Bindungsabstände. Die N-M-N-Bindungswinkel sind für beide dimere Anionen in einem Bereich zwischen 88.8° und 92.3° und entsprechen deshalb den Erwartungen für Ψ -oktaedrische Strukturen. Interessanterweise ist den Berechnungen (B3LYP) zufolge die Dimerisierung energetisch nicht bevorzugt (As $28.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, Sb $34.2 \text{ kcal mol}^{-1}$), jedoch weisen die berechneten dimeren Strukturen lokale Minima auf. Es erscheint wichtig zu erwähnen, dass die Berechnungen für in der Gasphase isolierte Moleküle bei 0° Kelvin durchgeführt wurden. Die Dimerisierung kann im festen Zustand auch durch Kristallpackungseffekte begünstigt werden.

Abb. 9 Berechnete (B3LYP) Molekülstrukturen der dimeren $[M(N_3)_4]_2^-$ -Anionen (M = As, Sb).



Für die Hexaazidanionen der Elemente Arsen und Antimon wurden lokale Minimumstrukturen in S_6 -Symmetry berechnet (Abbildung 10). Die Gestalt der berechneten Strukturen stimmt exzellent mit den experimentell bestimmten Kristallstrukturen der Hexaazid-Komplexe der Metalle Germanium,⁴⁴ Zinn,⁴⁵ Blei,⁴⁶ Platin^{32a,47} und den in Kapitel 3.1.5 beschriebenen Kristallstrukturen der Verbindungen $[Py-H][As(N_3)_6]$ und $[PPh_4][As(N_3)_6]$ überein. Die Zentralatome sind ideal oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben. Azidliganden, die *trans* zueinander stehen, sind zentrosymmetrisch angeordnet. Die M-N-Bindungslängen betragen für das $As(N_3)_6^-$ -Anion 1.962 Å und für das $Sb(N_3)_6^-$ -Anion 2.118 Å. Die Azid-Einheiten sind mit N-N-N-Winkeln von 174.9° für beide Anionen leicht gewinkelt. Die N-M-N-Bindungswinkel sind erwartungsgemäß für eine oktaedrische Koordination für das $As(N_3)_6^-$ -Anion zwischen 88.5° und 90.5°, und für das $Sb(N_3)_6^-$ -Anion zwischen 88.9° und 91.1°. Die auf B3LYP-Niveau berechneten strukturellen Parameter stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel für die Verbindungen $[PPh_4][As(N_3)_6]^{23}$ und $[Py-H][As(N_3)_6]^{22}$ überein (vgl. Kap. 3.1.5).

Abb. 10 Berechnete (B3LYP) Molekülstrukturen der $M(N_3)_6^-$ -Anionen ($M = As, Sb$).

Werden die berechneten strukturellen Parameter aller beschriebenen binären Azidverbindungen der Elemente Arsen und Antimon miteinander verglichen, so wird eine signifikante Tendenz offensichtlich. Die kationischen Spezies $M(N_3)_4^+$ zeigen mit 1.795 Å (As) und 2.009 Å (Sb) die deutlich kürzesten durchschnittlichen M-N-Bindungslängen, gefolgt von den neutralen Verbindungen $M(N_3)_5$ (As-N 1.884 Å, Sb-N 2.061 Å) und $M(N_3)_3$ (As-N 1.888 Å, Sb-N 2.076 Å). Die anionischen Spezies weisen die längsten M-N-Abstände auf. Die Anionen in der Oxidationsstufe (V) (As-N 1.962 Å, Sb-N 2.118 Å) sind verglichen mit den anionischen Verbindungen in der Oxidationsstufe (III) (monomer, As-N 2.031 Å, Sb-N 2.185 Å; dimer As-N 2.177 Å, Sb-N 2.312 Å) geringfügig kürzer.

Die N-N-Abstände innerhalb der Azidgruppen zeigen eine ähnlich Tendenz in gleicher Reihenfolge. Die kationischen Verbindungen zeigen die längsten N_α - N_β - und die kürzesten N_β - N_γ -Bindungslängen, gefolgt von den Neutralverbindungen und den anionischen Verbindungen (vgl. Tabelle 5). Dementsprechend ist die Bindungsordnung zwischen dem N_β und N_γ -Stickstoffatom (vgl. Lewisformel III, Schema 1) für die kationischen Azidverbindungen am höchsten, gefolgt von den neutralen Aziden. Die anionischen Azide haben eine niedrigere Bindungsordnung zwischen N_β und N_γ (Lewisformel I und II,

Schema 1). Diese Tendenzen stimmen gut mit mit den experimentell bestimmten und auf B3LYP-Niveau berechneten Schwingungsdaten überein (vgl. Kap. 3.1.3).

Die relativ kurzen N_β - N_γ -Bindungslängen könnten eine Erklärung für die gesteigerte Explosivität der kationischen Verbindung im Vergleich zu den anionischen Aziden sein. Die Eliminierung von N_2 aus der Azidgruppe kann durch eine höhere Bindungsordnung zwischen N_β und N_γ begünstigt sein.

Tabelle 5 Ausgewählte berechnete (B3LYP) Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für binäre Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen.

	$\text{As}(\text{N}_3)_3$	$\text{As}(\text{N}_3)_4^-$	$[\text{As}(\text{N}_3)_4^-]_2$	$\text{As}(\text{N}_3)_4^+$	$\text{As}(\text{N}_3)_5$	$\text{As}(\text{N}_3)_6^-$
Symmetrie	C_1	C_s	S_2	S_4	C_s	S_6
<i>NIMAG</i>	0	0	0	0	0	0
<i>zpe</i> [kcal mol⁻¹]	24.5	32.2	65.5	32.9	41.5	49.7
<i>d</i>(As-N1)	1.874	2.058	2.037	1.795	1.901	1.962
<i>d</i>(N1-N2)	1.239	1.217	1.216	1.264	1.235	1.224
<i>d</i>(N2-N3)	1.138	1.153	1.155	1.127	1.139	1.146
\angle(As-N1-N2)	121.2	120.9	118.2	118.3	117.2	117.5
\angle(N1-N2-N3)	174.3	176.7	175.8	171.2	174.6	174.9
\angle(N1-As-N4)	103.4	172.7	88.5	120.2	177.2	89.5
\angle(N1-As-N7)	94.3	86.9	87.5	104.4	88.8	90.5
\angle(N4-As-N7)	98.1	88.5	82.9	104.4	90.5	89.5
	$\text{Sb}(\text{N}_3)_3$	$\text{Sb}(\text{N}_3)_4^-$	$[\text{Sb}(\text{N}_3)_4^-]_2$	$\text{Sb}(\text{N}_3)_4^+$	$\text{Sb}(\text{N}_3)_5$	$\text{Sb}(\text{N}_3)_6^-$
Symmetrie	C_1	C_s	S_2	S_4	C_s	S_6
<i>NIMAG</i>	0	0	0	0	0	0
<i>zpe</i> [kcal mol⁻¹]	23.9	31.9	63.8	31.5	40.4	48.7
<i>d</i>(Sb-N1)	2.078	2.208	2.225	2.009	2.067	2.118
<i>d</i>(N1-N2)	1.235	1.218	1.214	1.260	1.236	1.225
<i>d</i>(N2-N3)	1.141	1.153	1.157	1.131	1.140	1.146
\angle(Sb-N1-N2)	121.4	122.7	119.8	119.6	118.3	118.9
\angle(N1-N2-N3)	175.1	176.4	176.7	172.0	174.3	174.9
\angle(N1-Sb-N4)	98.5	164.3	90.0	122.3	177.4	88.9
\angle(N1-Sb-N7)	90.5	84.0	85.1	103.5	89.3	91.1
\angle(N4-Sb-N7)	98.2	85.7	80.7	103.5	92.3	88.9

3.1.5 Kristallstrukturen von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$

$[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 22.147(3)$, $b = 7.1943(8)$, $c = 18.766(2)$ und $\beta = 98.635(2)$, wohingegen $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Einheitszelle kristallisiert. Die Gitterparameter betragen $a = 6.8484(7)$, $b = 7.3957(8)$, $c = 8.0930(7)$, $\alpha = 91.017(2)$, $\beta = 113.235(2)$ und $\gamma = 91.732(2)$. Die Molekülstruktur des $\text{As}(\text{N}_3)_6^-$ -Anions ist in Abbildung 11 wiedergegeben. Ein Vergleich über experimentell bestimmte und auf B3LYP-Niveau berechnete Strukturparameter ist in Tabelle 6 aufgeführt.

Abb. 11 Molekülstruktur des $\text{As}(\text{N}_3)_6^-$ -Anions in der Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ (Die Gegenionen wurden übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%. Das $\text{As}(\text{N}_3)_6^-$ -Anion in der Verbindung $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ hat die gleiche Struktur.

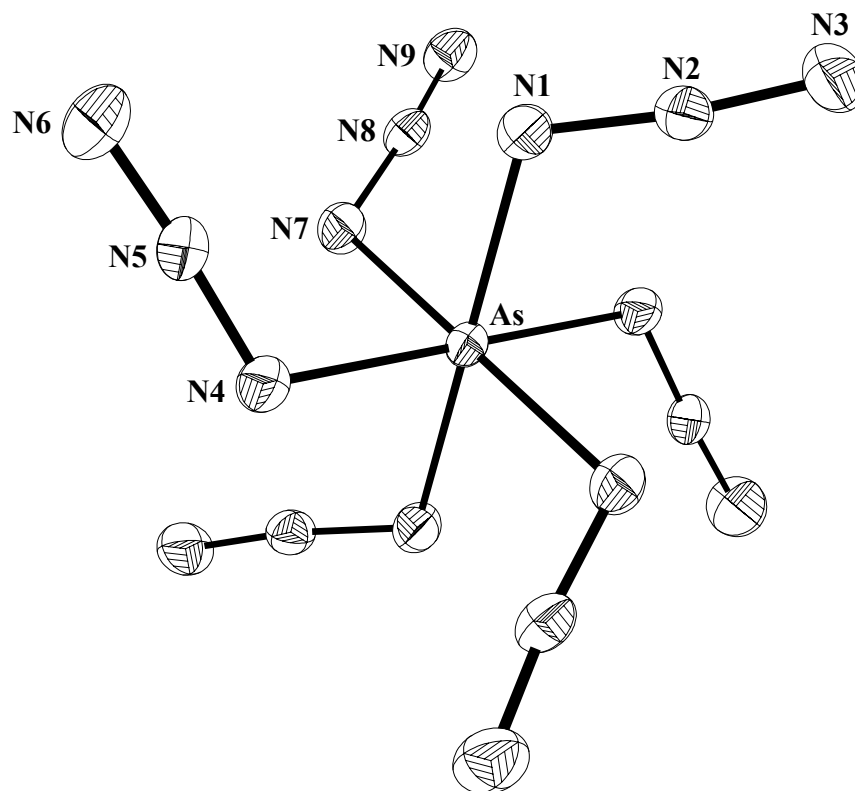


Tabelle 6 Ausgewählte berechnete (B3LYP) und experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für das $\text{As}(\text{N}_3)_6^-$ -Anion.

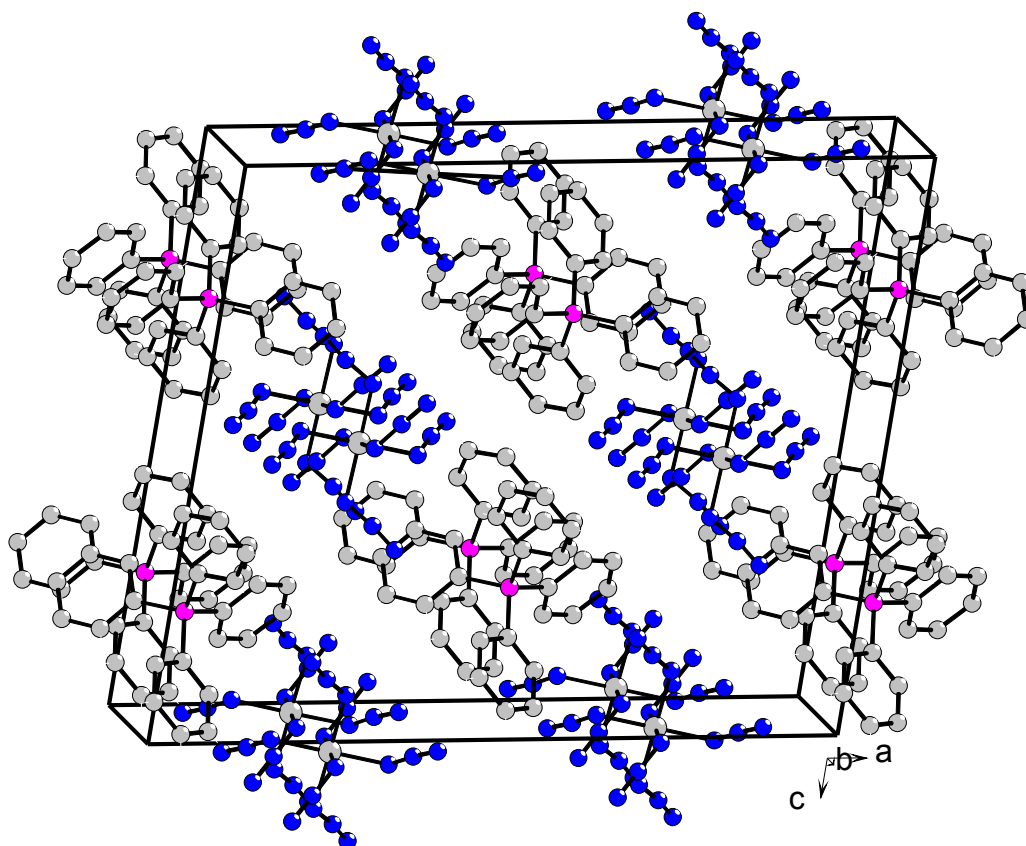
	Röntgenstrukturanalyse	Röntgenstrukturanalyse	Berechnung
	[PPh ₄][As(N ₃) ₆]	[Py-H][As(N ₃) ₆]	(B3LYP)
Symmetrie	S_2	S_2	S_6
$d(\text{As-N1})$	1.931(2)	1.940(3)	1.962
$d(\text{As-N4})$	1.920(3)	1.934(4)	1.962
$d(\text{As-N7})$	1.938(2)	1.939(3)	1.962
$d(\text{N1-N2})$	1.229(3)	1.222(5)	1.224
$d(\text{N2-N3})$	1.123(3)	1.126(5)	1.146
$d(\text{N4-N5})$	1.222(3)	1.235(5)	1.224
$d(\text{N5-N6})$	1.123(3)	1.127(5)	1.146
$d(\text{N7-N8})$	1.238(3)	1.215(5)	1.224
$d(\text{N8-N9})$	1.120(3)	1.130(5)	1.146
$\angle(\text{N1-N2-N3})$	173.6(3)	175.4(5)	174.9
$\angle(\text{N4-N5-N6})$	176.3(3)	174.7(4)	174.9
$\angle(\text{N7-N8-N9})$	173.4(3)	175.4(4)	174.9
$\angle(\text{As-N1-N2})$	115.6(2)	115.5(3)	117.5
$\angle(\text{As-N4-N5})$	116.2(2)	116.4(3)	117.5
$\angle(\text{As-N7-N8})$	114.9(2)	116.0(3)	117.5
$\angle(\text{N1-As-N4})$	88.5(1)	88.6(2)	89.5
$\angle(\text{N1-As-N7})$	91.5(1)	91.4(2)	90.5
$\angle(\text{N4-As-N7})$	88.2(1)	89.2(2)	89.5

Die Röntgenstrukturanalysen von [PPh₄][As(N₃)₆] und [Py-H][As(N₃)₆] zeigen ionische Verbindungen mit PPh₄⁺- bzw. Py-H⁺-Kationen und As(N₃)₆⁻-Anionen, zwischen denen keine signifikanten Kationen-Anionen-Wechselwirkungen bestehen. Aufgrund der Fehlordnung der Pyridinium-Kationen im Kristall war es nicht möglich zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatomen zu unterscheiden. Alle Ringatome des Pyridinringes wurden daher als Kohlenstoffatome verfeinert.

Die Arsenatome, die eine nur geringfügig verzerrte oktaedrische Umgebung aufweisen, sind an sechs Stickstoffatome gebunden. Die Anionen zeigen im Kristall ideale S_2 -Symmetrie. Die Arsenatome liegen auf einem Inversionszentrum woraus eine zentrosymmetrische Anordnung, *trans* zueinander stehender Azidliganden, resultiert. Die As-N-Bindungslängen variieren von 1.920(3) bis 1.940(3) Å und die N-As-N-Bindungswinkel liegen in einem Bereich zwischen 86.3(2)° und 93.7(2)°. Während die N_α - N_β -Bindungslängen von 1.215(5) Å

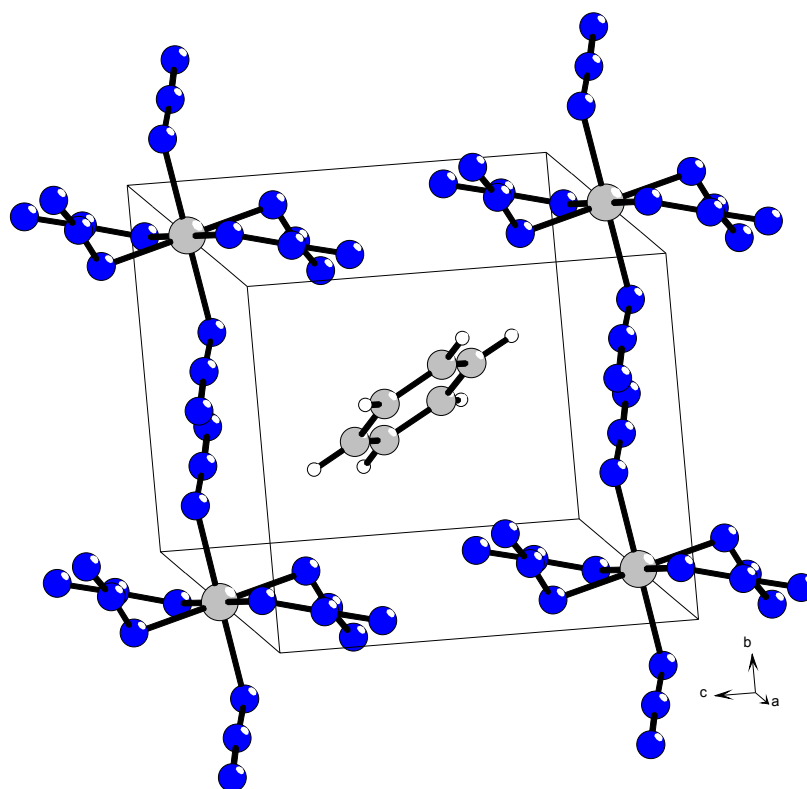
bis 1.238(3) Å variieren, liegen die terminalen N_{β} - N_{γ} -Bindungslängen zwischen 1.120(3) und 1.130(5) Å. Die Bindungswinkel zwischen den Arsenatomen und den Azideinheiten (As-N-N) liegen in einem Bereich zwischen $114.9(2)^{\circ}$ und $116.4(3)^{\circ}$. Die Bindungswinkel innerhalb der Azideinheiten variieren von $173.4(3)^{\circ}$ bis $176.3(3)^{\circ}$ und sind somit leicht gewinkelt. Alle experimentell bestimmten Strukturparameter stimmen exzellent mit den auf B3LYP-Niveau berechneten Bindungslängen und -winkeln überein (vgl. Tabelle 6). Die Packungsverhältnisse der Verbindungen $[PPh_4][As(N_3)_6]$ und $[Py-H][As(N_3)_6]$ sind in den Abbildungen 12 und 13 gezeigt.

Abb. 12 Darstellung der Elementarzelle von $[PPh_4][As(N_3)_6]$. Wasserstoffatome wurden übersichtlichshalber nicht gezeichnet.



In der Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ liegen jeweils zwei Anionen auf den kristallographischen a -Achsen. Die Anionen sind weiträumig durch die voluminösen Kationen voneinander getrennt. Der kürzeste Abstand zwischen terminalen Stickstoffatomen zweier Azidgruppen beträgt 3.958 \AA . Somit sind keine Anionen...Anionen-Wechselwirkungen erkennbar. Die Pyridinium-Kationen besetzen in der Verbindung $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ generelle Lagen in der Mitte der Elementarzelle. Die Arsenatome sind auf den Kantenmitten der a -Achse positioniert. Daraus folgt, dass die Anionen deckungsgleich arrangiert sind, und schwache Wechselwirkungen zwischen terminalen Stickstoffatomen unterschiedlicher Anionen im Kristall auftreten. Der kürzeste N3-N9-Abstand beträgt 3.286 \AA . Der relativ kurze N3-N9-Abstand in $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ kann eine Erklärung für die leicht gesteigerte Explosivität von $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ gegenüber $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ sein.

Abb. 13 Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$.

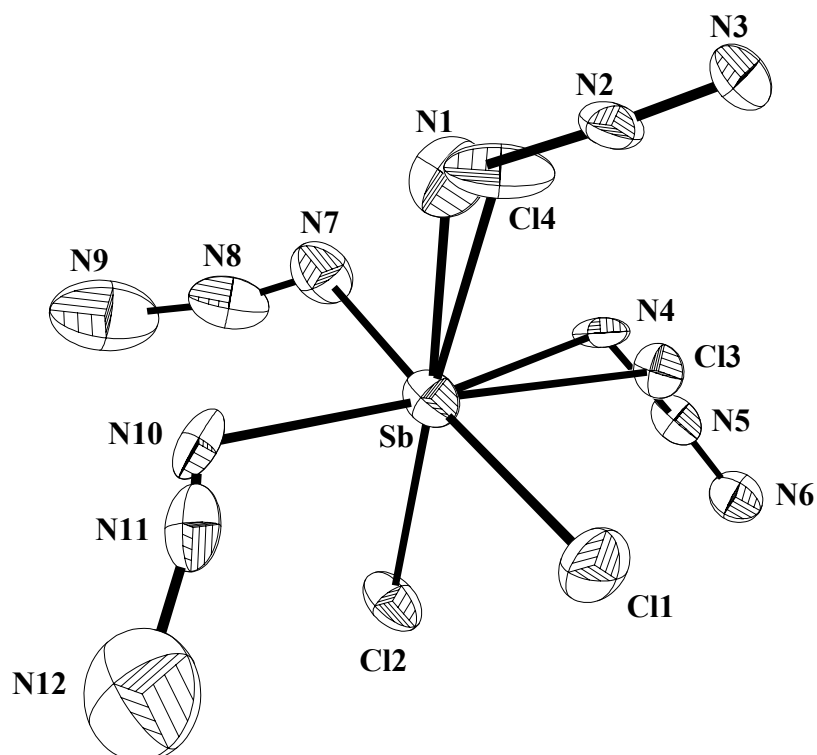


3.1.6 Kristallstruktur von $[\text{PPh}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}]$

Wie unter Kap. 3.1.2 beschrieben konnte bei der Umsetzung von $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_6]$ mit TMS-N_3 der gemischte Chlorid/Azid-Komplex $[\text{PPh}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}]$ isoliert werden. Ein vollständiger Chlorid/Azid-Austausch wurde nicht beobachtet. Ein ähnliches Phänomen wurde bei der röntgenographischen Charakterisierung von $[\text{AsPh}_4][\text{Pt}(\text{N}_3)_{5.28}\text{Cl}_{0.72}]$ beobachtet.^{32a}

$[\text{PPh}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 7.6175(6)$, $b = 13.5093(8)$ und $c = 27.053(2)$. Die Molekülstruktur des $\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}^-$ -Anions ist in Abbildung 14 wiedergegeben. Ausgewählte Strukturparameter sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Abb. 14 Molekülstruktur des $\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}^-$ -Anions in der Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}]$ (Die Kationen wurden übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Die Kristallstrukturanalyse ergab getrennte PPh_4^+ -Kationen und $\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}^-$ -Anionen, zwischen denen keinerlei Wechselwirkungen vorliegen. Die PPh_4^+ -Kationen sind ohne Besonderheiten und werden deshalb nicht weiter diskutiert. In den $\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}^-$ -Anionen sind jeweils zwei Chloridliganden vollständig, zwei Chloridliganden partiell und zwei Chloridliganden nicht mit Azidionen ersetzt (Abbildung 14). Die $\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}^-$ -Anionen zeigen eine oktaedrische Koordination an den Antimonzentren. Entgegen dem Hexaazidoarsenat(V), in dem *trans*-stehende Azidliganden zentrosymmetrisch angeordnet sind, sind hier die beiden Azidgruppen N4-N5-N6 und N10-N11-N12 zueinander *cis*-stehend, was durch mögliche Packungseffekte und Mischkristallbildung begründet werden kann. Die experimentell bestimmten Bindungslängen werden aufgrund der Mischkristallbildung zum Teil unrealistisch wiedergegeben. Die Bindungswinkel an den Antimonatomen liegen alle bei ca. 90° , was für eine oktaedrische Koordination spricht. In Tabelle 7 sind ausgewählte Strukturparameter zusammengefasst.

Tabelle 7 Ausgewählte experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für das $\text{Sb}(\text{N}_3)_{3.19}\text{Cl}_{2.81}^-$ -Anion.

$d(\text{Sb}-\text{Cl1})$	2.328(2)	$d(\text{Sb}-\text{N1})$	2.04(3)
$d(\text{Sb}-\text{Cl2})$	2.397(2)	$d(\text{Sb}-\text{N4})$	2.05(2)
$d(\text{Sb}-\text{Cl3})$	2.387(2)	$d(\text{Sb}-\text{N7})$	2.10(1)
$d(\text{Sb}-\text{Cl4})$	2.31(2)	$d(\text{Sb}-\text{N10})$	2.20(2)
$d(\text{N1}-\text{N2})$	1.40(5)	$d(\text{N2}-\text{N3})$	1.06(3)
$d(\text{N4}-\text{N5})$	1.19(4)	$d(\text{N5}-\text{N6})$	1.13(3)
$d(\text{N7}-\text{N8})$	0.95(1)	$d(\text{N8}-\text{N9})$	1.27(2)
$d(\text{N10}-\text{N11})$	0.69(2)	$d(\text{N11}-\text{N12})$	1.36(2)
$\angle(\text{Cl1}-\text{Sb}-\text{Cl2})$	89.6(1)	$\angle(\text{Cl2}-\text{Sb}-\text{Cl3})$	88.7(3)
$\angle(\text{Cl1}-\text{Sb}-\text{Cl3})$	81.6(3)	$\angle(\text{Cl2}-\text{Sb}-\text{Cl4})$	175.3(6)
$\angle(\text{N1}-\text{Sb}-\text{N4})$	88(1)	$\angle(\text{N1}-\text{Sb}-\text{N7})$	82(1)
$\angle(\text{N1}-\text{Sb}-\text{N10})$	87(1)	$\angle(\text{N4}-\text{Sb}-\text{N7})$	81.3(8)
$\angle(\text{Sb}-\text{N1}-\text{N2})$	116(2)	$\angle(\text{Sb}-\text{N7}-\text{N8})$	114(1)
$\angle(\text{Sb}-\text{N4}-\text{N5})$	118(2)	$\angle(\text{Sb}-\text{N10}-\text{N11})$	111(3)
$\angle(\text{N1}-\text{N2}-\text{N3})$	172(3)	$\angle(\text{N4}-\text{N5}-\text{N6})$	175(2)
$\angle(\text{N7}-\text{N8}-\text{N9})$	168(2)	$\angle(\text{N10}-\text{N11}-\text{N12})$	167(3)

3.1.7 Kristallstrukturen von $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4]$ und $[\text{NEt}_4][\text{SbCl}_6]$

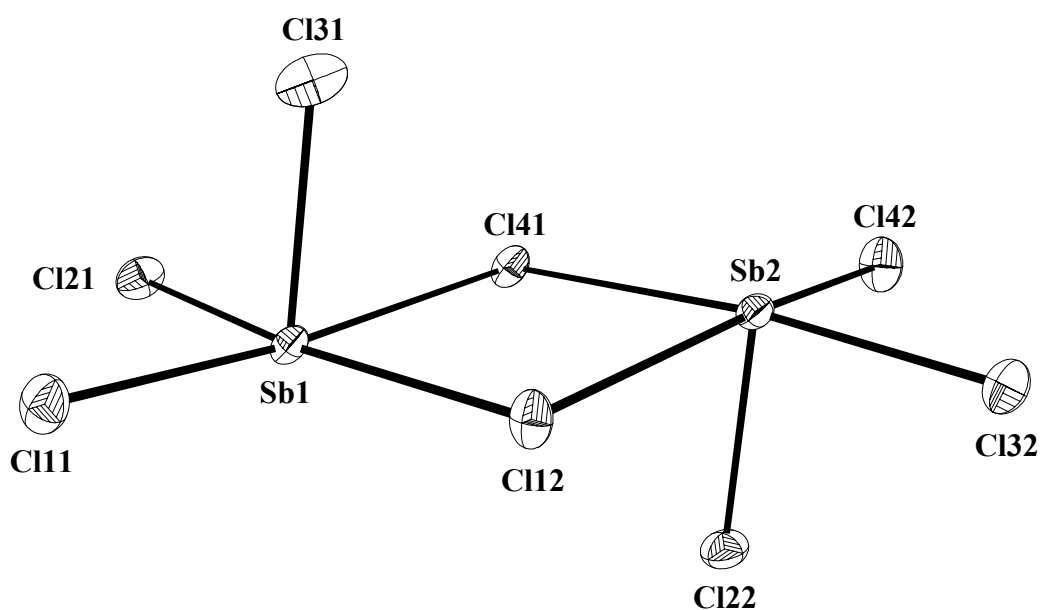
$[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4]$ ⁴¹ und $[\text{NEt}_4][\text{SbCl}_6]$ ⁴⁸ wurden nach Literaturvorschrift durch Reaktion von PPh_4Cl mit SbCl_3 bzw. NEt_4Cl mit SbCl_5 dargestellt und mit Azid-austauschenden Reagentien umgesetzt. Die Identität der Edukte wurden sowohl durch Ramanspektroskopie als auch durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Die Chloroantimonate(III) besitzen strukturelles Interesse, weil sie in Abhängigkeit von der Natur der Kationen unterschiedliche Zusammensetzungen der Anionen besitzen. Die Variationsbreite ist bei den Tetrachloroantimonaten(III) besonders groß, da in diesem Fall wegen der unvollständigen Koordination des Antimons im Festkörper Assoziationen der Anionen erfolgen können. Dies kommt in den Strukturen der bisher untersuchten Tetrachloroantimonate(III) zum Ausdruck. So zeigt sich, dass mit einem Tetraethylammonium-Kation⁴⁹ die Anionen im Kristallverband zu diskreten $\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}^{4-}$ -Einheiten, die als tetramere SbCl_4^- -Gruppierungen angesehen werden können, assoziiert sind. In diesem komplexen Anion ist das Antimonatom sechsfach koordiniert und entspricht einem Dimeren des in dieser Arbeit beschriebenen $\text{Sb}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Anions. Die verbrückenden Chloratome koordinieren dabei an drei Antimonatome. Das freie Elektronenpaar scheint im Gegensatz zu dem hier beschriebenen Anion stereochemisch nicht aktiv zu sein. Werden Tetra-*n*-propylammonium-,⁴⁹ Tetra-*n*-butylammonium-⁴⁹ bzw. Tetraphenyl-phosphonium-Kationen^{41c} eingesetzt, so liegt das SbCl_4^- -Anion als konkretes Dimer vor ($\text{Sb}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Anion).

Müller *et al.* beschrieben kürzlich die Struktur des dimeren SbCl_4^- -Anions als dessen Tetraphenylphosphonium-Salz.^{41c} Diese Verbindung liegt allerdings als Acetonitrilsolvat vor. In der vorliegenden Arbeit wird die neuerliche Strukturbestimmung von $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4]$ als dessen Chloroformsolvat beschrieben.

$[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4] \cdot \text{CHCl}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Einheitszelle und den Gitterparametern $a = 11.3932(9)$, $b = 11.502(1)$, $c = 23.445(2)$, $\alpha = 85.229(9)$, $\beta = 87.607(9)$ und $\gamma = 70.98(1)$. Die Molekülstruktur des $\text{Sb}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Anions ist in Abbildung 15 wiedergegeben.

Abb. 15 Molekülstruktur des $\text{Sb}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Anions in der Verbindung $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4] \cdot \text{CHCl}_3$ (Die Gegenionen und Lösemittelmoleküle wurden übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Die Röntgenstrukturanalyse offenbart eine ionische Verbindung mit diskreten PPh_4^+ -Kationen, $\text{Sb}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Anionen und CHCl_3 -Lösemittelmolekülen, die keine signifikanten Wechselwirkungen untereinander aufweisen. Das im Kristallgitter als diskretes zentrosymmetrisches Dimer vorliegende Tetrachloroantimonat(III)-Anion setzt sich aus zwei kantenverknüpften quadratisch-pyramidalen Einheiten zusammen. Die Antimonatome sind Ψ -oktaedrisch von fünf Chloratomen und einem stereochemisch aktiven freiem Elektronenpaar umgeben. Dabei befinden sich die beiden stereochemisch aktiven freien Elektronenpaare und die beiden terminalen axialen Chloratome (Cl31 und Cl22) *trans*-ständig zueinander.

Die terminalen äquatorialen Sb-Cl-Bindungen (durchschnittlich 2.458 Å) sind geringfügig länger als in freiem SbCl_3 (2.36 Å),⁵⁰ während die terminalen axialen Sb-Cl-Bindungen mit durchschnittlich 2.373 Å den Erwartungen entsprechen. Die terminalen äquatorialen Sb-Cl-Bindungen werden vermutlich aufgrund der Wechselwirkungen der *s-lone-pairs* der verbrückenden Chloratome mit den antibindenden σ^* -Orbitalen der terminalen äquatorialen Sb-Cl-Bindungen geschwächt, und somit verlängert. Die schwach verbrückenden

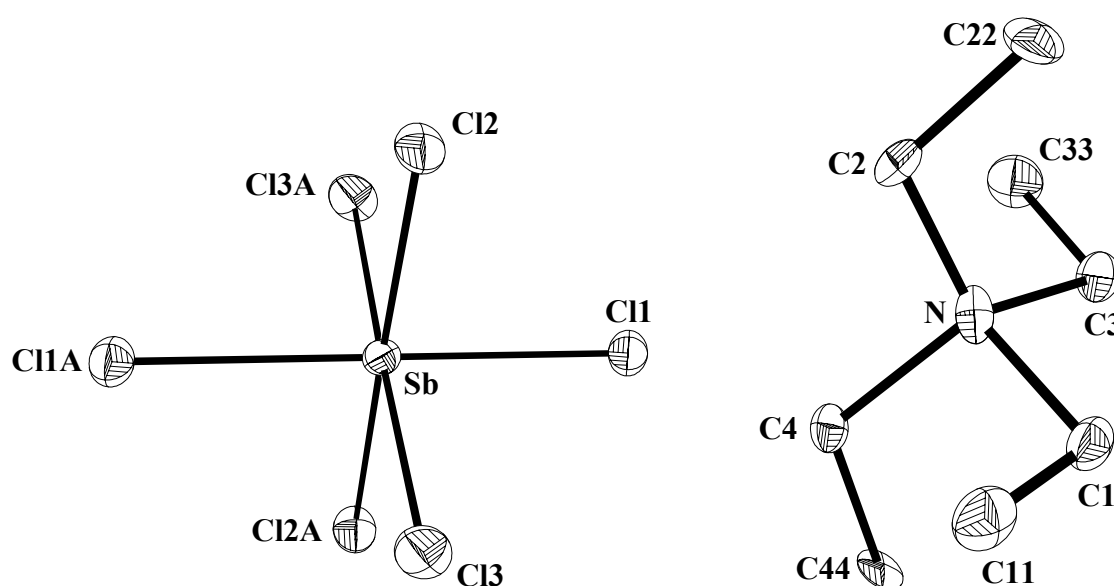
Sb1-Cl12- bzw. Sb1-Cl41-Bindungen sind deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Sb und Cl (4.00 Å).⁵⁰ Die Cl-Sb-Cl-Bindungswinkel liegen in einem Bereich von ca. 90°, so dass die Antimonatome annähernd ideal quadratisch-pyramidal von fünf Chloratomen umgeben sind. Tabelle 8 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Tabelle 8 Ausgewählte experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für das $\text{Sb}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Anion.

$d(\text{Sb1-Cl11})$	2.499(2)	$d(\text{Sb2-Cl42})$	2.463(2)
$d(\text{Sb1-Cl21})$	2.440(2)	$d(\text{Sb2-Cl32})$	2.430(2)
$d(\text{Sb1-Cl31})$	2.388(2)	$d(\text{Sb2-Cl22})$	2.358(2)
$d(\text{Sb1-Cl12})$	2.967(2)	$d(\text{Sb2-Cl41})$	2.991(2)
$d(\text{Sb1-Cl41})$	2.801(2)	$d(\text{Sb2-Cl12})$	2.828(2)
$\angle(\text{Cl31-Sb1-Cl11})$	91.16(7)	$\angle(\text{Cl22-Sb2-Cl42})$	89.57(7)
$\angle(\text{Cl31-Sb1-Cl21})$	92.56(7)	$\angle(\text{Cl22-Sb2-Cl32})$	91.41(6)
$\angle(\text{Cl21-Sb1-Cl11})$	90.69(6)	$\angle(\text{Cl42-Sb2-Cl32})$	92.26(6)
$\angle(\text{Cl31-Sb1-Cl41})$	81.99(7)	$\angle(\text{Cl22-Sb2-Cl12})$	83.38(6)
$\angle(\text{Cl41-Sb1-Cl12})$	89.10(6)	$\angle(\text{Cl41-Sb2-Cl12})$	88.12(6)
$\angle(\text{Sb1-Cl12-Sb2})$	91.36(7)	$\angle(\text{Sb1-Cl41-Sb2})$	91.39(7)

[NEt₄][SbCl₆] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und den Gitterkonstanten $a = 7.1689(8)$, $b = 10.199(1)$, $c = 11.716(1)$, und $\gamma = 102.69(1)$. Die Molekülstruktur von [NEt₄][SbCl₆] ist in Abbildung 16 wiedergegeben.

Abb. 16 Molekülstruktur von [NEt₄][SbCl₆] (Wasserstoffatome wurden übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Die Kristallstruktur von [NEt₄][SbCl₆] besteht aus isolierten oktaedrischen SbCl₆⁻-Anionen und isolierten NEt₄⁺-Kationen. Das Stickstoffzentrum in den NEt₄⁺-Kationen ist tetraedrisch von vier Kohlenstoffatomen umgeben. Die C-N-C-Bindungswinkel variieren zwischen 102.9(6)° und 115.7(7)° und sind damit dem idealen Tetraederwinkel von 109.47° relativ nahe. Die Ethylgruppen besitzen eine *trans*-Konformation, wobei die C-C-N-C-Diederwinkel nur geringfügig von 180° abweichen. Die Bindungswinkel im Anion liegen in einem Bereich zwischen 89.34(5)° und 90.66(5)° und entsprechen damit den Erwartungswerten. Die Sb-Cl-Bindungslängen liegen zwischen 2.352(1) und 2.367(2) Å, was mit den in der Literatur beschriebenen Sb-Cl-Bindungslängen für SbCl₆⁻-Anionen und dem in dieser Arbeit beschriebenen SbCl₆⁻-Anion in der Verbindung [NH₄][SbCl₆] übereinstimmt.^{48,51} Tabelle 9 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Tabelle 9 Ausgewählte experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für [NEt₄][SbCl₆].

<i>d</i> (Sb-C11)	2.352(1)	<i>d</i> (Sb-C11A)	2.352(1)
<i>d</i> (Sb-C12)	2.366(1)	<i>d</i> (Sb-C12A)	2.366(1)
<i>d</i> (Sb-C13)	2.367(2)	<i>d</i> (Sb-C13A)	2.367(2)
<i>d</i> (N-C1)	1.56(1)	<i>d</i> (N-C3)	1.54(1)
<i>d</i> (N-C2)	1.39(1)	<i>d</i> (N-C4)	1.57(9)
<i>d</i> (C1-C11)	1.52(2)	<i>d</i> (C2-C22)	1.46(2)
<i>d</i> (C3-C33)	1.50(2)	<i>d</i> (C4-C44)	1.54(3)
<(C11-Sb-C12)	89.34(5)	<(C12-Sb-C13)	89.51(6)
<(C11-Sb-C13)	90.59(6)	<(C11-Sb-C11A)	180.00
<(C1-N-C2)	114.6(6)	<(C1-N-C3)	102.9(6)
<(C1-N-C4)	106.3(6)	<(C2-N-C3)	115.7(7)

3.1.8 Zusammenfassung

Die Strukturen und Normalschwingungen der binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen M(N₃)₃, M(N₃)₄⁺, M(N₃)₄⁻, M(N₃)₅ und M(N₃)₆⁻ (M = As, Sb) wurden berechnet und mit experimentellen Werten verglichen. Die Verbindungen wurden als reine Substanzen bzw. als Salze synthetisiert und isoliert. Die Isolation der reinen Pentaazide gelang aufgrund der extremen Explosivität nicht.

Es gelang erstmals, eine Arsenazid-Verbindung durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. So konnte die molekulare Struktur des As(N₃)₆⁻-Anions als dessen [PPh₄][As(N₃)₆]- und [Py-H][As(N₃)₆]-Salz geklärt werden. Die Bindungsparameter zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Strukturen. Die Zuordnung der Raman- und IR-Spektren erfolgte mit Hilfe der berechneten Schwingungsdaten.

Die explosiven Eigenschaften der dargestellten Verbindungen unterscheiden sich in Abhängigkeit von den Ladungen der Ionen bzw. Neutralverbindungen. Die reinen Pentaazide konnten nicht isoliert werden, da sie spontan explodieren. Die Triazide konnten zwar isoliert werden, sind aber hochexplosiv. Die kationischen Spezies zeigen im Vergleich zu den anionischen Verbindungen eine höhere Explosionsneigung. Dies kann teilweise durch stabilisierende Gegenionen erklärt werden, da die anionischen Verbindungen durch größere

Kationen stabilisiert wurden als die kationischen Spezies und somit die explosiven Anionen räumlich voneinander getrennt sind. Ferner kann die erhöhte Explosivität der kationischen Verbindungen durch die berechneten N-N-Abstände innerhalb der Azidgruppen erklärt werden.

In den ^{75}As - bzw. ^{121}Sb -NMR-Spektren konnten nur im Falle der Hexaazidoanionen Resonanzen aufgelöst werden, da diese Kerne nur in hochsymmetrischer Umgebung aufgrund ihres hohen Quadrupolmoments detektiert werden können.

3.2 Gemischte Halogen/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon

3.2.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Gemischte Halogenverbindungen der Elemente Arsen und Antimon sind nur in sehr begrenzter Anzahl bekannt. So existiert in der Oxidationsstufe (V) eine Verbindung der formalen Summenformel AsCl_2F_3 , die im Festkörper als Salz der Zusammensetzung $[\text{AsCl}_4][\text{AsF}_6]$ vorliegt.⁵² Dieses Salz hat als Synthon für die Darstellung von Chlorfluorarsoranen große Bedeutung erlangt. Durch Vakuumthermolysen von $[\text{AsCl}_4][\text{AsF}_6]$ konnten Minkwitz *et al.* das gemischte Chlorfluorarsoran AsCl_4F darstellen,⁵³ wobei AsF_5 als Nebenprodukt anfällt. Durch intermolekularen Ligandenaustausch entstehen in der Gasphase AsCl_2F_3 ⁵⁴ und AsClF_4 ,⁵⁵ welche bei 173 K in präparativen Mengen isoliert werden konnten. Die bei der Zersetzung intermediär vermutete Verbindung AsCl_3F_2 konnte nicht isoliert werden. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um äußerst instabile Moleküle, die leicht unter Halogenaustausch dismutieren.⁵⁶ AsCl_2F_3 ist die bisher einzige strukturell charakterisierte gemischte Halogenverbindung von Arsen, an der an dem Arsenatom zwei unterschiedliche Halogenatome gebunden sind. Die Gasphasenstruktur von AsCl_2F_3 wurde mittels Elektronenbeugung experimentell bestimmt.⁵⁶

Von gemischten Halogenverbindungen des Arsens in der Oxidationsstufe (III) sind lediglich die Verbindungen AsCl_2Br und AsClBr_2 beschrieben worden. Müller *et al.* berichteten über die schwingungsspektroskopische Untersuchung dieser gemischten Chlor-bromarsane.^{57,58} Diese Verbindungen konnten nicht als reine Substanzen isoliert werden. Gemischte Halogenverbindungen des Arsens und Antimons neigen im allgemeinen dazu, in die entsprechenden Trihalogenide unter Halogenaustausch zu dismutieren.^{57,59}

Gemischte Halogen/Azid-Verbindungen in der Oxidationsstufe (III) sind nur für Phosphor beschrieben worden. Dillon *et al.* konnten gemischte Verbindungen des Typs PX_2N_3 und $\text{PX}(\text{N}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) darstellen und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisieren.⁶⁰ Eine entsprechende Fluor-Verbindungen (PF_2N_3) konnte ebenso durch Reaktion von PF_2X ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) mit MN_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{Li}$)⁶¹ bzw. PF_2Cl mit NaN_3 ⁶² unabhängig voneinander in zwei verschiedenen Arbeitsgruppen nahezu zeitgleich synthetisiert und durch NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Von den entsprechenden Iod-Verbindungen ist lediglich die Monoazid-Verbindung PI_2N_3 bekannt. Weitere Substitution des Iods gegen Azid konnte auch durch Reaktion mit großem Überschuss an LiN_3 nicht beobachtet werden.⁶³

Die bisher einzige gemischte Halogen/Azid-Verbindung von Antimon ist das in der Oxidationsstufe (V) vorliegende SbCl_4N_3 . In früheren Arbeiten wurden die Reaktionen von SbCl_5 mit NaN_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ und HN_3 beschrieben,¹⁵ wobei SbCl_4N_3 isoliert werden konnte. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte die Vermutung bestätigt werden, dass SbCl_4N_3 im Festkörper als azidverbrücktes Dimer vorliegt.¹⁶

Ein Ziel dieser Arbeit war es, gemischte Halogen/Azid-Verbindungen der Elemente Arsen und Antimon in der Oxidationsstufe (III) darzustellen und zu charakterisieren. Im folgenden wird über die Reaktionen von MX_3 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit azidübertragenden Reagentien, die IR-, Raman- und NMR-spektroskopische Untersuchungen und die Röntgenstrukturanalysen von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$, $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ berichtet.^{25,64}

3.2.2 Darstellung, Eigenschaften und NMR-spektroskopische Untersuchungen der gemischten Chlorid/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon

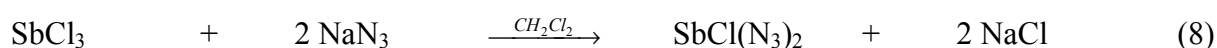
Die Synthese und Charakterisierung gemischter Halogen/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon in der Oxidationsstufe (III) erwies sich als äußerst schwierig. Einerseits neigen die darzustellenden Verbindungen leicht zur Dismutierung,^{57,59} andererseits sind keine geeigneten Charakterisierungsmöglichkeiten vorhanden. Weder ^{75}As - noch ^{121}Sb lassen sich NMR-spektroskopisch in der Oxidationsstufe (III) detektieren, da aufgrund des hohen Quadrupolmoments diese Kerne nur in sehr symmetrischer Umgebung detektiert werden können.²⁹

Am geeignetsten erschienen deshalb Umsetzungen von MF_3 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) mit stöchiometrischen Mengen an AgN_3 , NaN_3 oder TMS-N_3 . Diese Reaktionen wurden mit Hilfe der ^{14}N - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie verfolgt. Es zeigte sich, dass in den aufgenommenen ^{14}N -NMR-Spektren die erwarteten Resonanzen für kovalent gebundene Azide vorhanden sind. In den ^{19}F -NMR-Spektren sind nur Signale vorhanden, die von AsF_3 bzw. SbF_3 stammen. Daher muß davon ausgegangen werden, dass intermediär gebildete gemischte Fluor/Azid-Verbindungen in die jeweiligen Trifluoride und Triazide dismutieren.

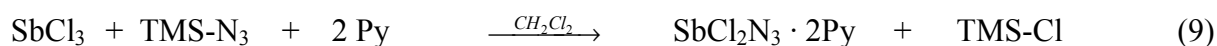
Setzt man MX_3 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit entsprechenden azidübertragenden Reagentien um, so wurden in den Ramanspektren nur die entsprechenden Trihalogenide und Triazine gefunden.

Daher wurden Arsen- bzw. Antimontrichlorid mit TMS-N_3 bzw. NaN_3 umgesetzt, da aufgrund der relativ großen Ähnlichkeit von Chlorid und Azid die Neigung zur Dismutierung am geringsten sein sollte. Sowohl AsCl_3 als auch $\text{As}(\text{N}_3)_3$ sind flüssig, so dass gemischte Arsenchlorid/azid-Verbindungen ebenfalls flüssig sein sollten. Die Existenz gemischter Arsenchlorid/azid-Verbindungen bzw. Antimonchlorid/azid-Verbindungen kann jedoch nur durch Röntgenstrukturanalyse sicher bewiesen werden.

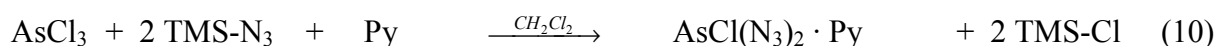
Im Falle von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$, das durch Reaktion von SbCl_3 und NaN_3 gemäß Gleichung 8 in CH_2Cl_2 dargestellt wurde, gelang es, eine donorfreie Verbindung zu isolieren und durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.



SbCl_2N_3 konnte in Gegenwart von Pyridin als Lewis-Base kristallisiert werden, wobei das Lewis-Säure-Base-Addukt $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ entstand (Gleichung 9).



Einer gemischte Chlorid/Azid-Verbindung von Arsen konnte ebenfalls in Gegenwart von Pyridin als Lewis-Base isoliert werden. Allerdings konnte nur die diazidsubstituierte Verbindung $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ einwandfrei charakterisiert werden. Hier wurde ein Äquivalent AsCl_3 mit zwei Äquivalenten TMS-N_3 und nach kurzer Reaktionszeit mit zwei Äquivalenten Pyridin zur Reaktion gebracht. Der erwünschte Chlorid/Azid-Austausch erfolgte, aber nur ein Pyridin-Molekül wurde an das Arsenzentrum koordiniert (Gleichung 10). Die Dismutierung der gemischten Arsen- bzw. Antimon-Chlorid/Azid-Spezies wird vermutlich durch Koordination einer Lewis-Base an das Lewis-saure Zentrum verhindert.



Die Verbindungen $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$, $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ wurden durch ^1H -, ^{13}C - und ^{14}N -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das ^{14}N -NMR-Spektrum von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ zeigt die für kovalent gebundene Azide erwarteten drei Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -142$ (N_β), -175 (N_γ) und -274 (N_α) ppm. Die ^{14}N -NMR-Spektren der Verbindungen $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ ($\delta = -139$ (N_β), -181 (N_γ) und -269 (N_α) ppm) und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ ($\delta = -143$ (N_β), -172 (N_γ) und -275 (N_α) ppm) zeigen die analogen Resonanzen. Zusätzlich zeigen die beiden Spektren Resonanzen bei $\delta = -164$ ppm ($\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$) und $\delta = -157$ ppm ($\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$), die vom Stickstoffatom der koordinierenden Pyridinmoleküle stammen. Sie sind im Vergleich zu freiem Pyridin deutlich zu hohem Feld verschoben (Pyridin -64 ppm).⁶⁵ Daraus läßt sich schließen, dass die Addukte $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ in Lösung stabil sind. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die erwarteten Resonanzen für Pyridinmoleküle (s. Experimenteller Teil).

$\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ explodiert beim thermischen Schocktest²⁷ aus. Die beiden Pyridin-Addukte verpuffen nur leicht. Daraus folgt, dass $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ durch Adduktbildung kinetisch stabilisiert werden können.

3.2.3 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

In Tabelle 10 sind die theoretisch berechneten (B3LYP) und experimentell beobachteten Raman- und IR-Normalschwingungen von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$, $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ aufgeführt. Die auf B3LYP-Niveau berechneten Schwingungen stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Schwingungsdaten überein, so dass eine Zuordnung der experimentell bestimmten Normalschwingungen getroffen werden kann.

Die antisymmetrische Streckschwingung der Azidgruppen wird in den Raman- und IR-Spektren bei ca. 2100 cm^{-1} beobachtet. Die unter Kapitel 3.1.3 beschriebene Unterscheidung in "in/out of phase"-Schwingungen kann auch für $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ und $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ getroffen werden. Die symmetrische Streckschwingung der Azidgruppen wird in einem Bereich zwischen 1210 cm^{-1} und 1290 cm^{-1} detektiert.

Die Azid-Deformationsschwingungen zeigen sowohl in den Raman- als auch in den IR-Spektren Banden zwischen 555 cm^{-1} und 672 cm^{-1} .

Die symmetrische Sb-Cl-Streckschwingung der Verbindung $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{ Pyridin}$ zeigt im Ramanspektrum ein Signal bei 326 cm^{-1} und die antisymmetrische Streckschwingung ein Signal bei 285 cm^{-1} . Beide Schwingungen sind damit im Vergleich zu den antisymmetrischen und symmetrischen Sb-Cl-Streckschwingung von SbCl_3 ($\nu_{\text{as}} \text{ Sb-Cl } 381 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{s}} \text{ Sb-Cl } 359 \text{ cm}^{-1}$)⁶⁶ deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Sb-Cl-Streckschwingung von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ erscheint bei 347 cm^{-1} . Dieses Signal ist weniger zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Es folgt, dass die Sb-Cl-Bindungslängen in der Reihenfolge $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{ Pyridin} > \text{SbCl}(\text{N}_3)_2 > \text{SbCl}_3$ abnehmen sollten, da eine Verlängerung der Sb-Cl-Bindung eine Verschiebung der Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen bewirkt. Eine ähnliche Verschiebung der As-Cl-Streckschwingung wurde im Ramanspektrum von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ beobachtet. Die As-Cl-Streckschwingung zeigt eine Bande bei 287 cm^{-1} und ist damit im Vergleich mit den As-Cl-Streckschwingungen von AsCl_3 um ca. 120 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.⁶⁶ Somit sollte auch hier die As-Cl-Bindung im Vergleich zu den As-Cl-Bindungslängen in AsCl_3 länger sein. Diese Vermutungen wurden in beiden Fällen durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Die kovalenten Donor-Acceptor-Eigenschaften von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{ Pyridin}$ wird durch das Auftreten von Banden, die der As- und Sb- $\text{N}_{\text{Pyridin}}$ -Streck- und Deformationsschwingungen zugeordnet werden können, gestützt. $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ zeigt eine As- $\text{N}_{\text{Pyridin}}$ -Streckschwingung bei 216 cm^{-1} , die Deformationsschwingung erscheint bei 139 cm^{-1} . $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{ Pyridin}$ zeigt die gleiche Streckschwingung im Ramanspektrum bei 166 cm^{-1} . Die Deformationsschwingung zeigt eine Bande bei 108 cm^{-1} .

Tabelle 10 Ausgewählte berechnete und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] und Zuordnung für $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$, $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{ Pyridin}$.

$\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$		$\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$		$\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{ Pyridin}$		Zuordnung			
Ber. ^a	Raman ^b	IR	Ber. ^a	Raman ^b	IR	Ber. ^a	Raman ^b	IR	
2267 (500)	2129 (3)		2267 (500)	2118 (2.5)	2113 vs	2254 (646)	2091 (0.5)	2136 m	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“in phase” ^c
2256 (785)		2113 vs	2244 (506)	2085 (1.5)				2079 vs	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“out of phase” ^c
1337 (174)	1286 (2)		1327 (146)	1268 (1)		1343 (153)	1210 (2)	1251 s	$\nu_2\text{N}_3$ –“in phase” ^c
1315 (223)		1260 s	1312 (174)	1258 (0.5)	1257 vs				$\nu_2\text{N}_3$ –“out of phase” ^c
650 (13)	672 (3.5)		662 (20)	670 (1.5)	670 sh	658 (10)	650 (1.5)	648 w	δN_3 –“in phase” ^c
640 (11)		628 s	651 (17)	647 (1)	637 s				δN_3 –“out of phase” ^c
586 (12)			585 (11)			595 (11)		594 s	δN_3 –“in phase/90°” ^c
585 (9)	555 (1.5)	577 s	581 (7)		567 m				δN_3 –“out of phase/90°” ^c
444 (36)		435 m	444 (25)	452 (10)		404 (28)	386 (2)		$\nu_2\text{MN}_{\text{azid}}^{\text{d}}$
417 (64)	421 (10)		407 (89)	433 (1)	431 m				$\nu_{\text{as}}\text{MN}_{\text{azid}}^{\text{d}}$
232 (14)	237 (5)		275 (15)	265 (2.5)		238 (13)	241 (4)		$\delta\text{MN}_{\text{azid}}$
334 (67)	347 (6.5)		321 (173)	287 (2)		306 (109)	326 (10)		$\nu_2\text{MCl}$
						293 (135)	285 (9)		$\nu_{\text{as}}\text{MCl}$
			232 (9)	216 (2)		157 (9)	166 (1.5)		$\nu\text{MN}_{\text{Pyridin}}$
			135 (1)	139 (1.5)		108 (1)	108 (3)		$\delta\text{MN}_{\text{Pyridin}}$

^a In Klammern: IR-Intensität [in km mol^{-1}].

^b In Klammern: rel. Raman-Intensität.

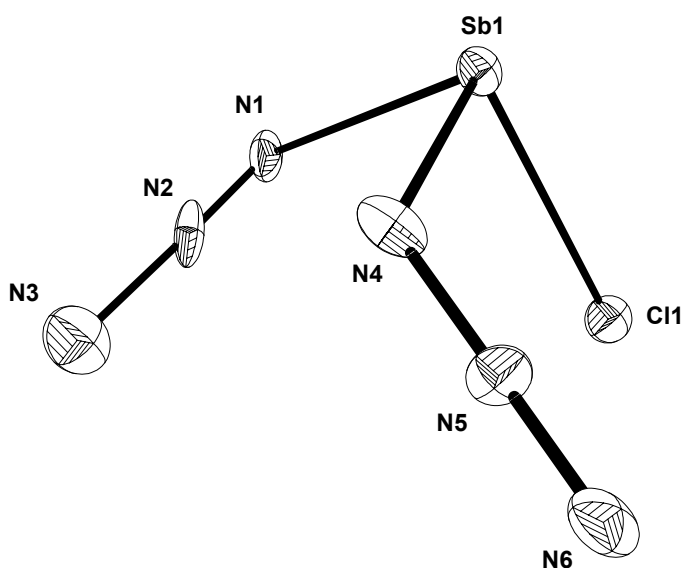
^c Die Unterscheidung "in/out of phase" entfällt für $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{Py}$.

^d Die Unterscheidung "symmetrisch/antisymmetrisch" entfällt für $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{Py}$.

3.2.4 Kristallstrukturen von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$, $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$

$\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C_2/c mit acht Molekülen in der Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 11.694(4)$, $b = 7.751(4)$, $c = 12.241(5)$ und $\beta = 100.45(1)$. Die molekulare Einheit mit Elementbezeichnungen ist in Abbildung 17 abgebildet. Ausgewählte experimentell bestimmte und auf B3LYP-Niveau berechnete Strukturparameter sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Abb. 17 Molekülstruktur von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



$\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ bildet isolierte Moleküle, in denen das Antimonatom unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares Ψ -tetraedrisch von zwei Stickstoff- und einem Chloratom umgeben ist. Der N1-Sb-N4-Bindungswinkel beträgt $90.5(3)^\circ$, der N1-Sb-Cl1-winkel $91.0(2)^\circ$ und der N4-Sb-Cl1-winkel $88.7(2)^\circ$, was auf ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar hinweist. Die durchschnittlichen Sb-N-Bindungslängen (2.15 \AA) stimmen mit Literaturwerten überein.^{16,17,18,19,20}

Tabelle 11 Ausgewählte berechnete und experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$.

	Röntgenstrukturanalyse	Berechnung (B3LYP)
$d(\text{Sb1-N1})$	2.152(8)	2.077
$d(\text{Sb1-N4})$	2.144(7)	2.053
$d(\text{N1-N2})$	0.98(1)	1.238
$d(\text{N2-N3})$	1.28(1)	1.138
$d(\text{N4-N5})$	1.22(1)	1.233
$d(\text{N5-N6})$	1.13(1)	1.142
$d(\text{Sb1-Cl1})$	2.430(2)	2.399
$\angle(\text{N1-Sb1-N4})$	90.5(3)	91.6
$\angle(\text{N1-Sb1-Cl1})$	91.0(2)	92.3
$\angle(\text{N4-Sb1-Cl1})$	88.7(2)	90.1
$\angle(\text{Sb1-N1-N2})$	120.1(7)	120.4
$\angle(\text{Sb1-N4-N5})$	119.9(5)	121.7
$\angle(\text{N1-N2-N3})$	177(1)	175.0
$\angle(\text{N4-N5-N6})$	178.8(9)	175.0

Die Azidgruppen zeigen innerhalb des $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ -Moleküls unterschiedliche N-N-Bindungslängen. Eine Azidgruppe zeigt die erwarteten N-N-Bindungslängen (N4-N5 1.22(1) Å, N5-N6 1.13(1) Å), die N-N-Abstände der anderen Azidgruppe werden unrealistisch wiedergegeben (vgl. Tabelle 11). Die auf B3LYP-Niveau berechneten N-N-Abstände zeigen das erwartete Verhalten. Dieses Phänomen wurde auch bei den Kristallstrukturanalysen der Platin-Azid-Komplexe $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-32a}$ und $[\text{Me}_3\text{PtN}_3]_4^{67}$ beobachtet (genauere Erklärung s. Kap. 3.7).

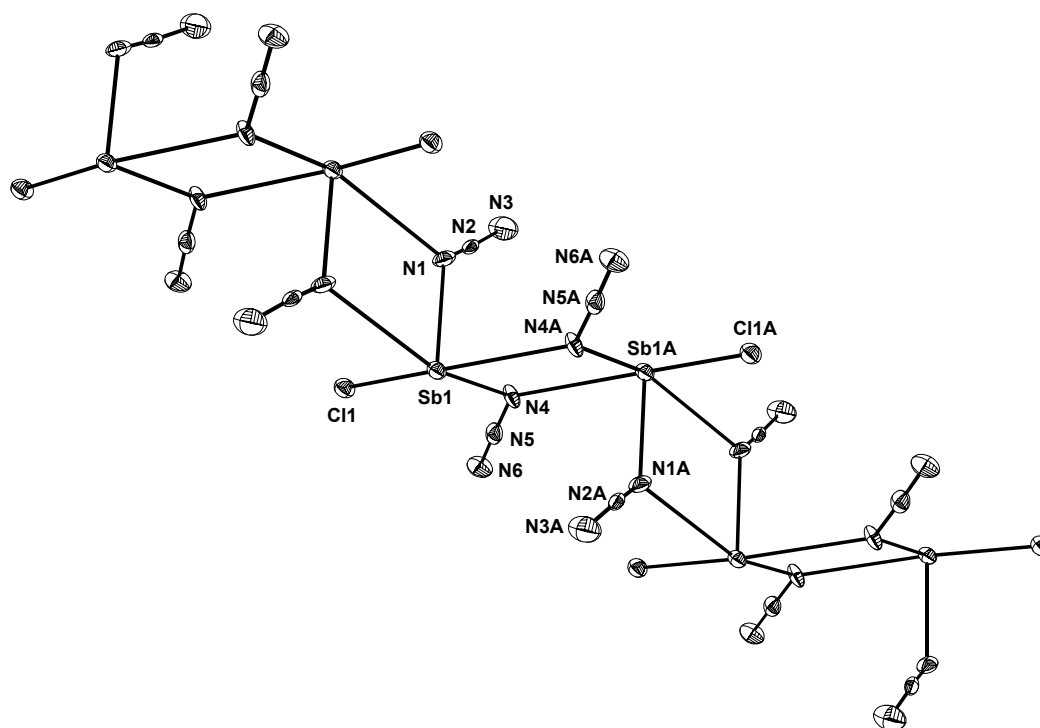
Sowohl die Bindungswinkel zwischen dem Antimonatom und den Azideinheiten (Sb-N-N, ca. 120°), als auch die Bindungswinkel innerhalb den Azidgruppen (N-N-N, ca. 177°) entsprechen den Erwartungen.

Die experimentell bestimmten Strukturparameter stimmen bis auf die N1-N2- und N3-N4-Bindungslängen exzellent mit den auf B3LYP-Niveau berechneten Bindungsparametern überein.

Die N1-Atome der Azideinheiten verbrücken zwei Antimonatome zu zentrosymmetrischen Dimeren, die über weitere Verbrückung über die N4-Atome endlose "Zick-Zack"-Ketten

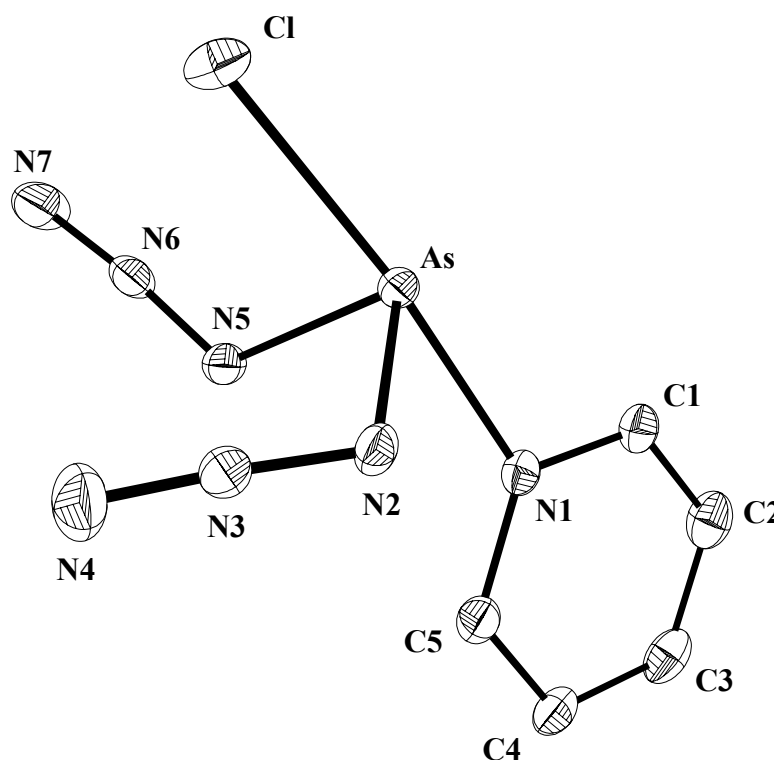
ausbilden (Abbildung 18). Diese Ketten formieren sich aufgrund Wechselwirkungen zwischen konkreten $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ -Molekülen, wobei sich diese Wechselwirkungen in intermolekularen $\text{Sb}\cdots\text{N}$ -Abständen von 2.64 Å und 2.83 Å widerspiegeln. Bezieht man das freie Elektronenpaar und die $\text{Sb}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen in die Betrachtungen mitein, so kann die Koordination am Antimonatom als verzerrt oktaedrisch bezeichnet werden (Cl1-Sb1-N4A 153.8°, N1-Sb1-N4A 80.5° und N4-Sb1-N4A 66.8°).

Abb. 18 Ausschnitt aus der Kette im Kristall von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$. Die thermische Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



$\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 7.3826(8)$, $b = 8.0314(9)$, $c = 9.612(1)$, $\alpha = 108.497(2)$, $\beta = 103.881(2)$ und $\gamma = 101.632(2)$ (Abbildung 19). Die experimentell bestimmten und auf B3LYP-Niveau berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Abb. 19 Molekülstruktur von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ (Wasserstoffatome wurden übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Das Arsenatom ist Ψ -trigonal bipyramidal von drei Stickstoffatomen und einem Chloratom umgeben. In äquatorialer Position befinden sich die beiden Azidgruppen (N2-N3-N3 und N4-N5-N6), die beiden axialen Positionen werden von einem koordinierenden Pyridinmolekül und von einem Chloratom besetzt. Das freie Elektronenpaar des Arsenatoms befindet sich in Übereinstimmung mit den Vorhersagen des VSEPR-Modells⁴³ in der dritten äquatorialen Position, da es im Vergleich zu dem Pyridinmolekül und dem Chloratom mehr Raum benötigt. Die experimentell bestimmten und berechneten (B3LYP) Bindungswinkel belegen diese Ψ -trigonal bipyramidale Anordnung der Liganden (ca. 90° , siehe Tabelle 12).

Tabelle 12 Ausgewählte berechnete und experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$.

	Röntgenstrukturanalyse	Berechnung (B3LYP)
$d(\text{As-N1})$	2.158(3)	2.459
$d(\text{As-Cl})$	2.4848(9)	2.296
$d(\text{As-N2})$	1.897(2)	1.914
$d(\text{As-N5})$	1.916(3)	1.914
$d(\text{N2-N3})$	1.210(4)	1.235
$d(\text{N3-N4})$	1.138(4)	1.140
$d(\text{N5-N6})$	1.185(4)	1.235
$d(\text{N6-N7})$	1.149(4)	1.140
$\angle(\text{N1-As-N2})$	84.1(1)	79.9
$\angle(\text{N1-As-N5})$	85.9(1)	79.9
$\angle(\text{Cl-As-N2})$	91.35(8)	97.2
$\angle(\text{Cl-As-N5})$	91.56(9)	97.2
$\angle(\text{N2-As-N5})$	94.9(1)	99.8
$\angle(\text{Cl-As-N1})$	174.51(6)	175.4
$\angle(\text{As-N2-N3})$	117.6(2)	119.7
$\angle(\text{As-N5-N6})$	118.0(2)	119.7
$\angle(\text{N2-N3-N4})$	175.7(3)	175.0
$\angle(\text{N5-N6-N7})$	174.2(3)	175.0

Das Molekül weist im Kristall keine spezielle Symmetrie auf. Die auf B3LYP-Niveau durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen sagen ideale C_s -Symmetrie für dieses Molekül vorher. Die Spiegelebene ist annähernd auch in der Kristallstruktur zu erkennen. Die räumliche Gestalt dieses Moleküls stimmt sehr gut mit der des Lewis-Säure-Base-Adduktes $\text{AsCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ überein.⁶⁸

Die berechneten Strukturparameter der Azidgruppen stimmen sowohl mit den experimentell bestimmten As-N- und N-N-Bindungslängen als auch den As-N-N- und N-N-N-Bindungswinkeln sehr gut überein (vgl. Tabelle 12). Es fällt auf, dass das Molekül einen relativ langen As-Cl-Bindungsabstand von 2.4848(9) Å und eine kurze koordinative Bindung zum Pyridinmolekül (As-N1 2.158(3) Å) aufweist. Die starke Koordination der starken Lewis-Base Pyridin am Arsenzentrum führt zu einer Schwächung der As-Cl-Bindung und

somit im Vergleich zu einer As-Cl-Bindungslänge, die länger ist als in der kationischen Spezies AsCl_4^+ (2.042(3) - 2.0545(9) Å)^{30,52} oder binärem AsCl_3 (2.17(2) Å)⁶⁹.

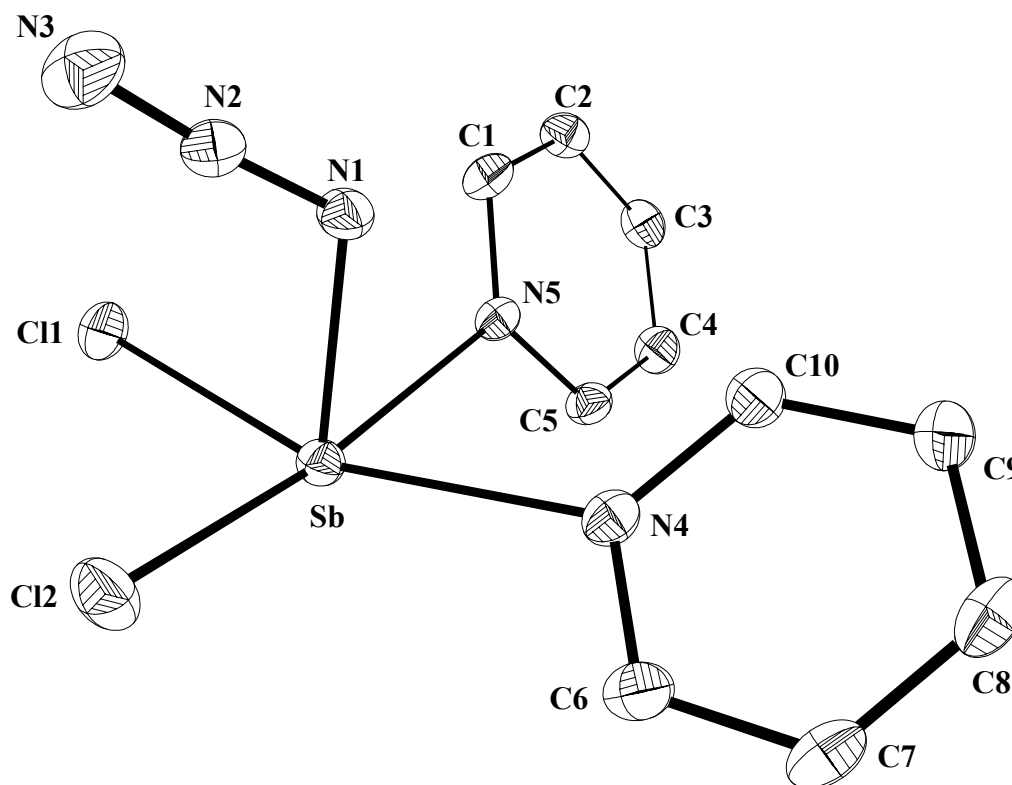
Die auf B3LYP-Niveau durchgeführten Berechnungen ergeben eine die koordinative Bindung zum Pyridinmolekül, die in der Gasphase schwächer ist. Dies führt zu einer berechneten As-N1-Bindungslänge von 2.459 Å. Aufgrund der schwächeren Wechselwirkung der Lewis-Base Pyridin mit der schwachen Lewis-Säure $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2$ in der Gasphase ist die As-Cl-Bindung (2.296 Å) nicht verlängert wie im Kristall (As-Cl 2.4848(9) Å).

Strukturen solcher schwachgebundenen Systeme können sich beträchtlich zwischen Gasphase und Festkörper unterscheiden.^{70,71}

$\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2$ Pyridin kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 6.5566(5)$, $b = 13.635(1)$ und $c = 30.901(2)$ (Abbildung 20). Die experimentell bestimmten und auf B3LYP-Niveau berechneten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13 angegeben.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass in der Verbindung isolierte Moleküle ohne intermolekulare Kontakte vorliegen. Das Antimonatom ist Ψ -oktaedrisch bzw. quadratisch pyramidal von drei Stickstoffatomen und zwei Chloratomen und einem freien Elektronenpaar umgeben. Die koordinierenden Pyridinmoleküle und die Chloratome besetzen die Ecken einer fast planaren Ebene, das N1-Atom der Azidgruppe die Spitze der quadratischen Pyramide. Die experimentell bestimmten und berechneten Bindungswinkel belegen diese Ψ -oktaedrische Anordnung der Liganden (ca. 90°, siehe Tabelle 13).

Abb. 20 Molekülstruktur von $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2$ Pyridin (Wasserstoffatome wurden übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Die Strukturparameter der Azideinheit aus Experiment und Theorie stimmen sehr gut überein. Die Sb-N1-Bindungslänge beträgt 2.084(2) Å und stimmt damit ebenso wie die N-N-Bindungslängen innerhalb der Azidgruppen gut mit experimentell bestimmten Sb-N-, und N-N-Bindungslängen anderer Antimonazidverbindungen, überein.^{16,17,18,19,20}

Die Sb-Cl-Bindungslängen betragen durchschnittlich 2.5174 Å, und sind damit merklich länger als die durchschnittlichen Sb-Cl-Bindungslängen in SbCl_3 (2.36 Å)⁵⁰ und $[\text{NEt}_4][\text{SbCl}_6]$ (2.362 Å, vgl. Kap. 3.1.7). Ähnliche Sb-Cl-Bindungslängen wurden nur in den verbrückten $\text{Sb}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Anionen (Kap. 3.1.7)^{41,49} bzw. in dem Lewis-Säure-Base-Addukt $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NH}_2\text{Ph}$ ⁷² (2.52 Å) gefunden.

Die durchschnittlichen Sb-N-Bindungslängen zwischen dem Antimonatom und den Pyridinmolekülen betragen 2.429 Å, was auf eine relativ schwache Koordination der Pyridinmoleküle hinweist.

Tabelle 13 Ausgewählte berechnete und experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2$ Pyridin.

	Röntgenstrukturanalyse	Berechnung (B3LYP)
$d(\text{Sb-N1})$	2.084(2)	2.101
$d(\text{Sb-Cl1})$	2.4995(8)	2.451
$d(\text{Sb-Cl2})$	2.5352(8)	2.461
$d(\text{Sb-N4})$	2.466(2)	2.790
$d(\text{Sb-N5})$	2.392(2)	2.687
$d(\text{N1-N2})$	1.210(3)	1.230
$d(\text{N2-N3})$	1.141(3)	1.143
$\angle(\text{N1-Sb-Cl1})$	86.40(7)	93.1
$\angle(\text{N1-Sb-Cl2})$	87.91(7)	95.1
$\angle(\text{Cl1-Sb-Cl2})$	95.96(3)	95.0
$\angle(\text{N1-Sb-N4})$	78.14(9)	77.6
$\angle(\text{N1-Sb-N5})$	78.30(8)	75.2
$\angle(\text{N4-Sb-N5})$	82.24(8)	95.4
$\angle(\text{N4-Sb-Cl1})$	162.90(6)	170.2
$\angle(\text{N5-Sb-Cl2})$	165.55(6)	170.2
$\angle(\text{Sb-N1-N2})$	119.1(2)	120.1
$\angle(\text{N1-N2-N3})$	175.9(3)	175.3

3.2.5 NBO-Analysen der Kristallstrukturen von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$

Die molekularen Addukte zwischen Trihalogeniden bzw. -Tripseudoalogeniden von Arsen und Antimon mit Pyridin stellen typische Lewis-Säure-Base-Komplexe dar. Die Trihalogenide von Arsen und Antimon sind relativ schwache Lewis-Säuren. Trihalogenide von Phosphor wirken sogar Lewis-basisch.⁷³ Eines der Hauptmerkmale dieser Addukte ist der gesamte Ladungstransfer q_{ct} zwischen dem Donor-Molekül (Pyridin) und dem Acceptor-Molekül ($\text{AsCl}(\text{N}_3)_2$ und SbCl_2N_3). Um einen genaueren Einblick in diese Donor-Acceptor-Wechselwirkung zu erhalten, wurden NBO-Analysen (Natural Bond Orbital Analysis) mit den experimentell bestimmten Atomkoordinaten von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ berechnet. Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau mit einem quasirelativistischem Pseudopotential für Arsen und Antimon (s. Experimenteller Teil) durchgeführt.

Die NBO-Analysen der Addukt-Komplexe $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ ergeben leicht polarisierte Moleküle. Tabelle 14 zeigt die NPA-Partialladungen der einzelnen Atome in diesen beiden Addukten.

Tabelle 14 NPA-Partialladungen [in e] für $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ auf B3LYP-Niveau.

	$\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$	$\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$
M (M = As, Sb)	1.35	1.46
Cl^a	-0.55	-0.56
N_{Py}^b	-0.53	-0.53
N_α^c	-0.68	-0.75
N_β^c	0.24	0.24
N_γ^c	-0.07	-0.09
q_{ct}	0.20	0.27

^a Durchschnittswert der zwei Chloratome in der Verbindung $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$.

^b Durchschnittswert der zwei Stickstoffatome der Pyridinringe in der Verbindung $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$.

^c Durchschnittswert der äquivalenten Azid-Stickstoffatome in der Verbindung $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$.

Die Gesamtmenge der von den Pyridin-Basen zu den Lewis-Säuren ($\text{AsCl}(\text{N}_3)_2$ und SbCl_2N_3) transferierten Ladung q_{ct} in diesen Donor-Acceptor-Komplexen beträgt für

$\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ 0.20 Elektronen und für $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ 0.27 Elektronen. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Konzept der +I- und –I-Effekte überein.

In $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ werden 0.13 Elektronen von einem Molekül Pyridin und 0.14 Elektronen von dem anderen Molekül Pyridin auf das Antimonzentrum übertragen. Dementsprechend ist die Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen Antimon und Pyridin in $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ pro Pyridin-Molekül schwächer als zwischen Arsen und Pyridin in $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$, was sich auch in den M- N_{Py} -Bindungslängen widerspiegelt. Die As- N_{Py} -Bindung ist mit 2.158(3) Å extrem kurz und läßt auf eine starke Wechselwirkung schließen. Die Sb- N_{Py} -Bindungslängen mit durchschnittlich 2.429 Å deutlich länger und läßt auf eine schwächere Wechselwirkungen schließen.

Die auf B3LYP-Niveau durchgeführten NBO-Analysen zeigen ferner deutlich, dass die Ladungsverteilung der Stickstoffatome innerhalb der Azidgruppen polarisiert ist. Die N_α -Atome der Azidgruppe tragen eine durchschnittliche Ladung von -0.72 Elektronen, die N_β -Atome eine Ladung von +0.24 Elektronen und die terminalen N_γ -Atome haben eine Ladung von durchschnittlich 0.08 Elektronen in guter Übereinstimmung mit den in Kap. 3.1.3 (Schema 1 und 2) beschriebenen Lewis-Formel für kovalent gebundene Azide.

Zur graphischen Veranschaulichung sind in den Abbildungen 21 und 22 die NPA-Partialladungen beider Addukte gekennzeichnet.

Abb. 21 NPA-Partialladungen [in e] für $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ auf B3LYP-Niveau.

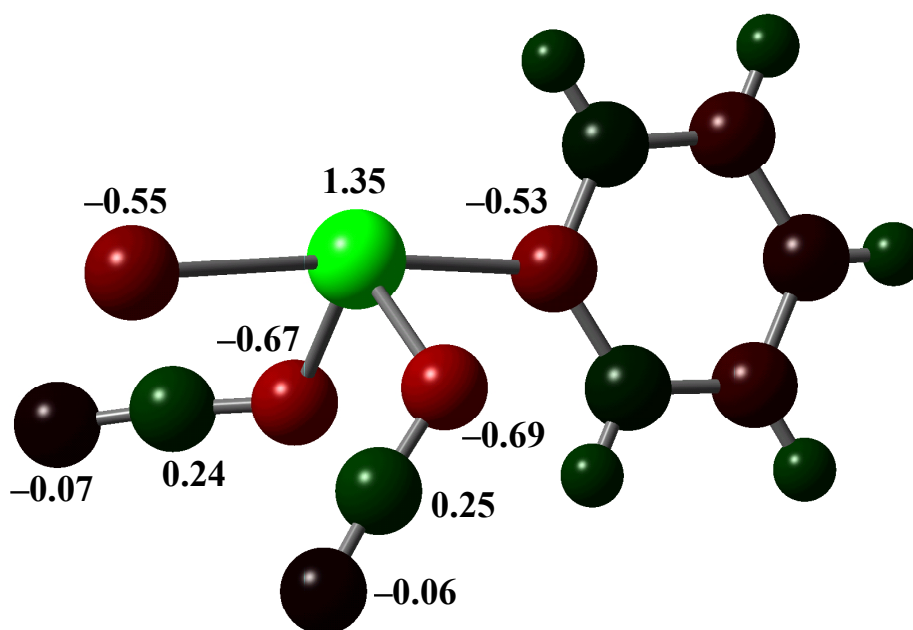
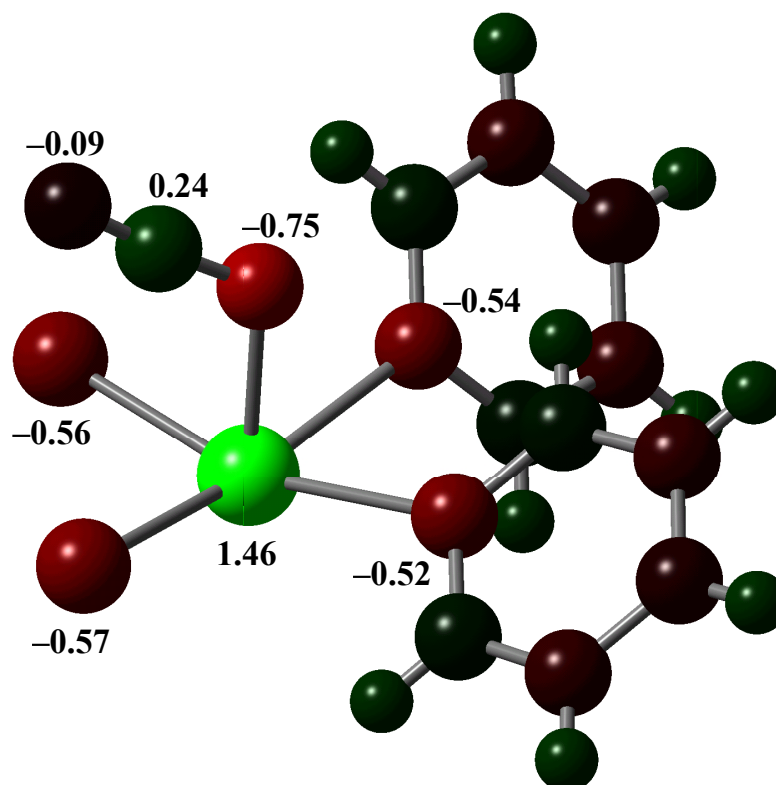


Abb. 22 NPA-Partialladungen [in e] für $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ auf B3LYP-Niveau.

3.2.6 Zusammenfassung

Gemischte Chlorid/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon in der Oxidationsstufe (III) konnten synthetisiert werden. $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ wurde donorfrei dargestellt. $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2$ und SbCl_2N_3 wurden als Pyridin-Addukte erhalten.

Die Verbindungen wurden durch Raman-, IR- und multinukleare NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Die Strukturen und Normalschwingungen aller Chlorid/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon wurden auf B3LYP-Niveau berechnet, und mit experimentell bestimmten Schwingungsspektren verglichen. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist außerordentlich gut. Die Schwingungsspektren von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ zeigen eindeutig Banden, die sowohl der Streck- als auch der Deformationsschwingung der M-N_{Py}-Bindung (M = As, Sb) zugeordnet werden. Alle experimentell dargestellte Addukte wurden durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die ^{14}N -NMR-Spektren zeigen deutlich verschobene Resonanzen der Stickstoffatome der koordinierten Pyridinringe im Vergleich zu freiem Pyridin.

Strukturen, die ein lokales Minimum ($NIMAG = 0$) aufweisen, konnten für alle Verbindungen berechnet werden. Die Übereinstimmung der berechneten Strukturparameter mit den durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Bindungslängen und -winkel ist außerordentlich gut. Die Zentralatome in $SbCl(N_3)_2$ sind Ψ -tetraedrisch, die von $AsCl(N_3)_2 \cdot$ Pyridin Ψ -trigonal-bipyramidal, und die von $SbCl_2N_3 \cdot 2$ Pyridin Ψ -oktaedrisch umgeben.

Auf der Grundlage der experimentell bestimmten Atomkoordinaten von $AsCl(N_3)_2 \cdot$ Pyridin und $SbCl_2N_3 \cdot 2$ Pyridin wurden NBO-Analysen (B3LYP) berechnet, um einen Einblick in die Bindungssituation solcher schwach gebundenen Lewis-Säure-Base-Addukte zu erhalten. In $AsCl(N_3)_2 \cdot$ Pyridin werden 0.20 Elektronen vom Pyridin auf $AsCl(N_3)_2$ übertragen und in $SbCl_2N_3 \cdot 2$ Pyridin 0.27 Elektronen von den beiden Pyridinmolekülen auf $SbCl_2N_3$. Die Wechselwirkung pro Molekül Pyridin ist damit im Vergleich zu $AsCl(N_3)_2 \cdot$ Pyridin schwächer. Dieses Ergebnis spiegelt sich in den experimentell bestimmten $M-N_{py}$ -Bindungslängen wieder.

3.3 Lewis-Säure-Base-Addukte von $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$

3.3.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

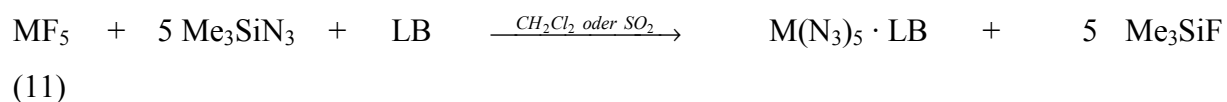
Ein Interessenschwerpunkt unserer Arbeitsgruppe ist die Darstellung und Charakterisierung von Verbindungen von Hauptgruppenelementen in hohen Oxidationsstufen. Klapötke *et al.* berichteten vor kurzer Zeit über die Synthese und Charakterisierung von Lewis-Säure-Base-Addukten zwischen Stickstoffbasen und Arsen- und Antimon-pentafluorid.^{28,74,75,76,77} Die Molekülstrukturen der Addukte $\text{SbF}_5 \cdot (\text{HCN})_3$ ⁷⁶ und $\text{AsF}_5 \cdot (\text{HCN})_3$ ⁷⁷ wurden röntgenographisch ermittelt. AsF_5 und SbF_5 , die sehr starke Lewis-Säuren sind, bilden sogar sehr schwache Acceptor-Donor-Komplexe mit Carbonylhalogeniden.⁷⁸ AsCl_5 ist instabil und zerfällt überhalb -50°C in AsCl_3 und Cl_2 .³⁴ In der Literatur ist nur ein $\text{AsCl}_5 \cdot \text{LB}$ -Addukt (LB = Lewis-Base) beschrieben ($\text{AsCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{Ph})_3$).⁷⁹ SbCl_5 kann durch eine Vielzahl von Stickstoff- oder Sauerstoff-Donoren stabilisiert werden.^{80,81,82,83} In dieser Arbeit sollen neuartige Pseudohalogen-Spezies der Elemente Arsen und Antimon in der Oxidationsstufe (V) gefunden werden, die Donor-Acceptor-Komplexe mit Lewis-Basen bilden können.

Ein Teil dieser Arbeit und ein Interessengebiet unserer Arbeitsgruppe befaßt sich mit der Synthese und Charakterisierung kovalenter Azide der Elemente Arsen und Antimon. Klapötke *et al.* konnten die binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen $\text{As}(\text{N}_3)_3$, $\text{As}(\text{N}_3)_4^+$,^{13,14} und $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ ²¹ darstellen und charakterisieren.

Die neuartigen Arsen(V)-azid- und Antimon(V)-azid-Verbindungen und ihr Verhalten als Lewis-Säure werden untersucht. Im folgenden wird die Synthese, Eigenschaften und die spektroskopische und theoretische Charakterisierung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$, (LB = Pyridin, Chinolin, NH_3 , N_2H_4 und NH_2CN) beschrieben.³⁵

3.3.2 Darstellung und Eigenschaften von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$

Die Lewis-Säure-Base-Addukte wurden durch Reaktion der entsprechenden Pentafluoride der 15.-ten Hauptgruppe mit stöchiometrischen Mengen von Trimethylsilylazid und den jeweiligen Lewis-Basen synthetisiert (Gleichung 11).



(M = As, Sb; LB = Pyridin, Chinolin, NH_3 , N_2H_4 und NH_2CN)

Bei den Reaktionen mit NH_3 und N_2H_4 wurde Methylenchlorid als Lösemittel verwendet, da NH_3 und N_2H_4 mit SO_2 reagieren. Vor Zugabe der jeweiligen Lewis-Basen müssen alle Fluorid-Liganden durch Azid-Liganden ausgetauscht sein, da sonst aufgrund der kinetischen Trägheit von sechsfach koordinierten Arsen- und Antimon-Verbindungen kein Fluorid/Azid-Austausch beobachtet wurde. Alle Versuche nicht-stabilisiertes $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ zu isolieren, schlugen aufgrund der Explosivität der binären Verbindungen fehl (vgl. Kap. 3.1.2). In Lösung und in der Gegenwart von Trimethylsilylfluorid, das bei der Reaktion entsteht, können die *in situ* generierten Arsen- und Antimonpentaazide gehandhabt werden.

Die dargestellten Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil und können als Feststoff gehandhabt werden, explodieren jedoch heftig bei Reibung oder höheren Temperaturen. Daher wurde auf die Durchführung von Elementaranalysen und massenspektrometrische Untersuchungen verzichtet.

3.3.3 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

In Tabelle 15, 16 und 17 sind die berechneten (B3LYP) und beobachteten Raman- und IR-Normalschwingungen von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$, (LB = Pyridin, Chinolin, NH_3 , N_2H_4 und NH_2CN) aufgeführt. Die auf B3LYP-Niveau berechneten Schwingungen stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Schwingungsdaten überein. Die Normalschwingungen können somit zugeordnet werden. Die gute Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Frequenzen lassen keinen Zweifel, dass es sich bei den dargestellten Komplexen um Stickstoff-koordinierte Donor-Acceptor-Addukte handelt. Für

die Chinolin-Addukte wurden aufgrund der Ähnlichkeit von Chinolin mit Pyridin keine theoretischen Berechnungen durchgeführt.

Die IR- und Raman-Spektren zeigen kovalent an Arsen und Antimon gebundene Azidgruppen. Die antisymmetrische Streckschwingung der Azidgruppe wird bei allen untersuchten Verbindungen bei ca. 2100 cm^{-1} detektiert. Bei den hier beschriebenen Verbindungen kann, ähnlich wie für die in Kap. 3.1.3 untersuchten Azid-Komplexe, eine Unterteilung in "in/out of phase"-Schwingungsmodi vorgenommen werden. Der "in phase"-Schwingungsmodus erscheint nach den theoretischen Berechnungen (B3LYP) bei höheren Wellenzahlen.

Die gleiche Unterteilung in "in/out of phase"-Schwingungsmodi wird auch bei der symmetrischen Streckschwingung der Azidgruppe vorgenommen. Die Banden zwischen 1200 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} werden diesem Modus zugeordnet. Nach Berechnungen sollte die Deformationsschwingung der Azid-Liganden vier Banden aufweisen. Zwei Banden dieser Schwingung können den "in und out of phase"-Schwingungen in einer Ebene ($634 - 687\text{ cm}^{-1}$) (IR-aktiv) und zwei den "in und out of phase"-Schwingungen in einer Ebene, die senkrecht auf der ersten Ebene steht, zugeordnet werden ($508 - 626\text{ cm}^{-1}$) (Raman-aktiv). Die δN_3 -"in phase"-Schwingung erscheint im Vergleich zu den Banden der δN_3 -"out of phase"-Schwingung auch bei höheren Wellenzahlen.

Die Arsen- und Antimon-Stickstoff Streckschwingung wird in eine symmetrische und in eine antisymmetrische Schwingung unterteilt (s. Tabelle 15, 16 und 17). Die Deformationsschwingungen der As-N- und Sb-N-Bindungen werden den Banden bei $229 - 283\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet.

Die kovalenten Donor-Acceptor-Eigenschaften der hier beschriebenen Verbindungen wird durch das Auftreten von Banden der As- bzw. Sb- $\text{N}_{\text{Lewis-Base}}$ -Streck- und Deformationsschwingungen gestützt. Die As- und Sb- $\text{N}_{\text{Lewis-Base}}$ -Streckschwingung der Pyridin- und Chinolin-Addukte zeigen Banden bei 173 cm^{-1} bis 216 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen dieser Bindungen ergeben Banden zwischen 111 cm^{-1} und 139 cm^{-1} . Die gleichen Streckschwingungen der NH_2CN -Addukte zeigen starke Banden bei 429 cm^{-1} (IR) und 430 cm^{-1} (Raman) für $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$ und bei 419 cm^{-1} (Raman) für die $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ -Verbindung. Die Deformationsschwingung dieser Bindung zeigt in beiden Fällen Banden bei ca. 130 cm^{-1} in den Raman-Spektren. Die νCN -Streckschwingung ist charakteristisch für die hier beschriebenen Donor-Acceptor-Wechselwirkungen. Banden dieser Schwingungsart sind bei 2327 cm^{-1} ($\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$) und 2350 cm^{-1} ($\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$) in den IR-Spektren ersichtlich. Sie sind damit deutlich um 118 cm^{-1} bis

141 cm^{-1} gegen unkoordinierten NH_2CN (2209 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der Theorie überein, die besagt, dass Cyanide bessere σ -Donoren als π -Acceptoren sind und dass νCN -Banden von komplexierten Cyaniden gegenüber freien Cyaniden generell zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.^{66,83} Banden für die Streckschwingungen der As- und Bindung, der NH_3 -Addukte konnten nicht gefunden werden. Nur $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$ zeigt eine Bande bei 135 cm^{-1} , die der $\text{As-N}_{\text{Lewis-Base}}$ -Deformationsschwingung zugeordnet wird. Den Berechnungen (B3LYP) zufolge hat die Streckschwingung der As- und Sb- $\text{N}_{\text{Lewis-Base}}$ -Bindung der Hydrazin-Addukte, Banden bei ca. $430 - 454\text{ cm}^{-1}$. Nur das $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ -Addukt zeigt eine schwache Bande im Raman-Spektrum bei 430 cm^{-1} . Die Deformationsschwingung der As- bzw. Sb- N_2H_4 -Bindung wird nur für das $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ -Addukt bei 147 cm^{-1} im Raman-Spektrum gefunden.

Ein umfassender Vergleich der Schwingungen der As- und Sb- $\text{N}_{\text{Lewis-Base}}$ -Bindungen aller dargestellten Addukte kann aufgrund der unterschiedlichen Ligandensysteme der verwendeten Lewis-Basen nicht erfolgen.

In Abbildung 23 ist das Raman-Spektrum von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$ abgebildet.

Abb. 23 Ramanspektrum von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$.

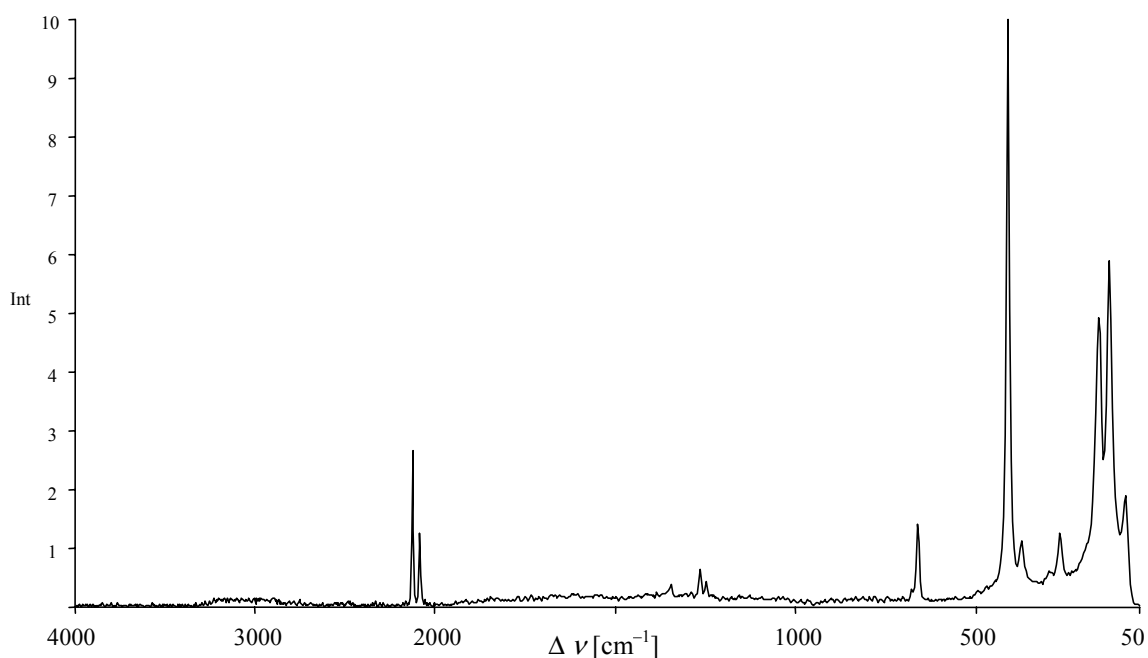


Tabelle 15 Ausgewählte berechnete und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] und Zuordnung für $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Pyridin}$, $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Pyridin}$, $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Chinolin}$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Chinolin}$.

$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Pyridin}$			$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Pyridin}$			$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Chinolin}$			$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Chinolin}$			Zuordnung
Ber. ^a	Raman ^b	IR	Ber. ^a	Raman ^b	IR	Ber. ^a	Raman ^b	IR	Ber. ^a	Raman ^b	IR	
2242 (773)	2115 (2.5)		2250 (802)			2113 (4)			2092 (3.5)			$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“in phase”
2235 (136)	2096 (1)	2081 vs	2234 (85)	2092 (2.5)	2088 vs	2089 (3)	2080 (3.5)	2078 vs				$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“out of phase”
1325 (122)			1323 (249)			1273 (1)	1269 (0.5)					$\nu_{\text{g}}\text{N}_3$ –“in phase”
1318 (230)	1261 (2)	1256 s	1319 (66)	1259 (1)	1255 s			1252 s				$\nu_{\text{g}}\text{N}_3$ –“out of phase”
698 (68)	684 (0.5)	680 s	669 (60)		683 m			682 m				δN_3 –“in phase”
677 (38)	669 (1)		666 (25)	666 (2)		669 (2.5)	667 (2)	665 s				δN_3 –“out of phase”
589 (17)		608 vw	591 (10)			630 (0.5)	626 w	574 w				δN_3 –“in phase/90°”
579 (6)		574 w	587 (5)		577 vw	522 (3.5)	519 (4)	508 w				δN_3 –“out of phase/90°”
425 (112)	420 (10)		417 (80)	410 (10)	405 w	415 (10)	412 w	416 s				$\nu_{\text{as}}\text{MN}_{\text{azid}}$
390 (19)			381 (3)				392 (10)					$\nu_{\text{s}}\text{MN}_{\text{azid}}$
279 (11)	274 (3)		252 (70)	249 (3)		267 (3.5)	229 (3)					$\delta\text{MN}_{\text{azid}}$
3265 (4)	3097 (2.5)	3110 m	3255 (6)	3101 (2)	3099 m	3071 (3)	3088 w	3071 w				VCH
1633 (5)	1610 (2)	1609 m	1639 (7)	1637 (1)	1629 m	1620 (1.5)	1617 m	1635 s				VCC
231 (3)	216 (1.5)		176 (4)	171 (4)		200 (1)						$\nu\text{MN}_{\text{Lewis-Base}}$
132 (1)	121 (5)		111 (2)	111 (2)		123 (7)	139 (2)					$\delta\text{MN}_{\text{Lewis-Base}}$

^a In Klammern: IR-Intensität [in km mol^{-1}].

^b In Klammern: rel. Raman-Intensität.

Tabelle 16 Ausgewählte berechnete und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] und Zuordnung für $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$.

$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$			$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$			Zuordnung
Ber. ^a	Raman ^b	IR	Ber. ^a	Raman ^b	IR	
2244 (526)	2119 (4)	2101 vw	2265 (464)	2109 (1.5)	2126 w	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ – “in phase”
2231 (398)	2092 (3)	2081 vs	2232 (830)	2097 (2)		$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ – “out of phase”
1327 (161)	1287 (1)	1294 s	1346 (73)		1260 s	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ – “in phase”
1310 (252)	1264 (2)		1318 (182)	1252 (0.5)		$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ – “out of phase”
675 (34)	670 (1.5)	667 m	666 (39)	668 (2)	669 w	δN_3 – “in phase”
664 (10)			654 (16)	634 (2)		δN_3 – “out of phase”
590 (8)			596 (12)			δN_3 – “in phase/90°”
580 (8)			587 (7)			δN_3 – “out of phase/90°”
421 (91)	417 (8)	416 w	413 (66)	407 (5.5)		$\nu_{\text{as}}\text{MN}_{\text{azid}}$
391 (16)			388 (3)			$\nu_{\text{s}}\text{MN}_{\text{azid}}$
284 (32)	283 (2.5)		236 (9)	233 (3.5)		$\delta\text{MN}_{\text{azid}}$
2360 (274)		2327 s	2347 (389)		2350 s	νNC
1144 (1)		1138 m	1176 (1)	1177 (0.5)		νCNH_2
555 (148)	500 (2.5)	497 w	569 (184)			δNCNH_2
437 (69)	429 (10)	430 m	422 (23)	419 (6)		$\nu\text{MN}_{\text{Lewis-Base}}$
127 (25)	127 (7.5)		131 (17)			$\delta\text{MN}_{\text{Lewis-Base}}$

^a In Klammern: IR-Intensität [in km mol^{-1}].

^b In Klammern: rel. Raman-Intensität.

Tabelle 17 Ausgewählte berechnete und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] und Zuordnung für $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$, $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$, $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$			$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$			$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$			$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$			Zuordnung
Ber. ^a	Raman ^b	IR	Ber. ^a	Raman ^b	IR	Ber. ^a	Raman ^b	IR	Ber. ^a	Raman ^b	IR	
2250 (599)	2125 (4)	2084 s	2253 (953)	2104 (2)		2256 (704)	2101 (1.5)	2105 w	2254 (950)	2096 (2)	2097 w	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“in phase”
2231 (150)	2085 (3)	2048 s	2230 (41)	2088 (2)	2082 s	2230 (155)	2088 (1)		2234 (162)			$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ –“out of phase”
1324 (147)	1266 (1.5)		1325 (301)	1260 (0.5)	1258 m	1327 (149)	1273 (0.5)	1280 s	1324 (241)	1269 (1)	1271 s	$\nu_{\text{g}}\text{N}_3$ –“in phase”
1308 (189)	1248 (1)	1245 s	1317 (132)			1318 (130)			1314 (152)			$\nu_{\text{g}}\text{N}_3$ –“out of phase”
689 (37)		687 s	666 (27)		667 w	685 (25)			693 (92)			δN_3 –“in phase”
674 (29)	664 (3)	668 s	658 (17)	659 (0.5)		672 (25)	667 (1.5)	666 m	660 (29)	655 (1)	665 w	δN_3 –“out of phase”
592 (12)			591 (11)			593 (12)			595 (9)			δN_3 –“in phase/90°”
584 (7)		575 s	584 (6)			588 (6)		580 w	583 (6)		577 w	δN_3 –“out of phase/90°”
422 (118)	416 (10)	407 vs	411 (60)	400 (3)		421 (110)	407 (10)		415 (83)	395 (5)		$\nu_{\text{as}}\text{MN}_{\text{azid}}$
377 (4)	378 (2)		388 (2)			382 (12)	390 (5)		384 (4)			$\nu_{\text{g}}\text{MN}_{\text{azid}}$
280 (1)	271 (1)		238 (48)	237 (10)		248 (3)			247 (46)			$\delta\text{MN}_{\text{azid}}$
3610 (56)	3042 (0.5)	3099 w	3600 (59)	3042 (3)	3133 m	3546 (69)	3150 (0.5)	3203 m	3540 (70)	3101 (1)	3197 m	$\nu_{\text{as}}\text{NH}$
3458 (42)			3457 (43)			3448 (17)			3445 (4)			$\nu_{\text{g}}\text{NH}$
1654 (28)			1632 (27)			1641 (54)		1610 w	1641 (58)		1605 w	δNH_3
						974 (188)	968 (0.5)		964 (117)	964 (0.5)	950 s	νNN
332 (18)			344 (4)			454 (62)	430 (3)		431 (55)			$\nu\text{MN}_{\text{Lewis-Base}}$
128 (1)	135 (6)		129 (3)			111 (1)			138 (1)	147 (8)		$\delta\text{MN}_{\text{Lewis-Base}}$

^a In Klammern: IR-Intensität [in km mol^{-1}].

^b In Klammern: rel. Raman-Intensität.

3.3.4 Ergebnisse und Diskussion der NMR-Spektren

Die Ergebnisse der NMR-Studie sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Eine sehr geeignete Methode, um Stickstoff-gebundene Lewis-Säure-Base-Komplexe zu charakterisieren, ist zweifelsohne die ^{14}N -NMR-Spektroskopie. Für die kovalent gebundenen Azide werden drei Signale in den ^{14}N -NMR-Spektren beobachtet. Die Zuordnung der individuellen Resonanzen N_α , N_β und N_γ (Bindung: $\text{M}-\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma$) erfolgte dabei nach Literaturbeispielen.^{10,14,21,24}

Die N_β -Atome zeigen eine scharfe Resonanz bei ca. $\delta = -140$, die N_γ -Atome bei ca. $\delta = -170$ und die N_α -Atome, wie erwartet, eine breite Resonanz bei $\delta = -240 - -271$ ppm. ^{19}F -NMR-Spektren aller Pentaazid-Addukte zeigen keine Resonanzen, so dass von einem vollständigem Fluorid/Azid-Austausch ausgegangen werden kann.

In den ^{14}N -NMR-Spektren sind die Resonanzen der Stickstoffatome der koordinierenden Lewis-Basen im Vergleich zu den freien Lewis-Basen deutlich verschoben.⁶⁵ Die dargestellten Verbindungen bilden auch in Lösung (CH_2Cl_2 , SO_2 , DMSO) stabile Addukte.

Die ^{14}N -NMR-Resonanzen der Pyridin- und Chinolin-Addukte sind bis zu 116 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Verschiebung ist für die stärkere Lewis-Säure " $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ " und für die stärkere Lewis-Base Pyridin größer. Die ^{14}N -NMR-Resonanzen der Ammoniak-Addukte zeigen Signale bei -349 (Sb) und -359 ppm (As) und sind im Vergleich zu freiem NH_3 (-388 ppm) zu tieferem Feld verschoben. Die ^1H -NMR-Spektren dieser beiden Addukte zeigen bei ca. 7.1 ppm breite Signale.

Die Hydrazin-Addukte weisen zwei Resonanzen in den ^{14}N -NMR-Spektren auf. Sie können dem koordinierenden Stickstoffatom (-358 ppm) und dem nicht-koordinierenden Stickstoffatom (-334 ppm) des Hydrazin-Moleküls zugeordnet werden. Die Verschiebung und Linienbreite des nicht-koordinierenden Stickstoffatoms ist dem Signal von freiem Hydrazin (-331 ppm) sehr ähnlich.⁶⁵ Die ^1H -NMR-Spektren der Hydrazin-Addukte zeigen ebenso wie die Spektren der Ammoniak-Addukte breite Singulets bei 6.90 ppm (As) und 7.30 ppm (Sb).

Im Falle von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$ zeigt das ^{14}N -NMR-Spektrum zusätzlich zu den Azidsignalen zwei Resonanzen für die NH_2CN -Einheit. Das Signal bei -359 ppm wird dem Stickstoffatom der $-\text{NH}_2$ -Einheit zugeordnet. Diese Resonanz ist im Vergleich zu freiem NH_2CN (-365 ppm) nicht signifikant verschoben.⁶⁵ Das zweite Signal bei -153 ppm stammt von dem Stickstoffatom der Cyanid-Einheit. Es ist damit im Vergleich zu freiem Cyanamid (-196 ppm)⁶⁵ zu tieferem Feld verschoben. Da nur das Signal der $-\text{NC}$ -Einheit verschoben ist, ist das Cyanamid wahrscheinlich nur über die Cyanid-Einheit koordiniert. Das ^{14}N -NMR-

Spektrum des $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$ -Addukts weist zusätzlich zu den Azidresonanzen ein Signal bei -359 ppm auf. Die Zuordnung erfolgt entsprechend dem $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$ -Addukt. Das Signal der Cyanid-Einheit wurde nicht gefunden. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Cyanamid-Addukte zeigen Signale, die um ca. 40 ppm im Vergleich zu freiem NCNH_2 zu tieferem Feld verschoben sind. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da aufgrund des Elektronenziehenden Effekts der Lewis-Säure dieser Kern stark abgeschirmt wird.

Die chemischen Verschiebungen der ^{75}As - bzw. ^{121}Sb -NMR-Spektren zeigen Resonanzen im Bereich zwischen $+1$ und $+20$ ppm (Tabelle 18). Die relativ scharfen Signale deuten auf eine hochsymmetrische Umgebung am Zentralatom (As, Sb) hin da diese Elemente wegen ihres hohen Quadrupolmoments nur in hochsymmetrischer Umgebung detektiert werden können.²⁹ Es folgt, dass die Zentralatome in Lösung oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben sein sollten (vergleiche Kap. 3.3.5). Das ^{121}Sb -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Chinolin}$ ist in Abbildung 24 wiedergegeben.

Abb. 24 ^{121}Sb -NMR-Spektrum von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Chinolin}$.

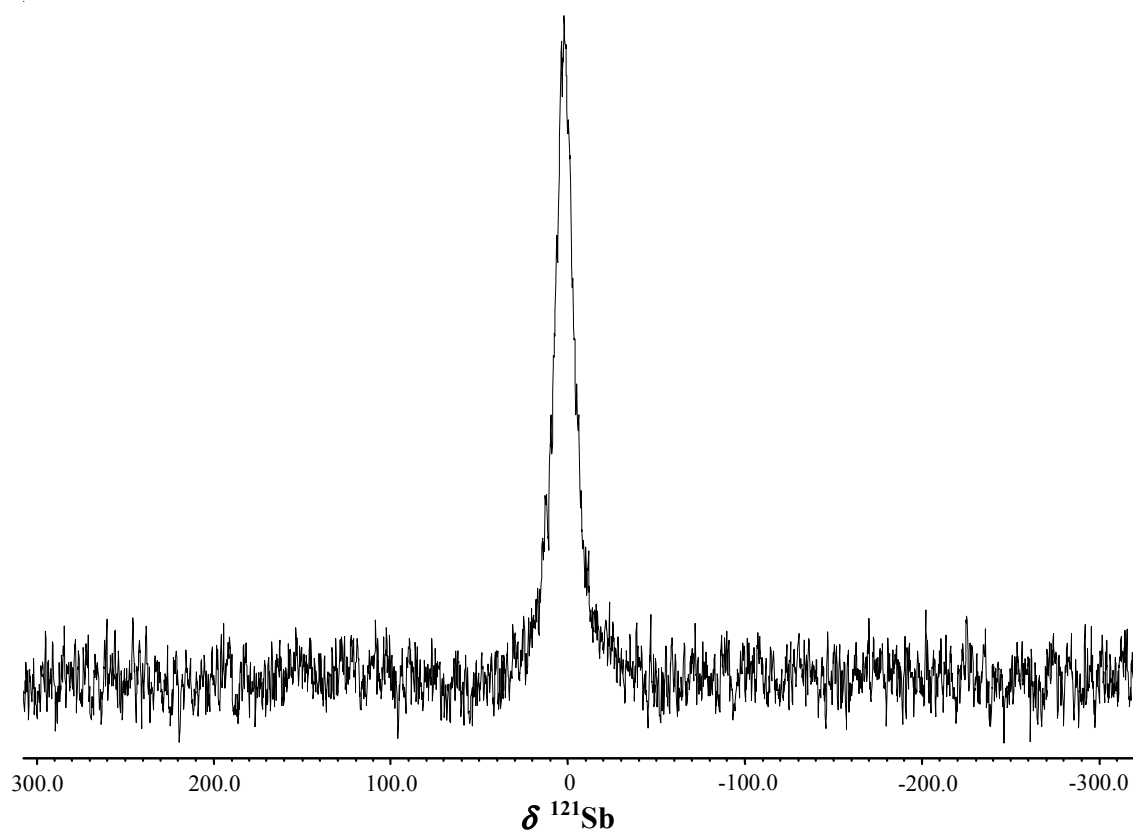


Tabelle 18 Chemische NMR-Verschiebungen der $M(N_3)_5 \cdot LB$ -Addukte [δ in ppm].

	1H	^{13}C	^{14}N	$^{75}As/^{121}Sb$
As(N₃)₅ · NC₅H₅	6.58 m (2-H), 7.02 m (3-H), 8.30 d (1-H)	125.0 s (2-C), 127.4 m (3-C), 142.8 d (1-C)	-142 (N _β), -151 (py) -161 (N _γ), -263 (N _α)	+20
Sb(N₃)₅ · NC₅H₅	6.74 m (2-H), 6.94 m (3-H), 8.10 d (1-H)	124.2 s (2-C), 126.4 m (3-C), 139.8 d (1-C)	-141 (N _β), -173 (N _γ) -180 (py), -268 (N _α)	+4
As(N₃)₅ · NC₉H₇	7.71 m (2-H), 7.74 m (6-H), 7.86 m (7-H), 8.05 m (5-H), 8.10 m (3-H), 8.57 m (8-H), 8.97 m (1-H)	121.9 s (2-C), 125.7 s (6-C), 128.6 s (5-C), 129.0 s (4-C), 129.2 s (7-C), 132.4 s (8-C), 141.0 s (3-C), 144.9 s (9-C), 148.1 s (1-C)	-115 (Ch) -141 (N _β), -165 (N _γ), -260 (N _α)	+7
Sb(N₃)₅ · NC₉H₇	7.97 m (2-H), 8.06 m (6-H), 8.13 m (7-H), 8.28 m (5-H), 8.31 m (3-H), 9.03 m (8-H), 9.15 m (1-H)	121.8 s (2-C), 122.2 s (6-C), 129.6 s (5-C), 129.8 s (4-C), 130.7 s (7-C), 135.6 s (8-C), 139.7 s (3-C), 145.1 s (9-C), 146.8 s (1-C)	-141 (N _β), -160 (Ch) -170 (N _γ), -251 (N _α)	+1
As(N₃)₅ · NH₃	7.15 (breit)		-141 (N _β), -165 (N _γ) -265 (N _α), -359 (NH ₃)	+8
Sb(N₃)₅ · NH₃	7.14 (breit)		-141 (N _β), -172 (N _γ), -251 (N _α), -349 (NH ₃)	+3
As(N₃)₅ · NCNH₂	7.84	156.7	-141 (N _β), -164 (N _γ) -249 (N _α), -359 (NCNH ₂)	+9
Sb(N₃)₅ · NCNH₂	7.88	155.9	-141 (N _β), -153 (NCNH ₂) -172 (N _γ), -252 (N _α), -359 (NCNH ₂)	+4
As(N₃)₅ · N₂H₄	6.90 (sehr breit)		-139 (N _β), -166 (N _γ) -242 (N _α) -334 (As-NH ₂ -NH ₂) -358 (As-NH ₂ -NH ₂)	+11
Sb(N₃)₅ · N₂H₄	7.30 (sehr breit)		-139 (N _β), -173 (N _γ) -242 (N _α) -334 (Sb-NH ₂ -NH ₂) -358 (Sb-NH ₂ -NH ₂)	+5

3.3.5 Berechnete Strukturen von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$

Die auf B3LYP-Niveau berechneten Strukturen der $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ -Addukte sind in Abbildung 25 gezeigt. Tabelle 19 gibt einen Überblick über die berechneten Strukturparameter. Die Arsen- und Antimonatome weisen eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung auf, in der sie an sechs Stickstoffatome gebunden sind. Fünf dieser Stickstoffatome stammen von Azidliganden und eines von den entsprechenden Lewis-Basen. Alle berechneten Strukturen weisen ein lokales Minimum auf ($NIMAG = 0$). Die Bindungswinkel zwischen den N1-Atomen der axialen Azidgruppen und den Stickstoffatomen der jeweiligen Lewis-Basen sind mit Winkeln zwischen 174.0° und 177.0° nahezu linear. Die Bindungswinkeln zwischen den Stickstoffatomen der axialen und den N-Atomen der äquatorialen Azidgruppen liegen zwischen 94.8° und 97.6° . Daraus resultiert eine nahezu ideale oktaedrische Struktur.

Die berechneten Bindungslängen und -winkel der Azidgruppen stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel kovalent gebundener Arsenazide und Antimonazide überein (vgl. Kap. 3.1.5, 3.1.6 und 3.2.4). Die N1-N2-Abstände liegen in einem Bereich zwischen 1.234 und 1.241 Å. Die resultierende Bindungsordnung liegt somit zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung (vgl. Kovalenzradien für Stickstoff⁸⁴: $r_{\text{cov. (BO=1)}} = 0.7 \text{ \AA}$, $r_{\text{cov. (BO=2)}} = 0.6 \text{ \AA}$, $r_{\text{cov. (BO=3)}} = 0.55 \text{ \AA}$). Für die Bindungslängen N2-N3 (1.137 - 1.142 Å) ergibt sich eine Bindungsordnung zwischen zwei und drei. Die Bindungswinkel der Azidgruppen (N-N-N) betragen ca. 174° , die Bindungswinkel zwischen den Arsen- bzw. Antimonatomen und den Azidgruppen (M-N-N) ca. 118° . Sie stimmen damit gut mit den in Kapitel 3.1.5, 3.1.6 und 3.2.4 beschriebenen experimentell bestimmten Bindungswinkeln überein.

Interessanterweise zeigen die Hydrazin-Addukte die kürzesten M-N_{LB}-Bindungslängen (2.121 Å (As) und 2.275 Å (Sb)), gefolgt von den Ammoniak-Addukten (2.134 Å (As) und 2.284 Å (Sb)) und den Pyridin-Addukten (2.178 Å (As) und 2.290 Å (Sb)). Die Cyanamid-Verbindungen weisen deutlich längere M-N_{LB}-Bindungslängen auf (2.500 Å (Sb) und 2.660 Å (As)) (s. Tabelle 19).

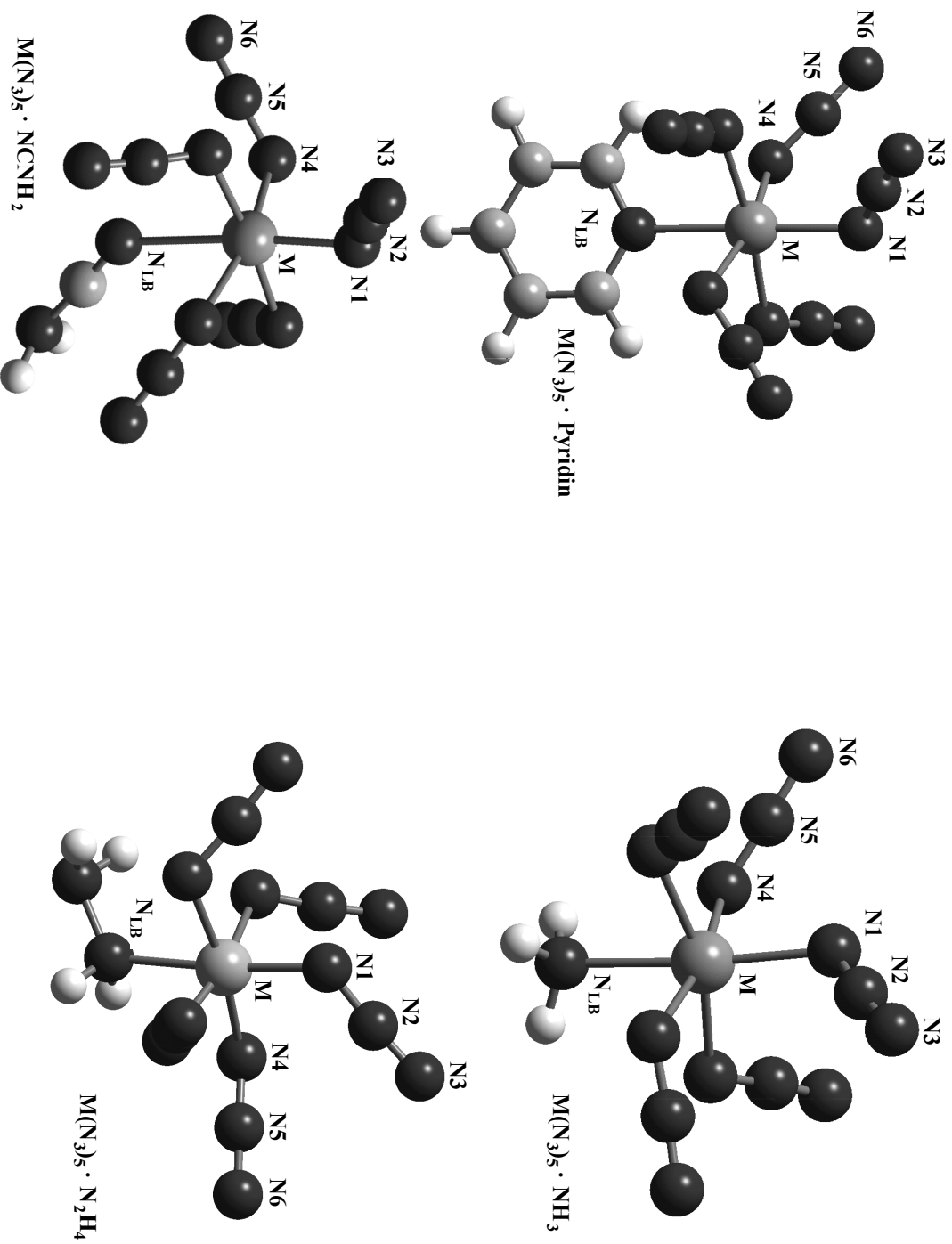
Aufgrund der Koordination der Lewis-Basen an den Zentralatomen verlängern sich die As- bzw. Sb-N1-Abstände (axiale Azidgruppe) durch die Wechselwirkung des s -LP des Stickstoffatoms der Lewis-Basen mit den antibindenden σ^* -Orbitalen der As- bzw. Sb-N1-Bindung. Die berechneten As- bzw. Sb-N1-Bindungslängen (axiale Azidgruppe) stimmen

damit überein. Die Cyanamid-Addukte haben die kürzesten Abstände. Die berechneten Bindungslängen hängen mit der Stabilität der Verbindungen zusammen (vgl. Kap. 3.3.6).

Tabelle 19 Ausgewählte berechnete (B3LYP) Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der $M(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ -Addukte ($M = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{LB} = \text{Pyridin}, \text{NH}_3, \text{NCNH}_2$ und N_2H_4).

	$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Pyridin}$	$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$	$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$	$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$
Symmetrie	C_1	C_1	C_1	C_1
$d(\text{As-N1})$	1.922	1.918	1.845	1.918
$d(\text{As-N4})$	1.937	1.940	1.928	1.947
$d(\text{N1-N2})$	1.234	1.235	1.241	1.235
$d(\text{N2-N3})$	1.141	1.141	1.137	1.141
$d(\text{As-N}_{\text{LB}})$	2.178	2.134	2.660	2.121
$d(\text{N}_{\text{LB}}-\text{C})$	1.344		1.167	
$d(\text{H}_2\text{N-NH}_2)$				1.440
$\angle(\text{As-N1-N2})$	117.6	118.6	116.6	118.7
$\angle(\text{N1-N2-N3})$	175.1	174.7	172.9	174.6
$\angle(\text{N1-As-N4})$	94.8	96.5	96.5	96.2
$\angle(\text{N1-As-N}_{\text{LB}})$	176.6	175.2	177.0	175.6
$\angle(\text{As-N}_{\text{LB}}-\text{C})$	120.2		139.8	
$\angle(\text{N}_{\text{LB}}-\text{C-NH}_2)$			177.0	
$\angle(\text{As-N}_{\text{LB}}-\text{NH}_2)$				120.3
	$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Pyridin}$	$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$	$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$	$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$
Symmetrie	C_1	C_1	C_1	C_1
$d(\text{Sb-N1})$	2.093	2.087	2.039	2.085
$d(\text{Sb-N4})$	2.098	2.097	2.098	2.103
$d(\text{N1-N2})$	1.234	1.235	1.237	1.235
$d(\text{N2-N3})$	1.142	1.141	1.139	1.141
$d(\text{Sb-N}_{\text{LB}})$	2.290	2.284	2.500	2.275
$d(\text{N}_{\text{LB}}-\text{C})$	1.346		1.169	
$d(\text{H}_2\text{N-NH}_2)$				1.451
$\angle(\text{Sb-N1-N2})$	119.2	119.7	118.5	119.8
$\angle(\text{N1-N2-N3})$	174.9	174.8	173.4	174.7
$\angle(\text{N1-Sb-N4})$	95.6	97.6	95.6	97.4
$\angle(\text{N1-Sb-N}_{\text{LB}})$	176.6	174.5	175.6	174.0
$\angle(\text{Sb-N}_{\text{LB}}-\text{C})$	120.0		137.3	
$\angle(\text{N}_{\text{LB}}-\text{C-NH}_2)$			176.7	
$\angle(\text{Sb-N}_{\text{LB}}-\text{NH}_2)$				118.8

Abb. 25 Berechnete (B3LYP) Strukturen der $M(N_3)_5 \cdot LB$ -Addukte ($M = As, Sb, LB = Pyridin, NH_3, NCNH_2$ und N_2H_4).



3.3.6 Thermodynamik und Stabilität

Strukturelle Parameter, Gesamtenergien [E_{tot}], Nullpunktschwingungsenergien [zpe] sowie die Bindungsdissoziationsenthalpien bei 298.15° Kelvin [BDE_{298}] wurden für alle $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ bzw. $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ -Addukte und den freien Reaktionskomponenten auf B3LYP-Niveau berechnet, und in Tabelle 20 zusammengefasst. Die Bindungsdissoziationsenthalpien für die Dissoziation der Addukte (Gleichung 12) ist ein Maß für die As- bzw. Sb- N_{LB} -Bindungsstärke dieser Addukte.



(M = As, Sb; LB = Pyridin, NH_3 , N_2H_4 und NH_2CN)

Mit Hilfe der berechneten Gesamtenergien (Tabelle 20) können Vorhersagen über die theoretischen Werte der Reaktionsenthalpien der Dissoziation gemacht werden. Die Dissoziationsenergien wurden berechnet, um die Nullpunktsschwingungsenergie, (zpe),⁸⁵ den Rotationsterm ($\Delta U^{\text{rot}} = 3/2 \text{ RT}$), den Translationsterm ($\Delta U^{\text{tr}} = 3/2 \text{ RT}$) und den Arbeitsterm ($p\Delta V = 1 \text{ RT}$) korrigiert und in die Gasphasen-Bindungsdissoziationsenthalpien bei Raumtemperatur (ΔH°_{298}) konvertiert.

Die Werte der Bindungsdissoziationsenthalpien (BDE_{298}) der 1:1 Addukte nehmen in der Reihenfolge der Lewis-Basen N_2H_4 , NH_3 , Pyridin und NH_2CN ab. Die Werte sind für $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ höher als für $\text{As}(\text{N}_3)_5$. Mit Werten von $\Delta H^\circ_{298} = +31.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, $\Delta H^\circ_{298} = +23.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, $\Delta H^\circ_{298} = +25.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$ und $\Delta H^\circ_{298} = +25.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Pyridin}$ entsprechen die Bindungen einer "starken" Lewis-Säure-Base As/Sb- N_{LB} -Bindung. Der Wert für $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$ beträgt $\Delta H^\circ_{298} = +17.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, für $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$ $\Delta H^\circ_{298} = +17.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ und für $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Pyridin}$ $\Delta H^\circ_{298} = +15.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dies läßt auf eine "normale" Lewis-Säure-Base As/Sb- N_{LB} -Bindungsstärke schließen.⁸⁵ Für $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$ beträgt die Bindungsdissoziationsenthalpie nur $\Delta H^\circ_{298} = +9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, was einem "schwachen" und locker gebundenen Addukt entspricht.

Die Bindungsdissoziationsenthalpien stimmen qualitativ gut mit den berechneten As- bzw. Sb- N_{LB} -Bindungslängen überein (s. Tabelle 20).

Tabelle 20 Berechnete (B3LYP) Gesamtenergien [E_{tot}], Nullpunktsschwingungsenergien [zpe], Bindungsdissoziationsenthalpien [BDE_{298}] und strukturelle Parameter für die $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ bzw. $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ -Addukte und freien Lewis-Basen.

Verbindung	$-E_{\text{tot}}$ [a.u.]	zpe [kcal mol $^{-1}$]	<i>NIMAG</i>	BDE_{298} [kcal mol $^{-1}$]	d (M··N) [Å]
B3LYP/ 6-31G(d,p)					
$\text{As}(\text{N}_3)_5$	827.124455	41.5	0		
$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$	939.026445	77.8	0	23.7	2.121
$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$	883.709235	66.3	0	17.0	2.134
$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	1075.434971	98.9	0	15.5	2.178
$\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$	975.921013	63.8	0	9.9	2.660
$\text{Sb}(\text{N}_3)_5$	826.362834	40.4	0		
$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$	938.276560	76.7	0	31.1	2.275
$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$	882.961719	65.2	0	25.8	2.284
$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	1074.689287	97.9	0	25.3	2.290
$\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$	975.171689	63.1	0	17.1	2.500
N_2H_4	111.863035	33.3	0		
NH_3	56.556411	21.6	0		
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	248.287074	55.8	0		
NH_2CN	148.783189	21.4	0		

3.3.7 Zusammenfassung

Die Lewis-Säure-Base-Addukte $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$, (LB = Pyridin, Chinolin, NH_3 , N_2H_4 und NH_2CN) wurden synthetisiert und durch Raman-, IR- und multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Strukturen und Normalschwingungen der Addukte wurden auf B3LYP-Niveau berechnet und mit experimentell bestimmten Schwingungsspektren verglichen. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist außerordentlich gut. Die Schwingungsspektren zeigen eindeutig Banden, die sowohl der Streck- als auch der Deformationsschwingung der M- N_{LB} -Bindung (M = As, Sb) zugeordnet werden.

Die ^{14}N -NMR-Spektren zeigen im Vergleich zu den freien Lewis-Basen deutlich verschobene Resonanzen der Stickstoffatome der Lewis-Basen. ^{75}As - und ^{121}Sb -NMR-Spektren deuten auf

eine hochsymmetrische Umgebung von Arsen und Antimon hin. Adduktstrukturen, die ein lokales Minimum aufweisen, konnten für alle $M(N_3)_5 \cdot LB$ ($M = As, Sb$) Spezies berechnet werden. Die Übereinstimmung der berechneten Strukturparameter mit experimentell bestimmten Strukturen von Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen ist außerordentlich gut (vgl. Kap. 3.1.5, 3.1.6 und 3.2.4).

Die Zentralatome Arsen und Antimon zeigen eine sechsfache Koordination, mit nahezu idealer oktaedrischer Umgebung. Sie sind umgeben von fünf Azidliganden und einem Stickstoffatom der jeweiligen Lewis-Basen.

Auf der Grundlage von quantenchemischen Berechnungen (B3LYP) wurde die Bindungsdissoziationsenthalpie bestimmt. Die Stabilität der Addukte steigt in der Reihenfolge $NH_2CN < Pyridin < NH_3 < N_2H_4$ und $As(N_3)_5 < Sb(N_3)_5$.

3.4 Lewis-Säure-Base-Addukte von AsCl_5 und SbCl_5

3.4.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Die Existenz von PCl_5 (1809) und SbCl_5 (1825) ist schon seit langem bekannt.^{86,87} AsCl_5 und BiCl_5 konnten bis 1976 noch nicht synthetisiert werden.^{34a} Die geringere Abschirmung der größeren Kernladung durch die 3d- bzw. 5d-Elektronen bei den Elementen der vierten bzw. sechsten Periode, wie z.B. As und Bi, bewirkt eine energetische Absenkung der s-Orbitale. Das Phänomen wird als *d*-Block-Kontraktion bzw. Lanthanoidenkontraktion bezeichnet.⁸⁸ Dieser Effekt wirkt sich auf das nichtbindende Elektronenpaar aus, das nach bindungstheoretischen Vorstellungen hohen s-Charakter besitzt und sich deshalb sehr dicht am Kern befindet.^{34b}

Der erste Versuch zur Darstellung von AsCl_5 wurde bereits 1841 von Rose *et al.* beschrieben.⁸⁹ 1976 gelang Seppelt *et al.* erstmals die Darstellung von AsCl_5 .³⁴ Die Existenz wurde gravimetrisch und ramanspektroskopisch durch Bandenvergleich mit den niedrigeren und höheren Homologen bestätigt. Bestrahlung einer Lösung von AsCl_3 in Chlor bei -105°C mit UV-Licht ergibt AsCl_5 als gelblichen Festkörper, der schon bei -50°C unter partieller Zersetzung schmilzt.^{34a}

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit von AsCl_5 wurde 1977 wiederum von Seppelt beschrieben. Die Synthese erfolgte durch Reaktion von AsCl_3 , Cl_2 und CF_2Cl_2 als Lösemittel. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur vermischt und anschließend bei -110°C mit UV-Licht bestrahlt.^{34b}

Während Salze des AsCl_6^- -Anions mit voluminösen Kationen bekannt sind,^{90,91,92,93} sind Lewis-Säure-Base-Addukte von AsCl_5 wenig bekannt. Lediglich $\text{AsCl}_5 \cdot 2 \text{OP}(\text{Ph})_3$ ⁹² und $\text{AsCl}_5 \cdot \text{OP}(\text{CH}_3)_3$ ⁷⁹ wurden eindeutig charakterisiert. Versuche AsCl_5 mit Pyridin, 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin zu stabilisieren scheiterten aufgrund des zu hohen basischen Charakters der eingesetzten Lewis-Basen im Vergleich zu den Phosphinoxiden.^{94,95} In diesen Addukten bewirkt der Elektronentransfer eine Erniedrigung der Elektronendichte am Arsenatom und somit eine leichtere Abspaltung von Chlor aus AsCl_5 .⁹²

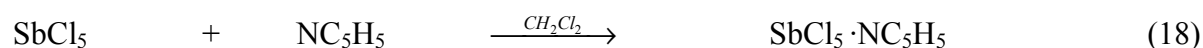
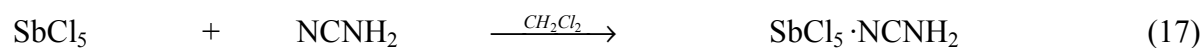
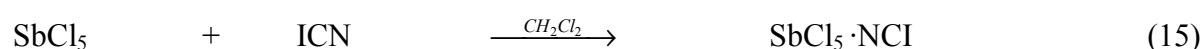
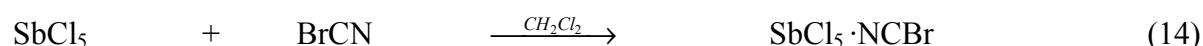
Klapötke *et al.* synthetisierten Lewis-Säure-Base-Addukten von Stickstoffbasen, insbesondere Halogenitrilen, und Arsen- und Antimonpentafluorid.^{28,74,75,76,77} Die Molekülstrukturen der Addukte $\text{SbF}_5 \cdot \text{NCCN}$ ⁷⁶ und $\text{AsF}_5 \cdot (\text{HCN})_3$ ⁷⁷ wurden bestimmt. Die starken Lewis-Säuren AsF_5 und SbF_5 bilden auch mit schwachen Lewis-Basen Acceptor-Donor-Komplexe wie z. B. mit Carbonylhalogeniden.⁷⁸

Allenstein und Schmidt synthetisierten 1964 die Addukte $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).⁸⁰ Die Lewis-Säure-Base-Addukte wurden durch Reaktion von SbCl_5 mit den entsprechenden Halogencyaniden in CH_2Cl_2 erhalten. Die Addukte wurden durch IR-Spektroskopie charakterisiert, wobei sie vermuteten, dass die Halogencyanide über das Stickstoffatom der Cyan-Einheit an dem Zentralatom koordiniert. Diese Vermutungen wurden später von Kawai und Kanesaka⁸¹ und Burgard und MacCordick bestätigt.⁸²

Darauf aufbauend wurde in dieser Arbeiten Komplexe von AsCl_5 und SbCl_5 mit schwachkoordinierenden Lewis-Basen synthetisiert und durch Raman- und NMR-Spektroskopie und teilweise durch Röntgenstrukturanalyse näher charakterisiert.⁸³ Das Koordinationsverhalten wurde durch Bestimmung der Bindungsdissoziationsenthalpie aus *DFT*-Berechnungen untersucht.

3.4.2 Darstellung und Eigenschaften von $\text{AsCl}_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LB}$

Die Lewis-Säure-Base-Addukte von SbCl_5 wurden durch stöchiometrische Reaktion der entsprechenden Lewis-Basen mit SbCl_5 in den in Gleichungen 13 - 18 angegebenen Lösemittel dargestellt. Die Reaktion eines Äquivalents SbCl_5 mit einem Äquivalent Dicyan führte nicht zu dem gewünschten 1:1-Addukt, sondern zu einem 2:1-Addukt (Gleichung 16).



Die Lewis-Säure-Base-Addukte wurden als farblose Feststoffe in hohen Ausbeuten isoliert. Im Falle von ClCN und (CN)₂ wurde die Darstellung lösemittelfrei durchgeführt. Alle dargestellten Addukte sind in gängigen Lösemittel, wie DMSO, CH₂Cl₂ oder SO₂ gut löslich. Als präparativ schwierig erwies sich die Synthese. Zwei verschiedene Methoden sind für die Synthese der AsCl₅ · LB-Addukte denkbar. Zum einen durch Reaktion von AsCl₅ mit entsprechenden Lewis-Basen (Gleichung 19).



Zum anderen durch Reaktion von AsCl₃ mit den entsprechenden Lewis-Basen mit anschließender Oxidation (Gleichung 20).



Es gelang aufgrund fehlender Kühlvorrichtungen nicht, AsCl₅ bei -110°C durch UV-Bestrahlung zu generieren. Die Reaktionstemperatur konnte während der Bestrahlungszeit nicht konstant gehalten werden. Somit blieb der Reaktionsweg nach Gleichung 19 verwährt. In Anlehnung an die Darstellung der Adukkte AsCl₅ · 2 OP(Ph)₃⁹² und AsCl₅ · OP(CH₃)₃⁷⁹ wurde der zweite Reaktionsweg (Gleichung 20) gewählt.

Lösungen von AsCl₃ wurden mit äquivalenten Mengen an ClCN, BrCN, ICN, (CN)₂, NH₂CN und Pyridin versetzt und anschließend mit Chlor umgesetzt. Die Umsetzung mit Chlor führte nur bei der Reaktion mit ICN zur gewünschten Verbindung. Bei den Umsetzungen mit Pyridin und NH₂CN konnten farblose Pulver isoliert werden, deren Raman- und NMR-Spektren und Elementaranalysen keinen Aufschluss über die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen ergaben. Die Existenz von Koordinationsverbindungen von AsCl₅ mit diesen Lewis-Basen konnte nicht nachgewiesen werden. Bei den restlichen Lewis-Basen wurden die Edukte isoliert. Nur AsCl₅ · NCI konnte nachgewiesen werden. Alle anderen Koordinationsverbindungen werden daher im folgenden theoretisch behandelt (Kap. 3.4.5 und 3.4.8).

3.4.3 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

In Tabelle 21 und 22 sind die berechneten (B3LYP) und experimentell beobachteten Raman-Normalschwingungen von $\text{AsCl}_5 \cdot \text{NCI}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LB}$, (LB = Pyridin, NCNH_2 , ICN, BrCN, ClCN und $1/2(\text{CN})_2$) angegeben. Die auf B3LYP-Niveau berechneten Schwingungen stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Schwingungsdaten überein.

Die Schwingungsfrequenzen der Verbindungen $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LB}$, (LB = ICN, BrCN und ClCN) sind mit den in der Literatur beschriebenen Schwingungsfrequenzen in guter Übereinstimmung.^{80,81,82} Die νCN -Streckschwingung hat Banden zwischen 2187 cm^{-1} und 2352 cm^{-1} und ist um $18 - 76 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zu den freien Halogencyanen⁹⁶ zu höheren Frequenzen verschoben. Cyanide sind bessere σ -Donoren als π -Acceptoren daher sollten komplexierte νCN -Banden generell zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu freien Cyaniden verschoben sein.⁶⁶

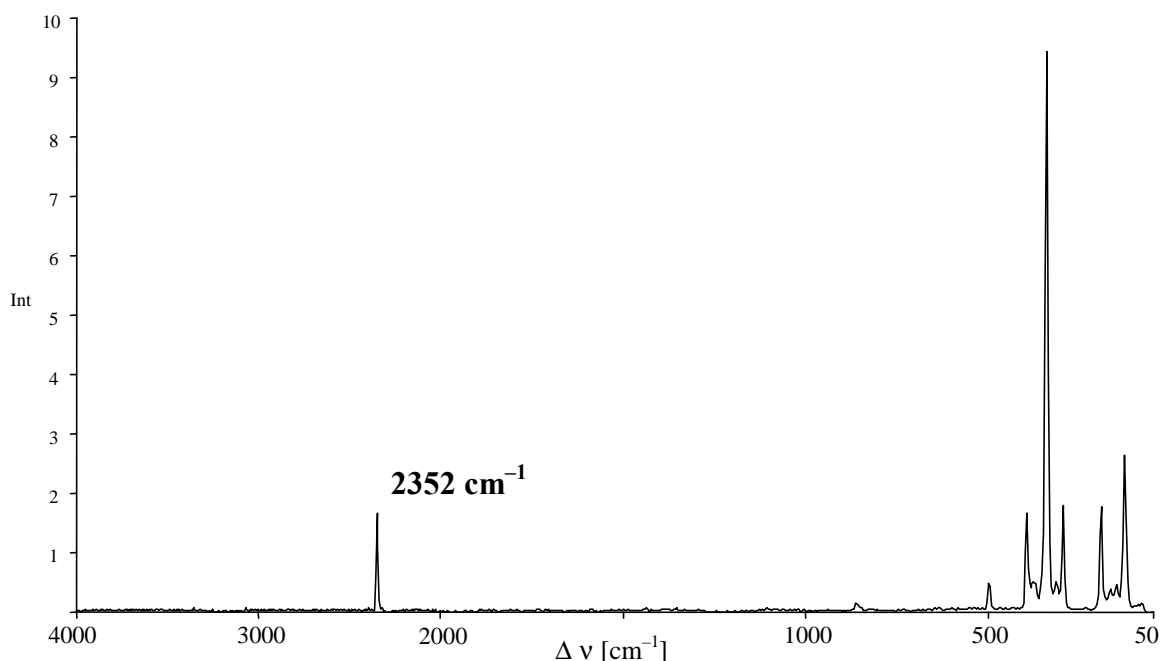
Für die νCN -Streckschwingung würde man für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ in den Schwingungsspektren zwei Banden erwarten, wovon eine Raman-aktiv und eine IR-aktiv sein sollte. Dieser Schwingungsmodus kann als symmetrische νCN - und antisymmetrische νCN -Streckschwingung bezeichnet werden. Das Signal der symmetrischen νCN -Streckschwingung erscheint im Raman-Spektrum bei 2352 cm^{-1} (Abbildung 26).

Die νCX -Streckschwingung und die δXCN -Deformationsschwingung (X = I, Br, Cl, CN, NH_2) sind ebenso wie der oben erwähnte Schwingungsmodus zu höheren Frequenzen verschoben.

Die νSbN -Streckschwingung erscheint in den Ramanspektren bei ca. 200 cm^{-1} und sind damit in guter Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen SbN -Streckschwingungen.^{81,82}

Die δSbN -Deformationsschwingung wird den Banden von 83 cm^{-1} bis 134 cm^{-1} Wellenzahlen zugeordnet. Eine vollständige und genaue Zuordnung ist in den Tabellen 21 und 22 zu finden.

Die νSbCl -Streckschwingungen von freiem SbCl_5 werden im Bereich von 307 bis 399 cm^{-1} beobachtet.⁹⁷ Beim Vergleich der νSbCl -Streckschwingungen von freiem SbCl_5 mit denen der beschriebenen Additionsverbindungen fällt auf, dass die im Ramanspektrum beobachteten νSbCl -Streckschwingungen nicht signifikant zu niedrigeren Frequenzen verschoben sind, obwohl SbCl_5 ein freies Elektronenpaar akzeptiert, und damit die Sb-Cl-Bindungen stärker polarisiert werden.

Abb. 26 Ramanspektrum von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$.

Die Banden, die den Halogencyaniden, NH_2CN und $(\text{CN})_2$ zugeordnet werden können, verschieben sich, wie oben beschrieben, aufgrund der Koordination am Zentralatom im Vergleich zu den freien Cyaniden, zu höheren Wellenzahlen. Die ν_{CN} -Streckschwingung ist besonders charakteristisch. Aufgrund ihrer Verschiebung können Aussagen über die Donorstärke der verschiedenen Cyanide gemacht werden. Die Verschiebung ist für die ν_{CN} -Streckschwingung von NH_2CN mit 76 cm^{-1} am größten, gefolgt von den Halogencyanen ($28 - 42 \text{ cm}^{-1}$) und Dicyan mit 18 cm^{-1} . Somit sollte auch die Stabilität des Cyanamid-Adduktes am größten und die des Dicyan-Adduktes am geringsten sein. Die Verschiebung der ν_{CN} -Streckschwingung des $\text{AsCl}_5 \cdot \text{NCI}$ -Adduktes ist mit 18 cm^{-1} sehr gering, was auf ein schwach koordinierendes Addukt schließen lässt. Die hier getroffenen Aussagen über die Stabilität der Addukte stimmen gut mit den berechneten (B3LYP) Stabilitäten überein (vgl. Kap. 3.4.8).

Tabelle 21 Ausgewählte berechnete und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] und Zuordnung für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCBr}$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCI}$ und $\text{AsCl}_5 \cdot \text{NCI}$.

$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$		$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCBr}$		$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCI}$		$\text{AsCl}_5 \cdot \text{NCI}$		Zuordnung (Symmetrierasse)
Berechnung ^a	Raman ^b	Berechnung ^a	Raman ^b	Berechnung ^a	Raman ^b	Berechnung ^a	Raman ^b	M = As bzw. Sb
95 (17)	83 (2.5)	78 (11)	83 (1)	71 (9)		66 (7)		$\delta\text{MN}, A_1$
121 (0)	131 (4)	120 (0)	130 (5)	120 (0)	126 (1.5)	163 (0)	157 (5)	$\delta\text{MCl}_{\text{ax}}, E$
181 (0)	170 (2)	180 (0)	166 (3)	180 (0)	176 (1.5)	224 (14)	195 (3)	$\delta\text{MCl}_{\text{äq}}, B_1$
185 (16)	193 (3)	184 (17)	192 (4)	183 (18)	184 (2.5)	173 (14)	170 (2)	$\nu\text{MN}, E$
320 (2)	305 (2.5)	320 (1)	302 (2)	319 (1)	302 (3)	328 (4)		$\nu_s\text{MCl}_{\text{äq}}, A_1$
354 (90)	344 (10)	353 (89)	341 (10)	354 (83)	344 (10)	364 (119)	379 (4)	$\nu_{\text{as}}\text{MCl}_{\text{äq}}, E$
362 (84)	355 (8)	361 (88)	355 (10)	359 (93)		401 (106)	410 (10)	$\nu\text{MCl}_{\text{ax}}, A_1$
406 (9)		383 (7)	396 (1)	349 (12)		334 (12)		$\delta\text{XCN}, E$
786 (0)		622 (6)	637 (0.5)	524 (25)	533 (0.5)	502 (7)	484 (1)	$\nu\text{XC}, A_1$
2362 (190)	2259 (2.5)	2337 (164)	2232 (3)	2322 (149)	2197 (3)	2306 (49)	2187 (2)	$\nu\text{CN}, A_1$
393 (4)	380 vs (IR)	356 (1)	343 (2)	314 (0)	328 (3)	314 (0)	328 (3)	$\delta\text{XCN}, E^{\text{C}}$
744 (8)	714 s (IR)	580 (2)	573 (8)	487 (0)	455 (7)	487 (0)	455 (7)	$\nu\text{XC}, A_1^{\text{C}}$
2322 (39)	2219 vs (IR)	2300 (24)	2190 (10)	2288 (11)	2169 (10)	2288 (11)	2169 (10)	$\nu\text{CN}, A_1^{\text{C}}$

^a In Klammern: IR-Intensität [in km mol^{-1}].

^b In Klammern: rel. Raman-Intensität.

^c Schwingungsdaten der freien Halogenacyane.

Tabelle 22 Ausgewählte berechnete und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] und Zuordnung für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCNH}_2$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$.

$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$		$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCNH}_2$		$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$		Zuordnung
Berechnung ^a	Raman ^b	Berechnung ^a	Raman ^b	Berechnung ^{a, c}	Raman ^b	
70 ($43, A_{2u}$)		154 (9)	134 (2)	197 (7, B_1)	194 (1.5)	δSbN
118 (0, E_g)	130 (3)	120 (0)		123 (2, B_1)		$\delta\text{SbCl}_{\text{ax}}$
178 (0, E_g)	170 (0.5)	176 (0)	170 (2)	171 (11, A_1)	176 (2.5)	$\delta\text{SbCl}_{\text{äq}}$
175 (29, E_u)	195 (2)	207 (26)	185 (2)	231 (3, B_2)		νSbN
324 (5, A_{2u})	318 (1)	317 (19)	300 (2)	309 (3, A_1)	294 (2.5)	$\nu_s\text{SbCl}_{\text{äq}}$
357 (172, E_u)	345 (10)	350 (145)	345 (10)	341 (94, B_2)	329 (10)	$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}_{\text{äq}}$
373 (155, A_{2u})	373 (1)	353 (61)		346 (83, A_1)	359 (5)	$\nu\text{SbCl}_{\text{ax}}$
		529 (12)				δNCNH_2
556 (1, E_g)	500 (1)					δNCC
		1194 (0)				νCNH_2
905 (0, A_{1g})	865 (0.5)			1631 (2, B_2)	1608 (0.5)	νCC
		2399 (453)	2285 (1)	1320 (0, B_2)		νCN
2299 (4, A_{2u})						νCN "antisymmetrisch"
2456 (0, A_{1g})	2352 (1.5)					νCN "symmetrisch"
		483 (71)	436 (3)			δNCNH_2^c
570 (0, A_g)						δNCC^c
		1100 (7)	1150 (4)			νCNH_2^c
892 (0, A_g)						νCC^c
		2364 (92)	2209 (8)			νCN^c
2271 (0, A_u)						νCN "antisymmetrisch" ^c
2438 (0, A_g)	2334 vs (IR)					νCN "symmetrisch" ^c

^a In Klammern: IR-Intensität [in km mol^{-1}]. ^b In Klammern: rel. Raman-Intensität, berechnete Symmetrierassen. ^c Schwingungsdaten der freien Cyanide.

3.4.4 Ergebnisse und Diskussion der NMR-Spektren

Die Resonanzen der Stickstoffatome der Addukte in den ^{14}N -NMR-Spektren sind im Vergleich zu den freien Lewis-Basen signifikant zu höherem Feld verschoben. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ zeigt ein breites Signal bei -172 ppm, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCBr}$ bei -154 ppm und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCI}$ eine Resonanz bei -126 ppm. Die Stickstoffresonanz im $\text{AsCl}_5 \cdot \text{NCI}$ -Addukt (-143 ppm) ist um 54 ppm im Vergleich zu freiem ICN (-89 ppm) zu höherem Feld verschoben.

$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ zeigt im ^{14}N -NMR-Spektrum eine Resonanz bei -172 ppm, die den äquivalenten Stickstoffatomen zugeordnet werden kann. Die Resonanz ist damit im Vergleich zu freiem Dicyan (-113 ppm)⁹⁸ um 59 ppm zu höherem Feld verschoben. Die stärkste chemische Verschiebung zeigt das stabilste Addukt $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$. Die Resonanz des Stickstoffatoms ist im Gegensatz zu freiem Pyridin (-63 ppm)⁹⁹ um 132 ppm zu höherem Feld verschoben. Daraus folgt, dass die Addukte nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung stabil sind.

Eine Ausnahme stellt das Cyanamid-Addukt dar. Das ^{14}N -NMR-Spektrum zeigt Resonanzen bei -195 und -359 ppm, die mit den Resonanzen von freiem NH_2CN identisch sind. Das ^{14}N -NMR-Spektrum wurde in DMSO aufgenommen, da die Substanz in weniger polaren Lösemitteln nicht löslich ist. Es wird vermutet, dass NH_2CN durch die relativ starke Lewis-Base DMSO verdrängt wird und damit Austauschprozesse für die identischen Resonanzen im ^{14}N -NMR-Spektrum verantwortlich sind.

3.4.5 Berechnete Strukturen von $\text{AsCl}_5 \cdot \text{LB}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LB}$

In Tabelle 23 sind die auf B3LYP-Niveau berechneten strukturellen Parameter aller $\text{MCl}_5 \cdot \text{LB}$ -Addukte ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{LB} = \text{ICN}, \text{BrCN}, \text{ClCN}, 1/2(\text{CN})_2, \text{NH}_2\text{CN}, \text{Pyridin}$) wiedergegeben. Die Molekülstrukturen aller Addukte wurden auf HF-Niveau in C_1 -Symmetrie optimiert. Es wird eine C_{4v} -Symmetrie für $\text{MCl}_5 \cdot \text{LB}$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{LB} = \text{ClCN}, \text{BrCN}$ und ICN) (Abb. 27), D_{4h} -Symmetrie für $\text{MCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{MCl}_5$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) (Abb. 27) und C_{2v} -Symmetrie für $\text{MCl}_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) (Abb. 28) erhalten. Die Cyanamid-Addukte zeigen nur C_1 -Symmetrie (Abb. 28). Die Addukte wurden in den erhaltenen Symmetrien auf B3LYP-Niveau (C_1, C_{4v}, D_{4h} und C_{2v}) optimiert. Die Addukte haben sowohl auf HF- als auch auf B3LYP-Niveau lokale Minima ($\text{NIMAG} = 0$). Die berechneten Strukturparameter stimmen sowohl mit in der Literatur beschriebenen

Strukturdaten als auch mit den Bindungslängen und -winkel der in Kap 3.4.6 beschriebenen Kristallstrukturen gut überein.^{76,100}

Es erscheint jedoch erwähnenswert zu betonen, dass sich Strukturen solcher schwachbindenden Systeme beträchtlich zwischen Gasphase und Festkörper unterscheiden können.^{70,71}

Alle berechneten Strukturen zeigen oktaedrische Koordination an den Zentralatomen. Die Arsen- bzw. Antimonatome sind von fünf Chloratomen, vier in äquatorialen Positionen und eines in axialer Position, und einem Stickstoffatom der entsprechenden Lewis-Säure umgeben.

Abb. 27 Berechnete (B3LYP) Strukturen von $MCl_5 \cdot NCX$ und $MCl_5 \cdot NCCN \cdot MCl_5$ ($M = As, Sb$; $X = Cl, Br, I$).

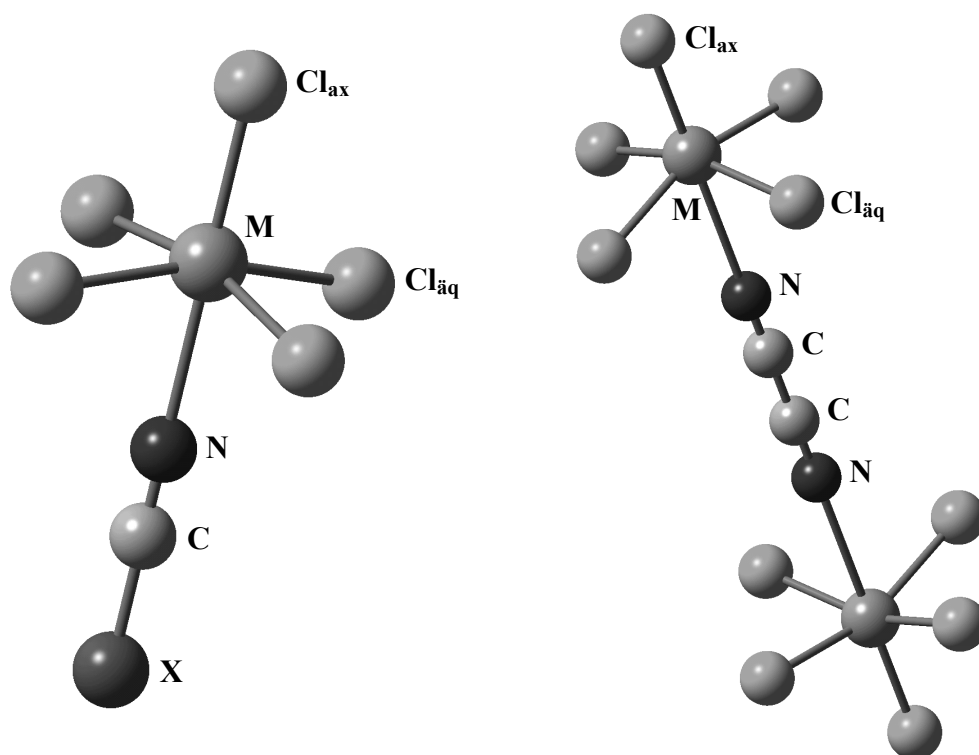
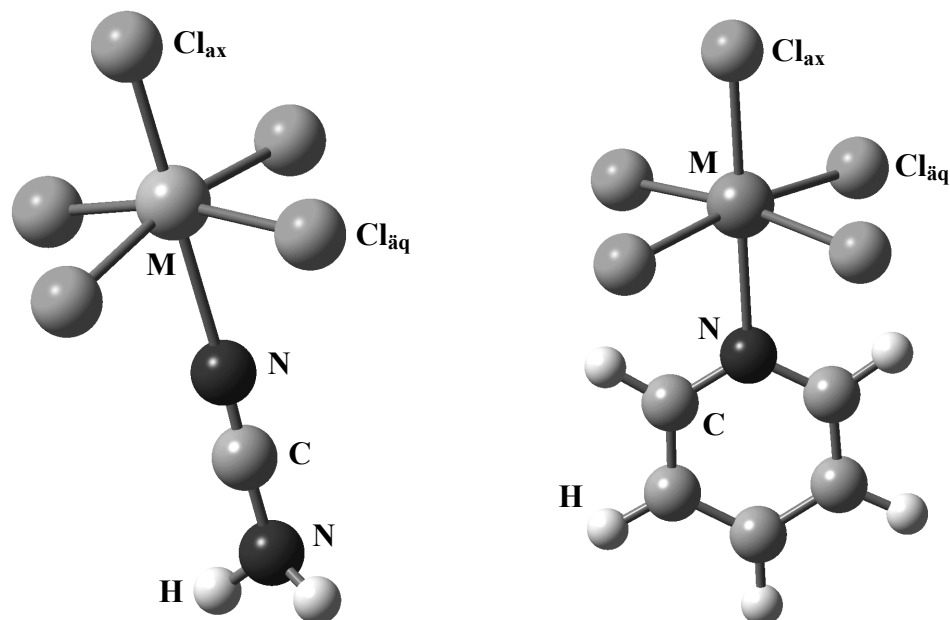


Abb. 28 Berechnete (B3LYP) Strukturen von $MCl_5 \cdot NCNH_2$ und $MCl_5 \cdot NC_5H_5$ ($M = As, Sb$).



Die berechneten $M-Cl_{aq}$ -Bindungslängen sind im Vergleich mit den auf dem selbem Niveau berechneten $M-Cl_{aq}$ -Bindungslängen von freiem $AsCl_5$ (2.258 Å) und $SbCl_5$ (2.352 Å) geringfügig länger. Aufgrund der Koordination der Stickstoffbasen an das Zentralatom wird die $Sb-Cl_{aq}$ -Bindung durch die Wechselwirkung der $s-LP$'s der Stickstoffatome mit den antibindenden σ^* -Orbitalen der $Sb-Cl_{aq}$ -Bindungen geschwächt und somit verlängert. Die längsten $M-Cl_{aq}$ -Bindungsabstände zeigen die Pyridin-Addukte (As 2.274 Å; Sb 2.411 Å), gefolgt von den Cyanamid-Addukten (As 2.254 Å; Sb 2.397 Å). Die Halogencyanid-Addukte zeigen ähnliche $M-Cl_{aq}$ -Bindungsabstände (As 2.241 Å; Sb 2.390 Å). Die $M-Cl_{aq}$ -Bindungslängen sind in den Dicyan-Addukten am kürzesten (As 2.238 Å; Sb 2.384 Å). Es folgt, dass die Wechselwirkungen der $s-LP$'s der Stickstoffatome mit den antibindenden σ^* -Orbitalen der $Sb-Cl_{aq}$ -Bindungen, in den Pyridin-Addukten am stärksten ist und für die Dicyan-Addukte am geringsten. Somit sollten auch die Pyridin-Addukte am stabilsten und die Dicyan-Addukte am schwächsten sein. In Übereinstimmung mit diesen hier beschriebenen Schlussfolgerungen ist die berechnete Stabilität der Addukte (vgl. Kap. 3.4.8).

Die M-N_{LB}-Bindungslängen (M = As, Sb) verringern sich in folgender Reihenfolge: (CN)₂ > ClCN > BrCN > ICN > NH₂CN > Pyridin (Abstände siehe Tab. 23). Zusätzlich werden bei der Komplexbildung die C-N- und C-X-Bindungslängen (X = Cl, Br, I, C und NH₂) im Vergleich zu den freien Lewis-Basen verkürzt.

Die Verringerung der M-N_{LB}-Bindungslängen lässt die gleichen Schlussfolgerungen für die Stabilität der Komplexe zu, wie sie aufgrund der Streckung der M-Cl_{äq}-Bindungslängen getroffen wurden.

Die Cl_{äq}-M-Cl_{ax}-Bindungswinkel (M = As, Sb) stimmen mit diesem Trend überein. Die Pyridin-Addukte zeigen für die Antimon-Verbindung Winkel von 94.3° und für die Arsen-Verbindung von 93.7°. Sie sind damit den idealen Winkel für einen Oktaeder von 90° am nächsten und deuten auf eine starke Komplexbildung hin. Für die NH₂CN-Addukte liegen diese Bindungswinkel bei 96.8° (Sb) und 96.5° (As), was nur auf eine geringfügige Verzerrung von der oktaedrischen Geometrie hindeutet. Die Halogencyan-Addukte weisen Winkel von ca. 97.5° (Sb) und 99.6° (As) auf, das Dicyan-Addukt der Antimon-Verbindung einen Winkel von 100.0° und das Dicyan-Addukt der Arsen-Verbindung einen Winkel von 100.9°. Sie sind somit am stärksten verzerrt, was auf eine relativ schwache Koordination schließen lässt.

Für die Cyanamid-Addukte wurden auf B3LYP-Niveau die Isomere berechnet, in der die Cyanamid-Einheiten über die NH₂-Gruppe an die Zentralatome koordiniert sind. Obwohl auch für diese Isomere lokale Minimumstrukturen gefunden wurden, liegen diese Isomere um ca. 6.7 kcal/mol energetisch höher als die CN-koordinierten Adukkte.

Tabelle 23 Ausgewählte berechnete (B3LYP) Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] der $MCl_5 \cdot LB$ -Addukte ($M = As, Sb$; $LB = ClCN, BrCN, ICN, 1/2(CN)_2, NCNH_2$ und Pyridin).

	$SbCl_5 \cdot NCCl^a$	$SbCl_5 \cdot NCB r$	$SbCl_5 \cdot NCI$	$SbCl_5 \cdot 1/2(NC)_2^a$	$SbCl_5 \cdot NCNH_2$	$SbCl_5 \cdot NC_5H_5$
Symmetrie	C_{4v}	C_{4v}	C_{4v}	D_{4h}	C_1	C_{2v}
$d(Sb-Cl_{\text{äq}})$	2.390	2.390	2.391	2.384	2.397	2.411
$d(Sb-Cl_{\text{ax}})$	2.348	2.349	2.351	2.330	2.362	2.372
$d(Sb-N)$	2.514	2.491	2.466	2.870	2.344	2.326
$d(N-C)$	1.158	1.159	1.159	1.160	1.163	
$d(C-X)$	1.629	1.784	1.998	1.380	1.315	
$\angle(Cl_{\text{äq}}SbCl_{\text{ax}})$	97.7	97.5	97.3	100.0	96.8	94.3
$\angle(Cl_{\text{ax}}SbN)$	180.0	180.0	180.0	180.0	179.0	180.0
$\angle(SbNC)$	180.0	180.0	180.0	180.0	155.6	
$\angle(NCX)$	180.0	180.0	180.0	180.0	176.9	

	$AsCl_5 \cdot NCCl$	$AsCl_5 \cdot NCB r$	$AsCl_5 \cdot NCI$	$AsCl_5 \cdot 1/2(NC)_2$	$AsCl_5 \cdot NCNH_2$	$AsCl_5 \cdot NC_5H_5$
Symmetrie	C_{4v}	C_{4v}	C_{4v}	D_{4h}	C_1	C_{2v}
$d(As-Cl_{\text{äq}})$	2.240	2.241	2.241	2.238	2.254	2.274
$d(As-Cl_{\text{ax}})$	2.164	2.165	2.167	2.156	2.189	2.221
$d(As-N)$	2.890	2.864	2.812	3.207	2.389	2.223
$d(N-C)$	1.161	1.161	1.161	1.162	1.161	
$d(C-X)$	1.638	1.793	2.006	1.381	1.326	
$\angle(Cl_{\text{äq}}AsCl_{\text{ax}})$	99.8	99.5	99.4	100.9	96.5	93.7
$\angle(Cl_{\text{ax}}AsN)$	180.0	180.0	180.0	180.0	179.9	180.0
$\angle(AsNC)$	180.0	180.0	180.0	180.0	176.7	
$\angle(NCX)$	180.0	180.0	180.0	180.0	177.5	

^a vergleiche Tabelle 24 für die experimentell bestimmten Strukturparameter.

3.4.6 Kristallstrukturen von $SbCl_5 \cdot NCCl$ und $SbCl_5 \cdot NCCN \cdot SbCl_5$

$SbCl_5 \cdot NCCl$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 12.723(1)$, $b = 9.473(1)$ und $c = 7.8097(8)$. $SbCl_5 \cdot NCCN \cdot SbCl_5$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 10.8440(8)$, $b = 6.0812(5)$, $c = 12.3062(9)$ und $\beta = 92.255(2)$. In Tabelle 24 sind ausgewählte experimentell bestimmte Bindungslängen und Bindungswinkel aufgeführt. Abbildung 29

zeigt die Molekülstruktur von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ mit Elementbezeichnungen. Die Struktur des $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ Adduktes ist in Abbildung 30 wiedergegeben.

Abb. 29 Molekülstruktur von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.

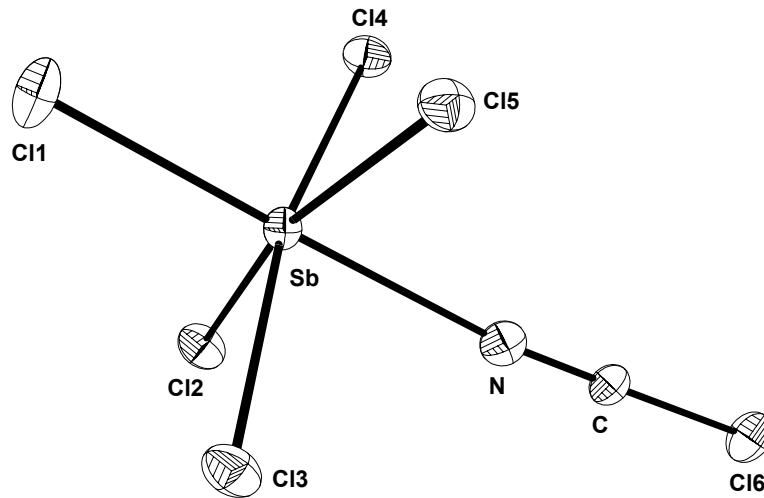
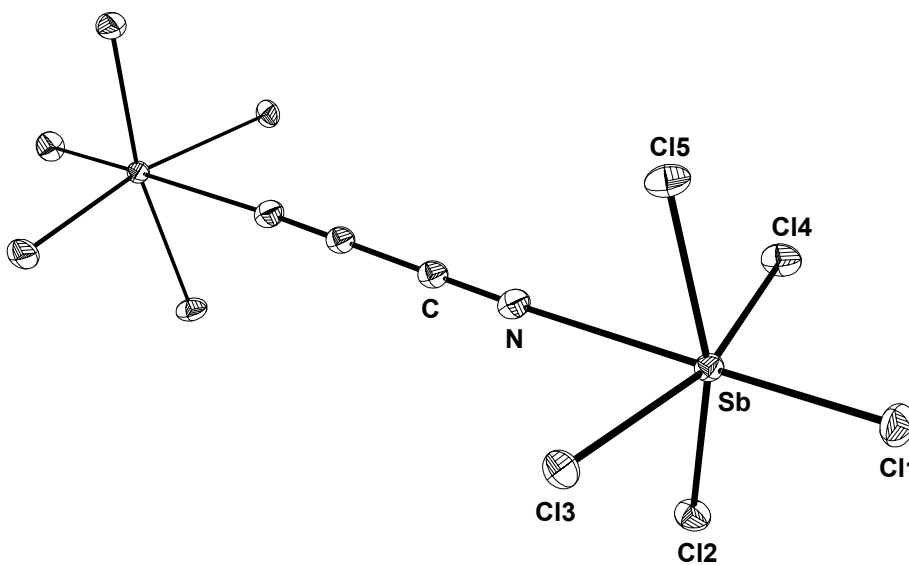


Abb. 30 Molekülstruktur von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



In beiden Addukten sind die Antimonatome annähernd ideal oktaedrisch von fünf Chlor- und einem Stickstoffatom umgeben. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ besitzt eine leicht verzerrte C_{4v} -Symmetrie und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ annähernde D_{4h} -Symmetrie mit einer ekliptischen Konformation.

Die Sb-N-Bindungslängen des $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ -Adduktes sind mit 2.286(5) Å signifikant kürzer als im $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ -Addukt (2.663 Å), was auf eine schwächere Koordination des Dicyans im Vergleich zu ClCN hinweist (vgl. Kap. 3.4.7). Die Abweichung der experimentell bestimmten Sb-N-C-Bindungswinkel, mit 174.1(5)° für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und 170.74° für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$, von den auf B3LYP-Niveau berechneten 180° kann durch Kristallpackungseffekte erklärt werden.

Die Chlorcyan- und die Dicyan-Einheiten sind in den Addukten mit N-C-Cl- (179.4(6)°) und N-C-C-Bindungswinkel (179.6(9)°) nahezu linear.

Tabelle 24 Ausgewählte experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$.

	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$
$d(\text{Sb-Cl1})$	2.322(2)	2.272(1)
$d(\text{Sb-Cl2})$	2.336(1)	2.336(2)
$d(\text{Sb-N})$	2.286(5)	2.663
$d(\text{N-C})$	1.137(8)	1.142(7)
$d(\text{C-Cl})$	1.593(7)	
$d(\text{C-C})$		1.39(1)
$\angle(\text{Cl1-Sb-Cl2})$	96.04(5)	99.90(6)
$\angle(\text{Cl1-Sb-N})$	178.7(1)	178.64
$\angle(\text{Sb-N-C})$	174.1(5)	170.74
$\angle(\text{N-C-Cl})$	179.4(6)	
$\angle(\text{N-C-C})$		179.6(9)

3.4.7 NBO-Analyse der Kristallstrukturen von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$

Die molekularen Addukte zwischen Antimonpentachlorid und Cyaniden stellen typische Lewis-Säure-Base-Komplexe dar. Eines der Hauptmerkmale dieser Addukte ist der gesamte Ladungstransfer q_{ct} zwischen dem Donor-Molekül und dem Acceptor-Molekül. Um einen genaueren Einblick in diese Donor-Acceptor-Wechselwirkung zu bekommen, wurden NBO-Analysen (Natural Bond Orbital Analysis) mit den Atomkoordinaten der Röntgenstrukturanalyse von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ berechnet. Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau mit einem quasirelativistischem Pseudopotential für Antimon (*s.* Experimenteller Teil) durchgeführt.^{101,102}

Die NBO-Analysen der Addukt-Komplexe $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ ergeben leicht polarisierte Moleküle. Tabelle 25 zeigt die NPA-Partialladungen der einzelnen Atome in diesen beiden Addukten.

Tabelle 25 NPA-Partialladungen [in e] für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ auf B3LYP-Niveau.

	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$	$\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$
Sb	1.80	1.76
Cl_{ax}	-0.38	-0.35
Cl_{äq}^a	-0.39	-0.37
N	-0.46	-0.25
C	0.35	0.31
Cl_{Nitril}	0.25	
q_{ct}	0.14	0.11

^a Durchschnittswert von vier Chloratomen in äquatorialer Position.

Die Gesamtmenge der von den Cyanid-Einheiten zu den SbCl_5 -Einheiten transferierten Ladung, q_{ct} , in diesen Donor-Acceptor-Komplexen beträgt für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ 0.14 Elektronen, und für $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ 0.11 Elektronen. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Konzept der +I- und -I-Effekte überein. Die Gesamtmenge der transferierten Ladung wird in $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ von einer SbCl_5 -Einheit akzeptiert. In $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ wird die Ladung auf zwei Moleküle SbCl_5 übertragen (0.06 Elektronen pro SbCl_5 -Einheit). Dementsprechend ist die Donor-Acceptor-Wechselwirkung in $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ verglichen mit der

Wechselwirkung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ geringer. In Übereinstimmung damit stehen sowohl die berechneten Stabilitäten der Komplexe (vgl. Kap. 3.4.8), die experimentell bestimmte Verschiebung der ν_{CN} -Streckschwingung komplexierter Cyanide zu den ν_{CN} -Streckschwingung der freien Cyanide (vgl. Kap. 3.4.3) und die berechneten und experimentell bestimmten Sb-N-Bindungslängen (vgl. Kap. 3.4.5 und 3.4.6). Interessanterweise stammt ein erheblicher Teil der transferierten Ladung von den *s-LonePairs* der Stickstoffatome und der größte Anteil wird von den Chloratomen der Acceptor-Einheiten aufgenommen. Diese Interpretation stimmt mit der Bindungsverlängerung der Sb-Cl-Bindungen bei Komplexbildung überein. Die wichtigsten Donor-Acceptor-Wechselwirkungen sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26 Ausgewählte Donor-Acceptor-Wechselwirkungen [in kcal mol⁻¹] für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ auf B3LYP-Niveau.

	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$	$\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$
$\sigma(\text{Cl}_{\text{äq}}-\text{Sb}) \Rightarrow \sigma^*(\text{Cl}'_{\text{äq}}-\text{Sb})^{\text{a}}$	37.2	39.9
<i>s</i> -LP ($\text{Cl}_{\text{äq}}$) $\Rightarrow \sigma^*(\text{Cl}'_{\text{äq}}-\text{Sb})^{\text{a}}$	10.8	10.1
<i>s</i> -LP (N) $\Rightarrow \sigma^*(\text{Cl}_{\text{ax}}-\text{Sb})$	32.6	14.7
<i>s</i> -LP (N) $\Rightarrow \sigma^*(\text{Cl}_{\text{äq}}-\text{Sb})^{\text{b}}$	10.0	2.9
$\sigma(\text{C}-\text{Cl}_{\text{Nitril}}) \Rightarrow \sigma^*(\text{N}-\text{C})$	8.8	
<i>s</i> -LP ($\text{Cl}_{\text{Nitril}}$) $\Rightarrow \sigma^*(\text{N}-\text{C})$	13.2	
<i>p</i> -LP ($\text{Cl}_{\text{Nitril}}$) $\Rightarrow \sigma^*(\text{N}-\text{C})$	32.7	
<i>p</i> -LP ($\text{Cl}_{\text{Nitril}}$) $\Rightarrow \sigma^*(\text{N}-\text{C})$	26.7	
$\pi(\text{N}-\text{C}) \Rightarrow \pi^*(\text{C}'-\text{N})^{\text{c}}$		12.5
$\pi(\text{N}-\text{C}) \Rightarrow \pi^*(\text{C}'-\text{N})^{\text{c}}$		12.5
$\sigma(\text{C}-\text{N}) \Rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{C})^{\text{c}}$		8.3
$\sigma(\text{C}-\text{C}) \Rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{N})^{\text{c}}$		9.9
<i>s</i> -LP (N) $\Rightarrow \sigma^*(\text{C}-\text{C})^{\text{c}}$		9.0

^a jedes Chloratom in äquatorialer Position doniert in das σ^* -Orbital der anderen drei $\text{Cl}_{\text{äq}}$ -Atome.

^b für jedes Chloratom in äquatorialer Position.

^c tritt zweimal auf (für jedes CN-Fragment der Dicyan-Einheit).

Die *s-LP's* der Stickstoffatome zeigen Wechselwirkungen mit den antibindenden σ^* -Orbitalen der Sb-Cl-Bindungen. Die Sb-Cl-Bindungen werden dadurch geschwächt. In $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ treten interessante Wechselwirkungen der *s-* und *p-LP's* der Chloratome in der ClCN-Einheit mit den antibindenden σ^* - und π^* -Orbitalen der C-N Dreifach-Bindung auf. $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ zeigt Wechselwirkungen zwischen den bindenden π -Orbitalen der C-N-Einheit und den antibindenden π^* -Orbitalen des jeweilig anderen C-N-Fragments. Die aus diesen Wechselwirkungen resultierenden Mulliken-Bindungsordnungen [BO] sind in Tabelle 27 aufgeführt.

Für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ beträgt die Sb-N-Bindungsordnung 0.30 und für $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ 0.16. Es folgt, dass die Wechselwirkung für das $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ -Addukt stärker ist. Die berechneten Bindungsordnungen der C-N-Bindung betragen für das Chlorcyan-Adukt 1.79 und für $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ 1.81. Die oben beschriebenen Wechselwirkungen bewirken im Vergleich mit den Bindungsordnungen freier Cyanide, eine Absenkung der C-N-Bindungsordnungen bei Komplexbildung.

Tabelle 27 NBO-Bindungsordnung [BO] für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ auf B3LYP-Niveau.

	$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$	$\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$
Sb-Cl_{ax}	0.63	0.67
Sb-Cl_{äq}^a	0.60	0.61
Sb-N	0.30	0.16
C-N	1.79	1.81
C-Cl_{Nitril}	0.97	
C-C		1.07

^a Durchschnittswert von vier Chloratomen in äquatorialer Position.

Zur graphischen Veranschaulichung sind in den Abbildung 31 und 32 die NPA-Partiellladungen beider Addukte farblich gekennzeichnet.

Abb. 31 NPA-Partialladungen [in e] für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ auf B3LYP-Niveau.

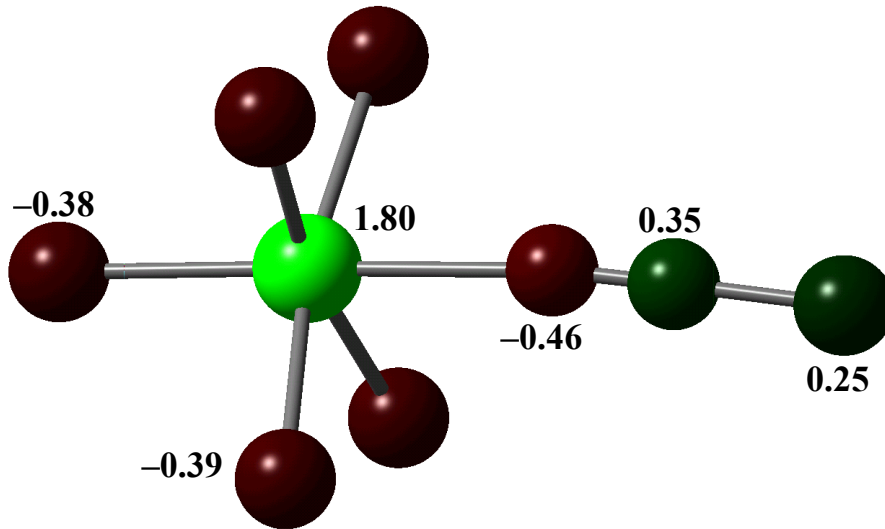
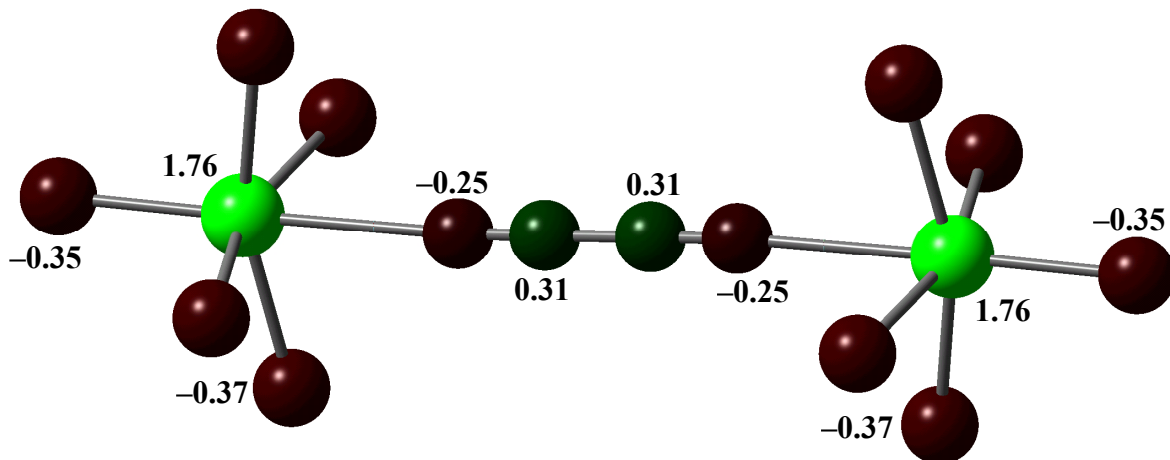
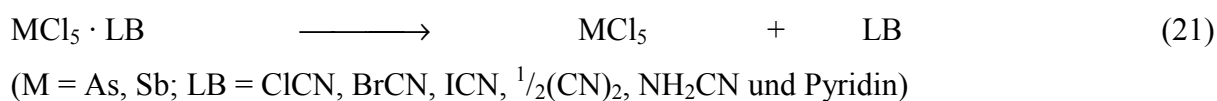


Abb. 32 NPA-Partialladungen [in e] für $\text{Cl}_5\text{Sb} \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ auf B3LYP-Niveau.



3.4.8 Thermodynamik und Stabilität

Strukturelle Parameter, Gesamtenergien [E_{tot}], Nullpunktschwingungsenergien [zpe] sowie die Bindungsdissoziationsenthalpien [BDE_{298}] bei 298.15° Kelvin wurden für alle $\text{AsCl}_5 \cdot \text{LB}$ bzw. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LB}$ -Addukte und den freien Reaktionskomponenten auf B3LYP-Niveau berechnet, und in Tabelle 28 zusammengefasst. Die Bindungsdissoziationsenthalpien für die Dissoziation der Addukte (Gleichung 21) ist ein Maß für die As- bzw. Sb- N_{LB} -Bindungsstärke dieser Addukte.



Mit Hilfe der berechneten Gesamtenergien (Tabelle 28) können Vorhersagen über die theoretischen Werte der Reaktionsenthalpien der Dissoziation gemacht werden. Die Dissoziationsenergien wurden berechnet, um die Nullpunktschwingungsenergie (zpe),⁸⁵ den Rotationsterm (ΔU^{rot} (ClCN, BrCN, ICN) = 1 RT; ΔU^{rot} (NH_2CN , Pyridin) = 3/2 RT; ΔU^{rot} ($^{1/2}(\text{CN})_2$) = 5/2 RT), den Translationsterm (ΔU^{tr} (ClCN, BrCN, ICN, NH_2CN , Pyridin) = 3/2 RT; ΔU^{tr} ($^{1/2}(\text{CN})_2$) = 3 RT) und den Arbeitsterm ($p\Delta V$ (ClCN, BrCN, ICN, NH_2CN , Pyridin) = 1 RT; $p\Delta V$ ($^{1/2}(\text{CN})_2$) = 2 RT) korrigiert und in die Gasphasen-Bindungsdissoziationsenthalpien bei Raumtemperatur (ΔH°_{298}) konvertiert.

Die Werte der Bindungsdissoziationsenthalpien (BDE_{298}) der 1:1 Addukte nehmen in der Reihenfolge der Lewis-Basen Pyridin, NH_2CN , ICN, BrCN und ClCN ab. Die Werte sind für SbCl_5 höher als für AsCl_5 . Die Addukte sind im Vergleich mit den in Kap 3.3.6 beschriebenen Addukten, abgesehen der Pyridin Addukte ($\Delta H^{\circ}_{298} = +27.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{Pyridin}$ und $\Delta H^{\circ}_{298} = +17.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{AsCl}_5 \cdot \text{Pyridin}$) und dem $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCNH}_2$ Addukt ($\Delta H^{\circ}_{298} = +17.0 \text{ kcal mol}^{-1}$), relativ schwach gebundene Moleküle. Bei den Halogencyanid-Addukten steigt die Bindungsdissoziationsenthalpie mit der Masse des Halogenatoms.

Die Berechnungen zeigen ebenfalls, dass die Donorstärke des Dicyans im Vergleich zu den anderen Lewis-Basen am geringsten ist. Für die 2:1 Addukte beträgt die durchschnittliche Bindungsdissoziationsenthalpien (BDE_{298}) $\Delta H^{\circ}_{298} = +4.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$) und $\Delta H^{\circ}_{298} = +1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($\text{AsCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{AsCl}_5$), was auf sehr schwache Lewis-Säure-Base-Addukte schließen lässt.⁸⁵

Tabelle 28 Berechnete (B3LYP) Gesamtenergien [E_{tot}], Nullpunktsschwingungsenergien [zpe], Bindungsdissoziationsenthalpien [BDE_{298}] und strukturelle Parameter für die $\text{AsCl}_5 \cdot \text{LB}$ bzw. $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LB}$ -Addukte und freien Lewis-Basen.

Verbindung	$-E_{\text{tot}}$ [a.u.]	zpe [kcal mol ⁻¹]	<i>NIMAG</i>	BDE_{298} [kcal mol ⁻¹]	$d(M \cdots N)$ [Å]	$\Delta \nu_{\text{CN}}$ [cm ⁻¹]
B3LYP/ 6-31G(d,p)						
SbCl_5	2306.497547	3.8	0			
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{ICN}$	2410.743811	9.5	0	+10.1	2.47	28
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{BrCN}$	2412.702814	9.8	0	+9.2	2.49	42
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{ClCN}$	2859.512657	10.2	0	+8.7	2.51	40
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{NH}_2\text{CN}$	2455.305675	26.2		+17.0	2.34	76
$(\text{SbCl}_5 \cdot \text{CN})_2$	4798.653945	19.1	0	+8.6	2.87	18
$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2554.827885	61.5	0	+27.6	2.33	
AsCl_5	2307.224760	4.3	0			
$\text{AsCl}_5 \cdot \text{ICN}$	2411.459508	9.7	0	+3.2	2.81	18
$\text{AsCl}_5 \cdot \text{BrCN}$	2413.419270	9.9	0	+2.9	2.86	
$\text{AsCl}_5 \cdot \text{ClCN}$	2860.229671	10.3	0	+2.7	2.89	
$\text{AsCl}_5 \cdot \text{NH}_2\text{CN}$	2456.017077	26.4	0	+7.4	2.39	
$(\text{AsCl}_5 \cdot \text{CN})_2$	4800.098758	19.5	0	+3.1	3.21	
$\text{AsCl}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	2555.539332	61.8	0	+17.9	2.22	
ICN	104.231352	4.4	0			
BrCN	106.191646	4.6	0			
ClCN	553.002098	4.9	0			
NH_2CN	148.783189	21.4	0			
$(\text{CN})_2$	185.649243	9.6	0			
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	248.287074	55.8	0			

Die berechneten Stabilitäten der dargestellten Addukte stimmen sowohl mit den berechneten und experimentell bestimmten As- und Sb-N-Bindungslängen und der experimentell beobachteten Verschiebung der ν_{CN} -Streckschwingung der koordinierten Cyanide im Vergleich zu unkoordinierten Cyaniden überein (s. Tab. 28).

3.4.9 Zusammenfassung

Die Lewis-Säure-Base-Addukte $\text{AsCl}_5 \cdot \text{NCI}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{LB}$ ($\text{LB} = \text{ClCN}$, BrCN , ICN , NH_2CN , $1/2(\text{CN})_2$ und Pyridin) wurden synthetisiert und durch Raman- und multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Strukturen und Normalschwingungen aller Addukte wurden auf B3LYP-Niveau berechnet, und mit experimentell bestimmten Schwingungsspektren verglichen. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist außerordentlich gut. Die Schwingungsspektren zeigen eindeutig Banden, die sowohl der Streck- als auch der Deformationsschwingung der M-N_{LB} -Bindung ($\text{M} = \text{As}$, Sb) zugeordnet werden.

Die ^{14}N -NMR-Spektren zeigen im Vergleich zu den freien Lewis-Basen deutlich verschobene Resonanzen der Stickstoffatome.

Strukturen, die ein lokales Minimum ($\text{NIMAG} = 0$) aufweisen, konnten für alle Addukte berechnet werden. Die Übereinstimmung der berechneten Strukturparameter für $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ mit den durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Bindungslängen und -winkel ist außerordentlich gut. Die Strukturen zeigen eine sechsfache Koordination mit nahezu idealer oktaedrischer Umgebung an den Zentralatomen. Sie sind umgeben von fünf Chloratomen und jeweils einem Stickstoffatom der entsprechenden Lewis-Basen.

Auf der Grundlage der von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$ experimentell bestimmten Atomkoordinaten wurden NBO-Analysen (B3LYP) berechnet, um einen Einblick in die Bindungssituation solcher schwach gebundenen Lewis-Säure-Base-Addukte zu erhalten. Die Wechselwirkung von Dicyan mit SbCl_5 ist geringer als die Wechselwirkung von ClCN mit SbCl_5 .

Basierend auf quantenmechanischen Rechnungen (B3LYP) wurde die Bindungsdissoziationsenthalpie bestimmt. Die thermodynamische Stabilität steigt in der Reihenfolge $(\text{CN})_2 < \text{ClCN} < \text{BrCN} < \text{ICN} < \text{NH}_2\text{CN} < \text{Pyridin}$ und $\text{AsCl}_5 < \text{SbCl}_5$.

3.5 Das Chlorooxoarsenat(III) $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

3.5.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Während der Studien über gemischt komplexe Arsen(III)-halogenanionen des Typs AsX_3Y^- ($\text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{N}_3$), die allerdings nicht eindeutig charakterisiert werden konnten, entstand bei der Reaktion von NMe_4N_3 und AsCl_3 in Acetonitril unter aeroben Bedingungen das Chlorooxoarsenat(III) $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Dieser interessante Oxohalogen-Komplex konnte ebenfalls gezielt nach Literaturvorschrift¹⁰³ durch Reaktion von AsCl_3 , As_2O_3 und NMe_4Cl in Acetonitril dargestellt werden.

In der Literatur sind wenige Oxohalogen-Komplexe der Metalle Arsen und Antimon beschrieben. Lediglich die komplexen Oxohalogen-anionen $\text{As}_2\text{OCl}_6^{2-}$,^{103,104} monomeres und dimeres $\text{As}_2\text{OCl}_5^-$,^{103,105,106,107} $\text{Sb}_2\text{OCl}_6^{2-}$,^{108,109,110} $\text{Sb}_4\text{OCl}_{12}^{2-}$ ¹¹¹ und $\text{Sb}_2\text{OCl}_7^{3-}$ ¹¹² konnten charakterisiert werden. Die Struktur des $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Dianions wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gelöst.^{103,106} Die Bindungsverhältnisse dieser Oxohalogen-Komplexe von Arsen und Antimon wurden bisher in der Literatur nicht diskutiert.

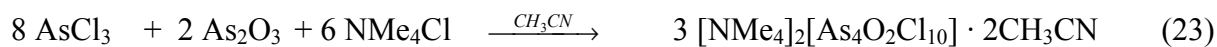
Im folgenden wird über die Synthese, die Einkristall-Strukturbestimmung und der schwingungsspektroskopischen Untersuchung von Bis(tetramethylammonium)-bis(μ^4 -chloro)-octachloro-bis(μ^2 -oxo)-tetra-arsen(III), $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ berichtet. Die Bindungsverhältnisse werden durch NBO-Analyse (B3LYP), die mit den Atomkoordinaten der Röntgenstrukturanalyse berechnet wurde, geklärt.¹¹³

3.5.2 Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Die Umsetzung von äquimolaren Mengen Arsen(III)trichlorid und Tetramethylammoniumazid führte unter aeroben Bedingungen zum Bis(tetramethylammonium)-bis(μ^4 -chloro)-octachloro-bis(μ^2 -oxo)-tetra-arsen(III), $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (Gleichung 22) und nicht identifizierbaren Nebenprodukten.



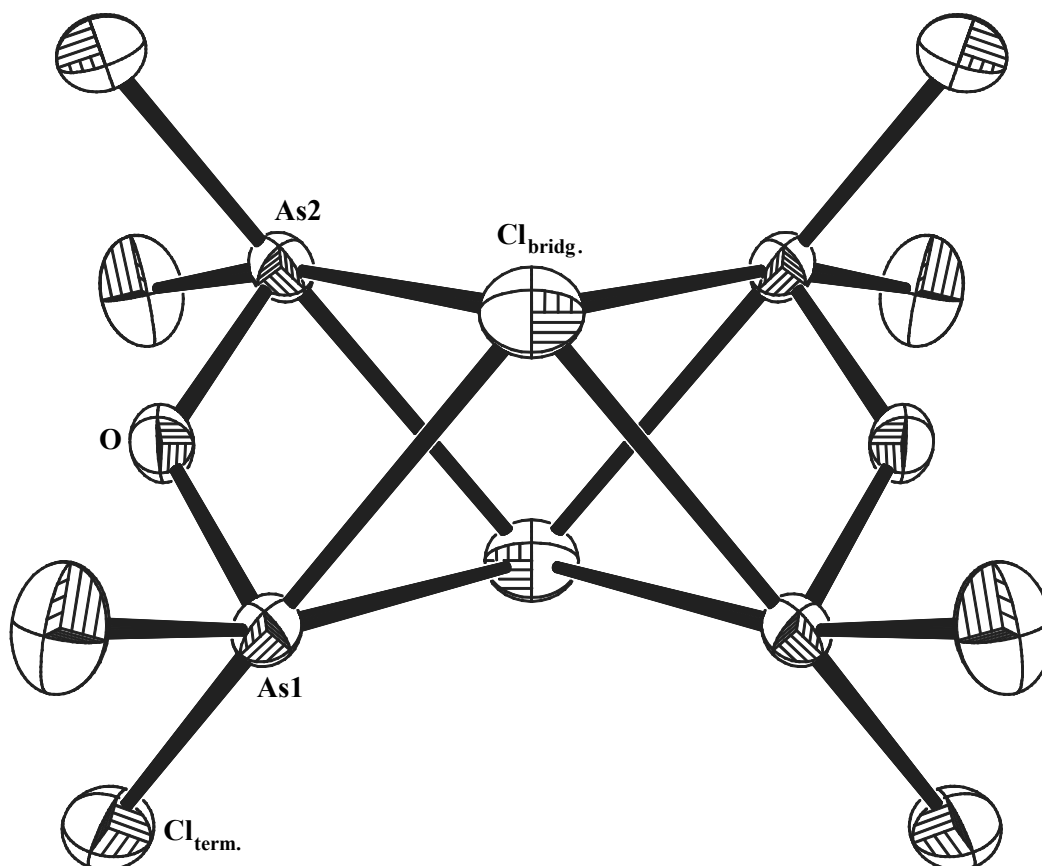
Das selbe Produkt wurde gezielt durch Reaktion von AsCl_3 , As_2O_3 und NMe_4Cl in Acetonitril dargestellt (Gleichung 23).



3.5.3 Kristallstruktur von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

Das Salz $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Fmmm$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 11.4144(8)$, $b = 14.732(1)$ und $c = 19.803(2)$. In Tabelle 29 sind ausgewählte experimentell bestimmte und auf B3LYP-Niveau berechnete Bindungslängen und -winkel des $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anions aufgeführt. Abbildung 33 zeigt das komplexe Oxohalogen-Anion mit Elementbezeichnungen.

Abb. 33 Molekülstruktur des $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ergab, dass getrennte NMe_4^+ -Kationen und $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anionen sowie zwei Lösemittel-Moleküle (CH_3CN) vorliegen, zwischen denen keine signifikanten Kationen...Anionen-Wechselwirkungen bestehen. Die Tetramethylammonium-Kationen sowie die beiden Lösemittel-Moleküle sind im Kristall stark fehlgeordnet. Die $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anionen zeigen lokale D_{2h} -Symmetrie, in denen vier Arsenatome und zwei Sauerstoffatome coplanar angeordnet sind. Jedes Arsenatom weist lokale Ψ -oktaedrische Geometrie auf, in denen es von vier Chloratomen in nicht-äquivalenten äquatorialen Positionen (zwei verbrückende- und zwei terminalen Chloratome) und einem stereochemischen aktivem Elektronenpaar in *trans* Position zu dem axial verbrückendem Sauerstoffatom umgeben ist (Abb. 33).

Die zwei verbrückende Chloratome, die oberhalb und unterhalb der quadratisch planaren Ebene liegen, die durch die vier Arsenatome aufgespannt wird, zeigen gleichermaßen Wechselwirkungen zu allen vier Arsenatomen und damit μ^4 -Chlor-Brücken. Das $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anion kann als Assoziationsprodukt zweier $\text{Cl}_2\text{As-O-AsCl}_2$ -Einheiten und zweier Chlorid-Anionen mit signifikanten Wechselwirkungen beschrieben werden (vergleiche Kap. 3.5.4).

Die $\text{As-Cl}_{\text{term.}}$ -Abstände (2.219(1) Å) sind im Vergleich zu As-Cl -Bindungslängen der kationischen Spezies AsCl_4^+ (2.042(3) - 2.0545(9) Å),^{30,52} oder binäres AsCl_3 (2.17(2) Å)⁶⁹ länger. Vergleichbare As-Cl -Bindungslängen zeigt nur das binäre AsCl_6^- -Anion (2.187(4) - 2.245(2) Å)⁹⁰ oder das Lewis-Säure-Base-Addukt $\text{AsCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (2.18(1) Å),¹¹⁴ in dem aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Elektronenpaar des Stickstoffatoms und dem Arsenatom die As-Cl -Bindung geschwächt wird. Alle berechneten und experimentell bestimmten Strukturparameter des $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anions, stimmen mit den in der Literatur beschriebenen Bindungslängen und -winkel gut überein (Tabelle 29).^{103,106}

Tabelle 29 Ausgewählte berechnete und experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für das $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anion.

	Röntgenstrukturanalyse	Berechnung (B3LYP)
$d(\text{As1-Cl}_{\text{bridg.}})$	3.070(1)	3.070
$d(\text{As1-Cl}_{\text{term.}})$	2.219(1)	2.297
$d(\text{As-O})$	1.763(2)	1.794
$\angle(\text{O-As1-Cl}_{\text{term.}})$	93.32(9)	95.3
$\angle(\text{O-As1-Cl}_{\text{bridg.}})$	81.26(9)	82.5
$\angle(\text{As1-O-As2})$	123.6(3)	120.9
$\angle(\text{Cl}_{\text{term.}}-\text{As1-Cl}_{\text{term.}})$	94.80(6)	95.4
$\angle(\text{Cl}_{\text{bridg.}}-\text{As1-Cl}_{\text{term.}})$	168.42(4)	168.0
$\angle(\text{As1-Cl}_{\text{bridg.}}-\text{As2})$	60.81(3)	61.1

3.5.4 NBO-Analyse der Kristallstruktur des $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anions

Die NBO-Analyse wurde auf B3LYP-Niveau mit einem 6-31G(d) Basissatz für Chlor und Sauerstoff, und einem quasirelativistischem Pseudopotential für Arsen (*s.* Experimenteller Teil) mit den durch Röntgenstrukturanalyse experimentell bestimmten Atomkoordinaten berechnet. Es wurde angenommen, dass im Kristall Ladungstrennung vorliegt und somit die zweifache negative Ladung im komplexen Anion lokalisiert ist.

Das $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anion wird in der Literatur als loser Zusammenhalt zweier $\text{Cl}_2\text{As-O-AsCl}_2$ -Einheiten und zweier Chlorid-Anionen beschrieben, die durch Wechselwirkungen zweiter Ordnung stabilisiert werden.¹⁰⁶

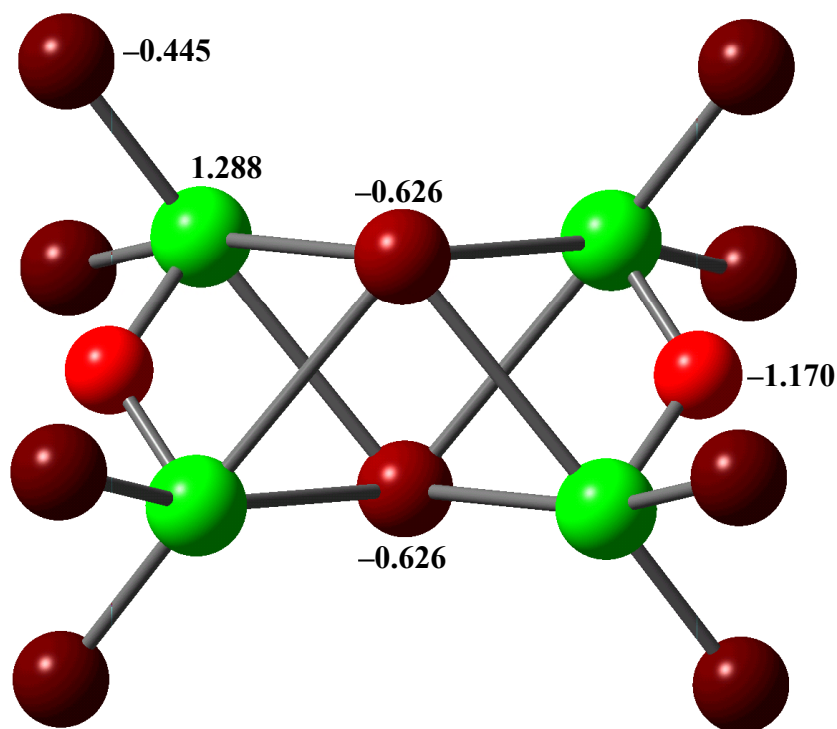
Das molekulare $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anion kann am besten als intramolekularer Lewis-Säure-Base-Komplex beschrieben werden, wobei die Cl^- -Anionen die Lewis-Base, und die $\text{Cl}_2\text{As-O-AsCl}_2$ -Einheiten die Lewis-Säure repräsentieren. Einer der wichtigsten Charakteristika dieses Adduktes ist der Ladungstransfer q_{ct} vom Donor-Molekül (Cl^-) zum Acceptor-Molekül ($\text{Cl}_2\text{As-O-AsCl}_2$). Die Gesamtmenge der transferierten Ladung beträgt 0.374 Elektronen und wird von einem Chlorid-Anion auf eine $\text{Cl}_2\text{As-O-AsCl}_2$ -Einheit übertragen. Es folgt, dass die verbrückenden Chloratome eine Ladung von -0.626 Elektronen haben und die $\text{Cl}_2\text{As-O-AsCl}_2$ -Einheiten eine negative Ladung von -0.374 Elektronen besitzen. Interessanterweise stammt ein beträchtlicher Teil der übertragenen Ladung von dem freien

Elektronenpaar der verbrückenden Chloratome, das in einem s-Orbital lokalisiert ist. Der größte Anteil dieser Ladung wird in die antibindenden σ^* -Orbitale der As-Cl_{term.}-Bindung, die *trans* zu den verbrückenden Chloratomen angeordnet sind, übertragen. Diese Interpretation stimmt mit der Dehnung der As-Cl_{term.}-Bindungen überein, sobald das Arsenatom zusätzliche Koordinationen eingeht.

Zusätzlich zu den Wechselwirkungen der s-LP's der verbrückenden Chloratome mit den antibindenden σ^* -Orbitalen der As-Cl_{term.}-Bindung, die die As-Cl_{term.}-Bindungen schwächen, sind Wechselwirkungen der p-LP's der Sauerstoffatome der Cl₂As-O-AsCl₂-Einheiten mit den antibindenden σ^* -Orbitalen der As-Cl_{term.}-Bindungen offensichtlich. Desweiteren gibt es Wechselwirkungen zwischen den σ^* -Orbitalen der As-Cl_{term.}-Bindungen und den σ^* -Orbitalen der As-O-Bindungen. Dadurch werden die As-O-Bindungen geschwächt. Die aus diesen Wechselwirkungen resultierenden NPA-Partialladungen und die Mulliken Bindungsordnungen (BO) sind in Tabelle 30 wiedergegeben. Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 34 die NPA-Partialladungen farbig gekennzeichnet.

Tabelle 30 NPA-Partialladungen [in e] und NBO-Bindungsordnung [BO] für das As₄O₂Cl₁₀²⁻-Anion auf B3LYP-Niveau.

NPA	As	Cl_{bridg.}	Cl_{term.}	O
	1.288	-0.626	-0.445	-1.170
BO	As-Cl_{bridg.}	As-Cl_{term.}	As-O	q_{ct}
	0.094	0.500	0.518	0.374

Abb. 34 NPA-Partialladungen [in e] des $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anions auf B3LYP-Niveau.

3.5.5 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

In Tabelle 31 sind die theoretisch berechneten (B3LYP) und experimentell beobachteten Raman- und IR-Normalschwingungen des $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anions aufgeführt. Die IR- und Raman-Spektren von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ zeigen zusätzlich zu den erwarteten Schwingungen, die dem NMe_4^+ -Kation und den CH_3CN -Lösungsmittel-Molekülen zugeordnet werden können, alle charakteristischen Normalschwingungen kovalenter As-Cl- und As-O-Bindungen. Für die Arsen-Sauerstoff-Streckschwingung werden vier Banden erwartet, von denen zwei Raman-aktiv ($\nu_s\text{AsO}$ "in phase", A_g ; $\nu_{as}\text{AsO}$ "out of phase", B_{1g}) und zwei IR-aktiv sind ($\nu_s\text{AsO}$ "out of phase", B_{3u} ; $\nu_{as}\text{AsO}$ "in phase", B_{2u}). Die symmetrischen und antisymmetrischen As-O-Streckschwingungen liegen zwischen 709 cm^{-1} und 519 cm^{-1} und stimmen mit in der Literatur beschriebenen Arsen-Sauerstoff-Streckschwingungen überein.¹¹⁵ Die charakteristischen Arsen-Chlor-Streckschwingungen liegen in einem Bereich zwischen 300 cm^{-1} und 352 cm^{-1} . Sie sind im Vergleich zu AsCl_3 ,¹¹⁶ aufgrund der Schwächung der As-Cl-Bindung, zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die Deformationsschwingungen

der As-O-As-Einheiten zeigen eine schwache Bande im Raman-Spektrum (241 cm^{-1}) und eine starke Bande im IR-Spektrum (240 cm^{-1}). Die Deformationsschwingungen des coplanaren As-Ringsystems werden bei 208 cm^{-1} (IR) und 192 cm^{-1} (Raman) beobachtet. Die Streckschwingung der As-Cl_{bridg.}-Bindung können weder im IR-Spektrum noch im Ramanspektrum beobachtet werden. Die Deformationsschwingung dieser Bindung zeigt eine starke Bande bei 119 cm^{-1} im Ramanspektrum.

Tabelle 31 Ausgewählte berechnete und experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] und Zuordnung für das $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anion.

IR	Raman	Berechnung (B3LYP) ^a	Zuordnung, Symmetrierrasse
	103 (6)	100 (0 / 11)	$\delta_{\text{as}}\text{As4-Ring} + \delta_{\text{s}}\text{AsCl}_{\text{term.}}, A_g$
	119 (5.5)	117 (102 / 0)	$\delta_{\text{as}}\text{AsCl}_{\text{bridg.}}, B_{3u}$
	142 (6.5)	143 (75 / 0)	$\delta\text{AsCl (wag.)}, B_{3u}$
208 w		200 (4 / 0)	$\delta_{\text{as}}\text{As4-Ring}, B_{3u}$
	192 (5.5)	205 (0 / 18)	$\delta_{\text{s}}\text{As4-Ring}, A_g$
240 s		242 (19 / 0)	$\delta\text{AsOAs "in phase"}, B_{1u}$
	241 (1)	242 (0 / 3)	$\delta\text{AsOAs "out of phase"}, B_{2g}$
	300 (4.5)	296 (0 / 24)	$\nu_{\text{s}}\text{AsCl}_{\text{term.}} \text{"in phase"}, B_{3g}$
	315 (7.5)	312 (0 / 47)	$\nu_{\text{as}}\text{AsCl}_{\text{term.}} \text{"out of phase"}, B_{2g}$
313 s		314 (345 / 0)	$\nu_{\text{as}}\text{AsCl}_{\text{term.}} \text{"in phase"}, B_{2u}$
323 m	325 (4.0)	324 (381 / 0)	$\nu_{\text{s}}\text{AsCl}_{\text{term.}} \text{"out of phase"}, B_{3u}$
335 s		334 (435 / 0)	$\nu_{\text{as}}\text{AsCl}_{\text{term.}} \text{"in phase"}, B_{1u}$
352 vw	352 (7.5)	354 (0 / 103)	$\nu_{\text{s}}\text{AsCl}_{\text{term.}} \text{"in phase"}, A_g$
519 vs		538 (85 / 0)	$\nu_{\text{s}}\text{AsO "out of phase"}, B_{3u}$
	523 (2)	541 (0 / 49)	$\nu_{\text{s}}\text{AsO "in phase"}, A_g$
	688 (3.5)	703 (0 / 31)	$\nu_{\text{as}}\text{AsO "out of phase"}, B_{1g}$
709 vs		718 (794 / 0)	$\nu_{\text{as}}\text{AsO "in phase"}, B_{2u}$

^a In Klammern: IR-Intensität [in km mol^{-1}], Ramanaktivität [in $\text{\AA}^4 \text{AMU}^{-1}$].

3.5.6 Zusammenfassung

$[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ wurde gezielt synthetisiert und durch Raman- und IR-Spektroskopie charakterisiert. Die Normalschwingen des Moleküls konnten durch Vergleich mit quantenmechanischen Methoden (B3LYP) berechneten Schwingungsfrequenzen eindeutig zugeordnet werden. Die Struktur des Salzes wurde mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Bindungssituation des komplexen Anions wurde durch NBO-Analyse (B3LYP) geklärt.

3.6 Wasserfreies Ammonium-hexachloroantimonat(V), $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$

3.6.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

Bärnighausen *et al.* berichteten 1973 über die Kristallstruktur des Monohydrates von Ammonium-hexachloroantimonat(V), $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.^{51b} Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *Immm* und ist somit homoeotyp zu den Verbindungen $[\text{CH}_3\text{CO}][\text{SbCl}_6]$ ¹¹⁷ und $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6] \cdot \text{NH}_3$.¹¹⁸ Damit verhalten sich das CH_3CO^+ -Kation und die $\text{NH}_4^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Einheit als strukturell äquivalente Einheiten wenn sie zusammen mit SbCl_6^- -Anionen kristallisieren.

Die Kristallstruktur von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist eng mit der von K_2PtCl_6 verwandt, da die Anordnung der SbCl_6^- -Anionen und der PtCl_6^{2-} -Anionen topologisch äquivalent ist und die Lagen der Kalium-Ionen abwechselnd von H_2O und den NH_4^+ -Kationen besetzt werden. Diese Gleichartigkeit wurde durch folgende Gruppen-/Untergruppenbeziehung untermauert.¹¹⁹ Betrachtet man die Raumgruppen von K_2PtCl_6 (*Fm3m*) und die von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Immm*) so wird beim Übergang von *Fm3m* nach *Immm* die dreifache und vierfache Symmetrieachse verloren, das Translationsgitter bleibt aber, abgesehen von der topologischen Fehlordnung, unverändert, da *Immm* eine zellengleiche Untergruppe von *Fm3m* ist. Die damals beobachtete Reduzierung der Symmetrie basiert auf der Bildung von Paaren zwischen NH_4^+ -Kationen und H_2O .^{51b}

Bärnighausen *et al.* berichten, dass vom kristallographischen Standpunkt aus gesehen, die Strukturanalyse des wasserfreien $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ -Salzes interessant sein sollte, da eine ähnliche Symmetriereduzierung, wie zuvor beschrieben, die Raumgruppe *C2/c* für wasserfreies $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ vorhersagt.^{51b} Diese Symmetriereduzierung wurde wie folgt begründet. In einem ersten Schritt wird die zweifache Symmetrie entlang der [001]-Ebene von *Immm* verloren. Formal wird die Raumgruppe *C2/m* für $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ in der unkonventionellen Platzierung *I2/m* erhalten. In einem zweiten Schritt wird die Symmetrie der Raumgruppe beibehalten, jedoch muss die [001]-Richtung verdoppelt werden um zur richtigen Raumgruppe für $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ zu kommen. Bärnighausen *et al.* waren jedoch nicht in der Lage, die Kristallstruktur des wasserfreien Ammonium-hexachloroantimonat(V) zu lösen.

Im folgenden wird über die zufällige Synthese und die Kristallstruktur des wasserfreien Ammonium-hexachloroantimonat(V), $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ berichtet.¹²⁰

3.6.2 Darstellung von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$

Einkristalle der Verbindung $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ wurden nach fünf-wöchigem Belassen eines Kolbens isoliert, der die unter Kap. 3.4 beschriebene Verbindung $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCl}$ und CH_2Cl_2 als Lösemittel enthielt. Vermutlich war dieser Kolben nicht vollständig verschlossen, oder das Lösemittel enthielt Spuren an Feuchtigkeit, wodurch sich $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ einkristallin gebildet hat.

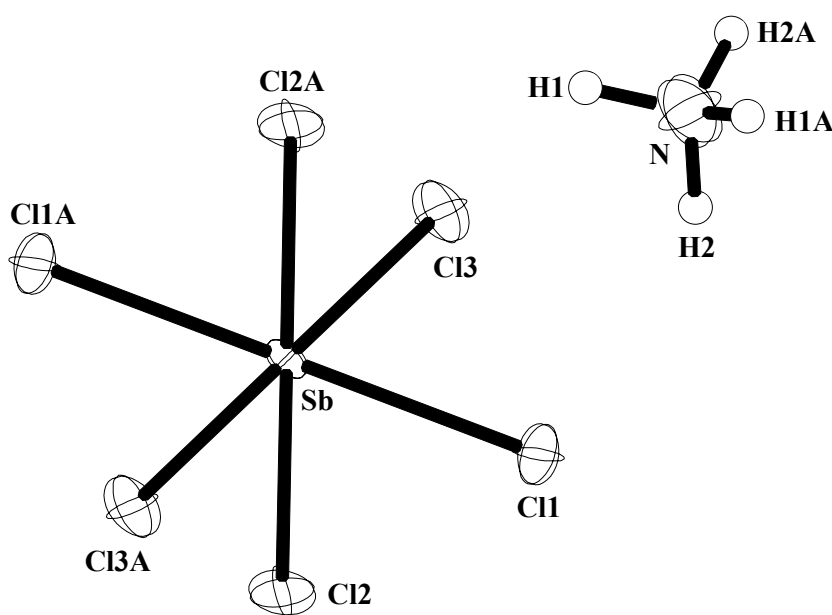
Die Bildung geschah vermutlich nach der in Gleichung 24 beschriebenen sauren Nitrilverseifung, da feuchtes Methylchlorid Spuren an HCl bilden kann.



3.6.3 Kristallstruktur von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$

$[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Gitterparametern $a = 11.972(4)$, $b = 6.2594(13)$, $c = 11.999(4)$ und $\beta = 101.56(4)$. Abbildung 35 zeigt das Molekül mit Elementbezeichnungen.

Abb. 35 Molekülstruktur von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



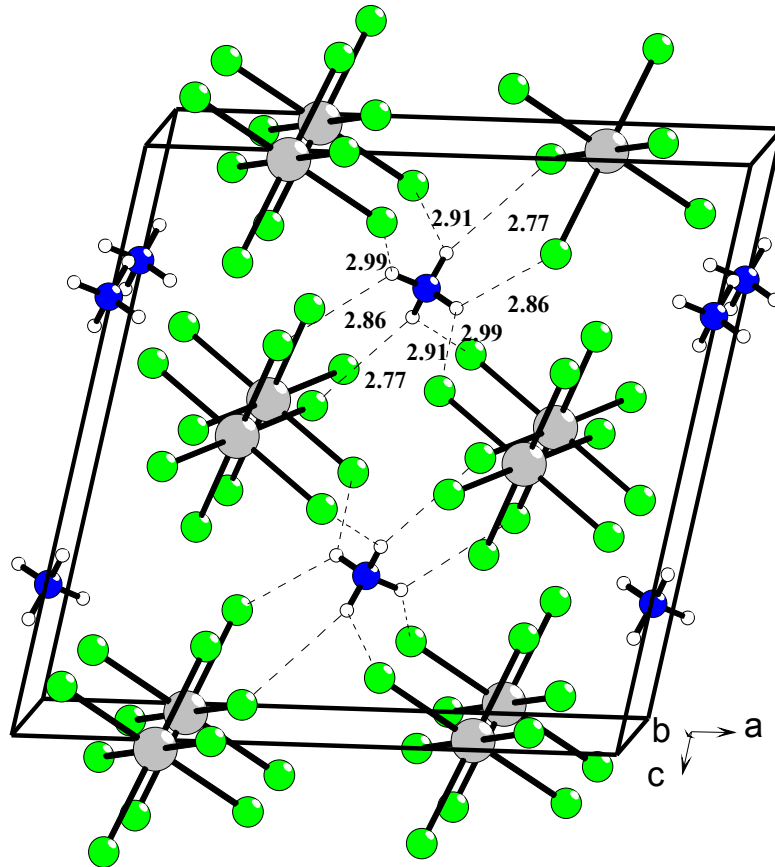
Die Kristallstruktur von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ offenbart das Vorliegen einer ionischen Verbindung aus NH_4^+ -Tetraedern und SbCl_6^- -Oktaedern. Die SbCl_6^- -Anionen zeigen Sb-Cl-Bindungslängen zwischen 2.359 (1) und 2.337 (1) Å. Die Cl-Sb-Cl-Bindungswinkel liegen in einem Bereich zwischen 89.17 (4) und 90.83 (4)°, was auf eine fast ideale oktaedrische Umgebung des Antimonatoms schließen läßt.

Die Strukturparameter des SbCl_6^- -Anions stimmen sehr gut mit den Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[\text{NEt}_4][\text{SbCl}_6]$ (vgl. Kap. 3.1.7 und dort erwähnte Referenzen) und $\text{HSbCl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹²¹ überein.

Die N-H-Bindungslängen wurden zur kristallographischen Lösung der Struktur auf 0.88(1) Å fixiert, H-H-Abstände wurden bei freier Variable gleichgesetzt. Die Orientierung der H-Atome im Kristall wurde frei verfeinert, so dass die auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen lokalisiert und diskutiert werden können. Dadurch ergibt sich ein perfekter Tetraeder für die NH_4^+ -Kationen. Die fixierten N-H-Bindungslängen stimmen sehr gut mit frei verfeinerten N-H-Bindungslängen überein.¹²²

Ähnlich der Verbindung $[\text{P}(\text{OH})_4][\text{SbF}_6]$,¹²³ die aus idealen $(\text{POH})_4^+$ -Tetraedern und SbF_6^- -Oktaedern aufgebaut ist und $\text{H}\cdots\text{F}$ -Kontakte zeigt, sind die tetraedrischen NH_4^+ -Kationen über $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit sechs kristallographisch unterschiedlichen SbCl_6^- -Anionen verknüpft (Abbildung 36). Dabei bildet jedes Wasserstoffatom Kontakte zu zwei SbCl_6^- -Anionen. Die $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände liegen in einem Bereich zwischen 2.77(4) und 2.99(1) Å, was auf schwache Wasserstoffbrückenbindungen schließen läßt.

Abb. 36 Darstellung der Elementarzelle von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$. Die intermolekularen $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände sind in [\AA] wiedergegeben.



3.7 Palladiumazid- und Platinazid-Verbindungen

3.7.1 Einführung – Bisheriger Kenntnisstand

In früheren Arbeiten¹²⁴ über Palladium(II)azid und dessen Verhalten gegenüber Stickstoff- und Sauerstoffbasen wie Pyridin, Ammoniak oder Tetrahydrofuran, konnte gezeigt werden, dass Palladium(II)azid befähigt ist koordinative Bindungen zu Lewis-Basen einzugehen um Verbindungen des Typs $L_2Pd(N_3)_2$ zu bilden ($L = \text{Lewis-Base}$). Während zwei Pyridin-Moleküle an das Metallatom koordinieren zeigte sich, dass beispielsweise die Basizität von Acetonitril oder Tetrahydrofuran nicht ausreicht um an das Palladiumatom zu koordinieren. Infolgedessen wurde bei diesen Versuchen reines Palladiumazid isoliert. In Fortführung dieser Arbeiten wird im folgenden über das koordinative Verhalten von Palladiumazid gegenüber halogensubstituierten Pyridinderivaten, die aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der Halogenatome schwächere Lewis-Basen darstellen, und Chinolin als Lewis-Base berichtet. Die IR-, Raman- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen der dargestellten Verbindungen werden im Vergleich zu bekannten Palladium(II)azid-Komplexen beschrieben. Die relative thermodynamische Stabilität der *cis*- und *trans*-Isomere von Verbindungen des Typs $L_2M(N_3)_2$ ($L = \text{Lewis-Base}$, $M = Pd, Pt$) liegt seit geraumer Zeit im Interesse vieler chemischer Untersuchungen.^{125,126} Normalerweise sind *cis*-Isomere in Verbindungen des Typs $L_2Pd(N_3)_2$ thermodynamisch stabiler. Die Isomere können oft durch einen von drei assoziativen Prozessen ineinander übergeführt werden.^{127,128,129,130,131} Die isomere Energiedifferenz und die Rate der Überführung solcher Spezies ist im hohen Maße von den eingesetzten Liganden und den verwendeten Anionen abhängig.¹³² Gleiche Anteile an *cis*- und *trans*-Isomere wurden beispielsweise in Lösungen gefunden, wenn Methyl-diphenylphosphan und Dimethylphenylphosphan als Liganden und Azid-Gruppen als Anionen eingesetzt wurden.¹³³ Wird Triphenylphosphan als Lewis-Base eingesetzt und Azid als Anion, so ist sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand, das *trans*-Isomere bevorzugt.¹³⁴ Aufgrund von IR- und Raman-Untersuchungen konnte Beck *et al.* das *trans*-Isomere für die Verbindungen $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = PPh_3, AsPh_3$) im festen Zustand postulieren.^{135,136} Kristallstrukturanalysen von $(Bzl)_2Pd(N_3)_2$ ¹³⁷ und $(\text{Pyridin})_2Pd(N_3)_2$ ³⁶ zeigen die *trans*-Isomere im festen Zustand. Im folgenden werden die Kristallstrukturen der *trans*-konfigurierten Palladium(II)azid-Komplexe $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = PPh_3, AsPh_3, 2\text{-Chloropyridin}$ und Chinolin) beschrieben.^{47,138} Beck *et al.* konnten ebenso zeigen, dass $(PPh_3)_2Pd(N_3)_2$ ein

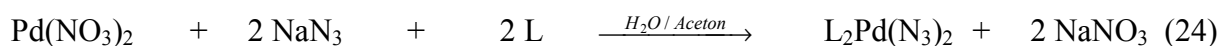
Paradebeispiel für Reaktion am koordinierten Azidliganden unter sehr milden Bedingungen darstellt.¹³⁹

Das Azid-Ion ist ein sehr vielseitiger Ligand, der in verschiedenster Art und Weise an Metallatome koordiniert werden kann. Mononukleare, dinukleare und polynukleare Metallazid-Komplexe konnten synthetisiert werden.^{139,140,141,142,143,144,145,146,147} Diese Vielfältigkeit des Azidliganden führt oft zu terminalen, *end-on-* oder *end-to-end-*verbrückten Azidkomplexen, was wiederum die Stereochemie der Übergangsmetallionen und deren spektroskopischen Eigenschaften bereichert. Polymer-verbrückte Metallazid-Verbindungen finden gerade in jüngster Zeit aufgrund ihrer vielfältigen magnetischen Eigenschaften großes Interesse.¹⁴⁶ Metall-Komplexe mit einzelnen verbrückenden Azidliganden sind hingegen wenig in der Literatur beschrieben.¹⁴⁷ Obwohl eine Vielzahl von verbrückten Übergangsmetallazid-Komplexen durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten,¹³⁹⁻¹⁴⁷ ist der derzeitige einzig strukturell charakterisierte verbrückte Palladiumazid-Komplex $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$.¹⁴⁸ Im folgenden wird über die Röntgenstrukturanalyse des gemischt valenten Palladiumazid/chlorid-Komplexes $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ berichtet, welcher vermutlich eine Zwischenstufe bei der Synthese von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]$ darstellt.¹⁴⁸ Die Strukturen gemischter Halogen- bzw. Pseudohalogen- und Azid-Platin-Komplexe des Typs $\text{Pt}(\text{N}_3)_4(\text{X})_2^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$ und SeCN) wurden kürzlich beschrieben.¹⁴⁹

Kristallstrukturen homoleptischer Azido-Metallate sind bisher nur in begrenzter Anzahl bekannt. Unsere Arbeitsgruppe berichtete kürzlich über die Kristallstruktur des $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anions als dessen $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Salz.³⁶ Über die Strukturen des homoleptischen $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anions und des $\text{Pt}(\text{N}_3)_6^{2-}$ -Anions berichtete vor kurzem Dehnicke *et al.*^{32a} Im folgenden wird über die Kristallstrukturen der homoleptischen Palladium(II)azid-Spezies $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$, einem Isomer des $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anion als dessen $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Salz und die neuerliche Bestimmung der Kristallstruktur von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ im Vergleich mit quantenmechanischen Ergebnissen (HF und B3LYP) berichtet.⁴⁷

3.7.2 Darstellung und Eigenschaften von Palladium(II)azid-Komplexen

Die Palladium(II)azid-Komplexe $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = 2\text{-Chloropyridin, 3-Chloropyridin und Chinolin}$) wurden durch Reaktion von Palladiumnitrat, zwei Äquivalenten der jeweiligen Lewis-Base und Natriumazid in einem Wasser/Aceton-Gemisch dargestellt (Gleichung 24).



($L = 2\text{-Chloropyridin, 3-Chloropyridin und Chinolin}$)

Reaktionen mit Pentafluorpyridin als Lewis-Base führten in allen Fällen zu reinem Palladiumazid. Es folgt, dass das Koordinationsverhalten von Pentafluorpyridin im Vergleich zu den anderen eingesetzten Lewis-Basen aufgrund der stark elektronenziehenden Fluorsubstituenten zu gering ist, um an das Metallzentrum zu koordinieren, und dass die Lewis-Basen-Stärke des Azid-Ions größer als die des Pentafluorpyridins ist, da die Bildung von polymeren Palladiumazid bevorzugt ist.

Die Azid-Komplexe sind in unpolaren Lösemittel wie Benzol oder CCl_4 unlöslich. In polaren Lösemittel wie $CHCl_3$ sind sie gering löslich, so dass NMR-Untersuchungen möglich waren. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = 2\text{-Chloropyridin und Chinolin}$) wurden durch Umkristallisation aus Chloroform gewonnen.

Die dargestellten Verbindungen unterscheiden sich wesentlich in ihren explosiven Eigenschaften. Gegenüber mechanischer Reibung sind sie relativ unempfindlich, jedoch explodieren speziell die halogensubstituierten Pyridin-Azid-Komplexe wenn sie einem thermischen Schocktest²⁷ unterzogen werden. Die thermodynamisch am wenigsten stabile Verbindung ist $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = 2\text{-Chloropyridin}$). Die Verbindung explodiert bei 120°C schlagartig. Der Explosionspunkt liegt damit nur 3°C höher als in reinem Palladiumazid. $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = 2\text{-Chloropyridin und Chinolin}$) zersetzen sich bei 143°C bzw. 171°C . Damit kann gefolgert werden, dass Chloridsubstitution am Pyridinliganden die explosiven Eigenschaften von Pyridin-koordinierten Palladium(II)azid-Verbindungen erhöht.³⁶

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = PPh_3, AsPh_3$), $[AsPh_4]_2[Pd_2(N_3)_4Cl_2]$, $[PNP]_2[Pd(N_3)_4]$, $[AsPh_4]_2[Pt(N_3)_4] \cdot 2H_2O$ und $[AsPh_4]_2[Pt(N_3)_6]$ wurden durch Kristallisation aus Chloroform/Pentan gewonnen. *Herrn Prof. Dr. W. Beck* sei an dieser Stelle nochmals für die Bereitstellung der Azid-Komplexe herzlich gedankt.

3.7.3 Ergebnisse und Diskussion der Schwingungsspektren

Tabelle 32 gibt einen Überblick über die experimentell bestimmten Schwingungsfrequenzen der in dieser Arbeit synthetisierten Palladium(II)azid-Komplexe wieder. Die antisymmetrische und symmetrische Streckschwingungen der Azidliganden, $\nu_{as}N_3$ und ν_sN_3 können einfach zugeordnet werden. Generell sind die Frequenzen der antisymmetrischen Streckschwingung verbrückender Azid-Einheiten im Vergleich mit terminalen Azid-Gruppen zu höheren, und die Frequenzen der symmetrischen Streckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.¹⁴⁵ Verglichen mit in der Literatur^{10,135,136,148,150,151} beschriebenen Schwingungen für Palladium(II)azid-Komplexe, liegen in den Verbindungen $L_2Pd(N_3)_2$ (L = 2-Chloropyridin, 3-Chloropyridin, Chinolin) terminale Azidgruppen vor.

Die Spektren zeigen sehr starke Banden bei ca. 2010 – 2050 cm^{-1} die den $\nu_{as}N_3$ -Streckschwingungen zugeordnet werden. Azidverbrückte Palladium-Komplexe zeigen für diesen Schwingungsmodus starke Absorptionen bei ca. 2070 cm^{-1} (vgl. Tabelle 32). Aus der Tatsache, dass jeweils nur eine Bande für die antisymmetrische Streckschwingung sichtbar ist, folgt, dass die Verbindungen $L_2Pd(N_3)_2$ (L = 2-Chloropyridin, 3-Chloropyridin, Chinolin) zentrosymmetrische Moleküle darstellen. Diese Schlußfolgerungen wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Die symmetrische Streckschwingung der Azidgruppen werden den Banden bei ca. 1280 cm^{-1} zugeordnet. Die starke Intensität dieser Banden, welche für das Azid-Ion verboten sind, läßt auf kovalent gebundene Azidliganden schließen.¹³⁵

Die charakteristische δN_3 -Deformationsschwingung der Azid-Gruppe kann bei ca. 580 cm^{-1} beobachtet werden. Die Palladium-Stickstoff-Streckschwingungen zeigen Banden bei ca. 400–460 cm^{-1} .

Tabelle 32 Ausgewählte experimentell beobachtete Schwingungsdaten [in cm^{-1}] für Palladium(II)azid-Komplexe (IR-Spektren).

Verbindung	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	δN_3	νPdN	Literatur
$(2\text{-Clpy})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2046	1282	587	460	diese Arbeit
$(3\text{-Clpy})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2033	1287	584	410	diese Arbeit
$(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2015	1277	587	425	diese Arbeit
$(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2045	1283	574	411	135,136
$[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4(\mu\text{-N}_3)_2]$	2060*, 2033, 2000	1283, 1271*	583, 563	417, 403	135,150
$[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$	2075*, 2027	1283, 1269*	572, 563	393	150
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)]_2(\text{BF}_4)_2$	2079*	1260*	-	-	151
$[\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)_2]_n$ (polymer)	2067*	1205*	559	438	36
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$	2030	1291	581	460	36
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$	2017	1287	587	398	36

*verbrückende Azidliganden.

3.7.4 Ergebnisse und Diskussion der ^{14}N -NMR-Spektren

Die dargestellten Komplexe wurden durch ^{14}N -NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tabelle 33). In den Spektren sind drei gut aufgelöste Signale sichtbar die den unterschiedlichen Stickstoffatomen der kovalent gebundenen Azidgruppen zugeordnet werden. Die exakte Zuordnung der N_α -, N_β - und N_γ -Stickstoffatome (Konnektivität: $\text{Pd}-\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma$) erfolgt dabei nach Beispielen aus der Literatur.^{10,24,36} Die individuellen chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome für $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ($\text{L} = 3\text{-Chloropyridin}$, Chinolin) stimmen sehr gut mit den chemischen Verschiebungen anderer Palladiumazid-Komplexe überein (Tabelle 33). Für die Verbindung $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ($\text{L} = 2\text{-Chloropyridin}$) wurde aufgrund der relativ geringen Löslichkeit nur eine Resonanz aufgelöst, die dem N_β -Atom zugeordnet wird. *Spin-spin-splitting*, welche auf kleiner als 30 Hz geschätzt wird, wurde aufgrund des hohen Quadrupolmoments des ^{14}N -Kernes nicht beobachtet.¹⁵²

Die Resonanzen bei ca. -130 ppm werden dem zentralen N_{β} -Atom der Azidgruppe zugeordnet, da die chemische Verschiebung dieses Atoms dem zentralen Stickstoffatom des Azid-Ions sehr ähnlich ist.¹⁰ Ein weiteres Signal, das zu höherem Feld verschoben ist (ca. -320 ppm) wird den N_{α} -Atomen der Azidgruppe zugeordnet. Die verbleibenden Signale bei ca. -225 ppm werden den terminalen N_{γ} -Stickstoffatomen der Azidgruppen zugeordnet.

Für die Verbindungen $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = 2$ -Chloropyridin, Chinolin) wurde in den ^{14}N -NMR-Spektren jeweils ein weiteres breites Signal beobachtet (-73 ppm für $L = 2$ -Chloropyridin, -159 ppm für $L =$ Chinolin), das den koordinierten Lewis-Basen zugeordnet wird. Diese Resonanzen sind damit im Vergleich mit den freien Lewis-Basen deutlich zu höherem Feld verschoben.²⁴

Tabelle 33 Chemische NMR-Verschiebungen der dargestellten Palladiumazid-Komplexe und verwandten Verbindungen [δ in ppm].

Verbindung	N_{α}	N_{β}	N_{γ}	Lösemittel	Lit.
$(2\text{-Clpy})_2Pd(N_3)_2$		-128		$CDCl_3$	diese Arbeit
$(3\text{-Clpy})_2Pd(N_3)_2$	-321	-130	-223	$CDCl_3$	diese Arbeit
$(C_9H_7N)_2Pd(N_3)_2$	-331	-128	-225	$CDCl_3$	diese Arbeit
$(PPh_3)_2Pd(N_3)_2$	-363	-140	-230	CH_2Cl_2	10
$[AsPh_4]_2[Pd_2(N_3)_4(\mu-N_3)_2]$	-355	-135	-230	CH_2Cl_2	10
$[(PPh_3)Pd(N_3)(\mu-N_3)]_2$	-374	-134	-255	CH_2Cl_2	10
$[(PPh_3)_2Pd(\mu-N_3)]_2(BF_4)_2$	-365	-129	-192	CH_2Cl_2	10
$[Pd(\mu-N_3)_2]_n$ (polymer)	-328	-129	-226	Pyridin	36
$(C_5H_5N)_2Pd(N_3)_2$	-328	-129	-225	d_6 -Aceton	36
$[Pd(NH_3)_4][Pd(N_3)_4]$	-338	-129	-234	d_6 -Aceton	36

3.7.5 Kristallstrukturen von $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = PPh_3, AsPh_3, 2$ -Chloropyridin, Chinolin)

Die Verbindungen $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = PPh_3, AsPh_3$) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle (Abbildung 37). $(2\text{-Chloropyridin})_2Pd(N_3)_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Einheitszelle (Abbildung 38) und $(\text{Chinolin})_2Pd(N_3)_2$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 39). Die experimentell bestimmten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 34 aufgeführt.

Abb. 37 Molekülstruktur von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ($E = \text{P}$) (Wasserstoffatome sind übersichtlichshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%. Die Molekülstruktur von $(\text{AsPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ($E = \text{As}$) ist isotyp.

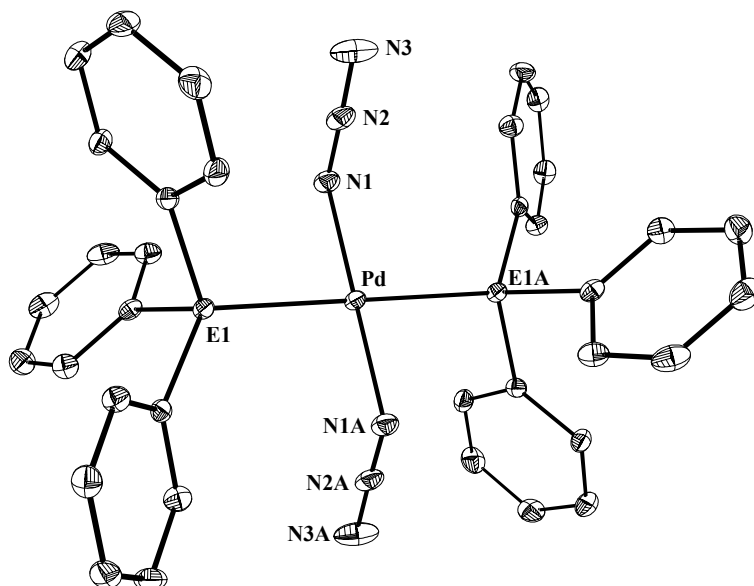


Abb. 38 Molekülstruktur von $(2\text{-Chloropyridin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (Wasserstoffatome sind übersichtlichshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.

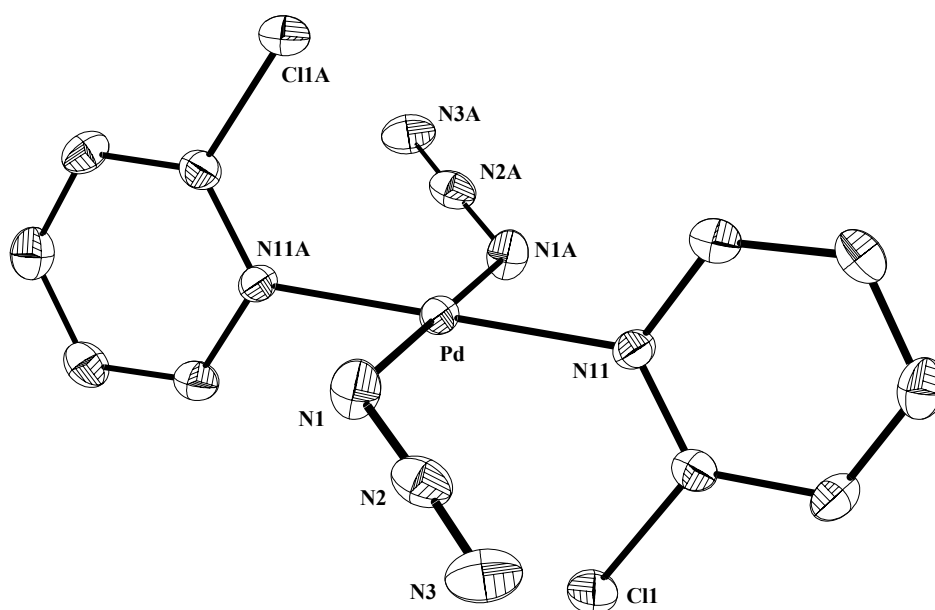


Abb. 39 Molekülstruktur von $(\text{Chinolin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (Wasserstoffatome sind übersichtlichkeithalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.

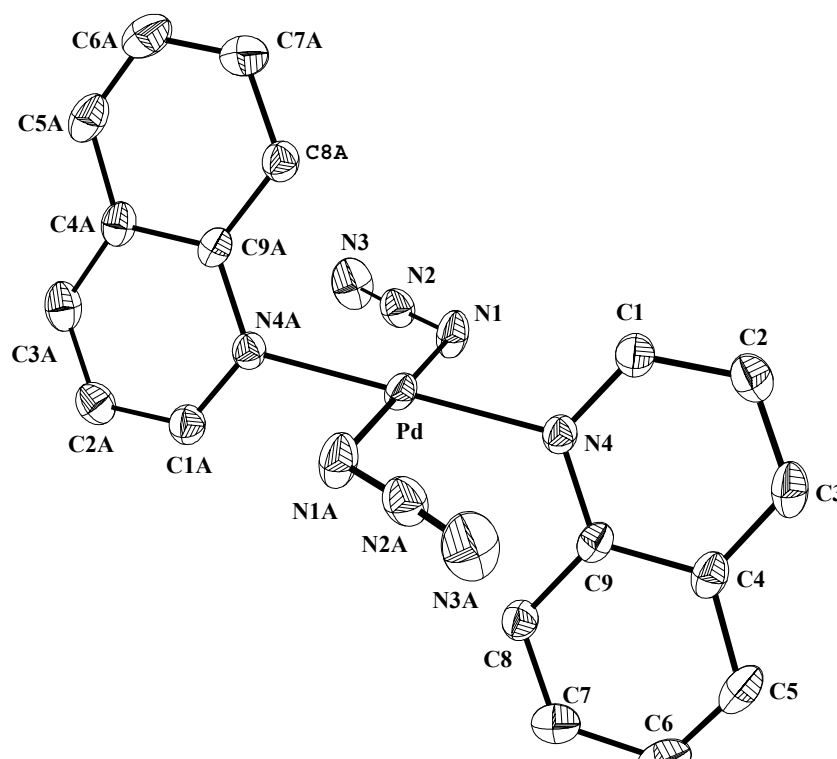


Tabelle 34 Ausgewählte experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (L = PPh_3 , AsPh_3 , 2-Chloropyridin, Chinolin).

	$(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (E1 = P1, E1A = P1A)	$(\text{AsPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (E1 = As1, E1A = As1A)	$(2\text{-Chloropyridin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (E1 = N11, E1A = N11A)	$(\text{Chinolin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (E1 = N4, E1A = N4A)
$d(\text{Pd-N1})$	2.022(3)	2.028(2)	2.029(4)	2.038(5)
$d(\text{N1-N2})$	1.190(5)	1.202(3)	1.195(6)	1.177(6)
$d(\text{N2-N3})$	1.151(5)	1.145(3)	1.153(6)	1.152(5)
$d(\text{Pd-E1})$	2.347(1)	2.4160(7)	2.022(3)	2.033(4)
$d(\text{C-Cl})$			1.727(4)	
$\angle(\text{N1-N2-N3})$	174.9(4)	175.0(3)	175.8(5)	176.6(6)
$\angle(\text{N1-Pd-N1A})$	180.0	180.0	180.0	180.0
$\angle(\text{E1-Pd-E1A})$	180.0	180.0	180.0	180.0
$\angle(\text{Pd-N1-N2})$	122.5(3)	119.8(2)	119.7(3)	120.2(3)
$\angle(\text{E1-Pd-N1})$	92.6(1)	93.67(7)	92.4(1)	92.2(2)
$\angle(\text{E1-Pd-N1A})$	87.4(1)	86.33(7)	87.6(1)	87.8(2)

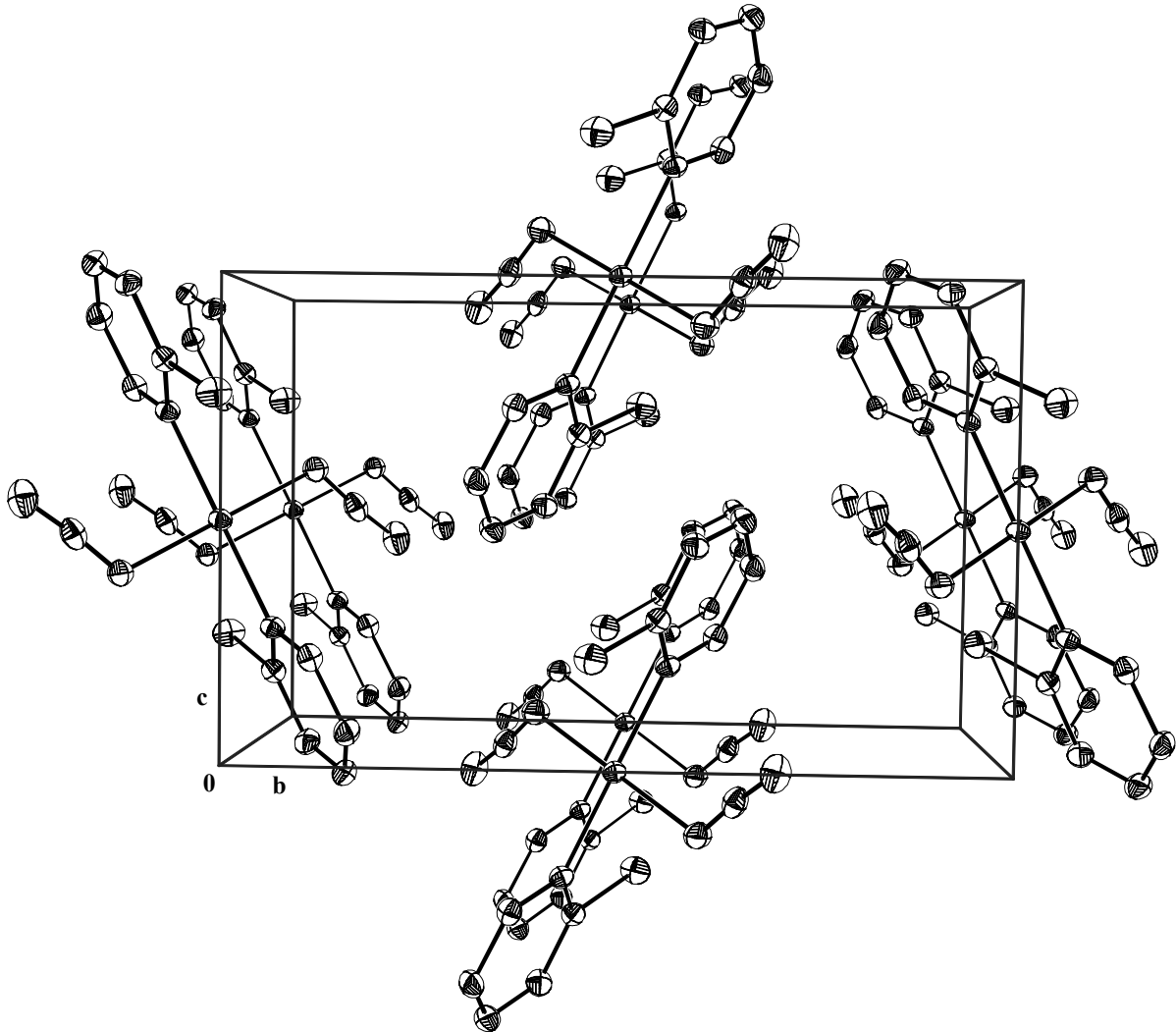
In den zentrosymmetrischen Molekülen sind die Palladiumatome in einer quadratisch planaren Anordnung umgeben. $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ist von zwei Stickstoffatomen der Azidliganden und zwei Phosphoratomen der Triphenylphosphan-Gruppen und $(\text{AsPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ist von zwei Stickstoffatomen der Azid-Gruppen und zwei Arsenatomen der Triphenylarsanliganden umgeben. $(2\text{-Chloropyridin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und $(\text{Chinolin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ sind jeweils von vier Stickstoffatomen umgeben, wovon zwei von den Azidliganden stammen und zwei von den jeweiligen Stickstoffbasen. In diesen Verbindungen liegen alle Stickstoffatome der Azidliganden und die Palladiumatome in einer Ebene. In $(\text{Chinolin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ liegen alle acht Stickstoffatome in einer Ebene. Die Chinolinringe sind aus dieser Ebene um 76.4° gedreht ($\angle \text{N1-Pd-N4-C1}$). $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und $(\text{AsPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ zeigen im Gegensatz zu $(\text{Chinolin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und $(\text{Pyridin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$,³⁶ in denen die N-Pd-N-Achse (Stickstoffatome der Lewis-Basen) in der selben Ebene wie die Stickstoffatome der Azidliganden und die Palladiumatome liegen, dass die E-Pd-E1-Achsen (E = P,As; E-Pd-E1 180.0°) fast gänzlich senkrecht zu der beschriebenen $\text{N}_3\text{-Pd-N}_3$ -Ebene (Diederwinkel $\angle \text{E1-Pd-N1-N2}$ 88°) stehen. Dies kann durch die sterischen Effekte der großvolumigen EPh_3 -Liganden (E = P,As) erklärt werden. Die Phenylringe sind in diesen beiden Komplexen in einer gestaffelten Konformation angeordnet.

Die Chlorsubstitution an den Pyridinringen in Position 2 führt dazu, dass die Azidgruppen zu den Chloratomen orientiert sind ($\text{N3}\cdots\text{Cl1}$ 3.44 Å). Folglich driftet die N-Pd-N-Achse (Stickstoffatome der Lewis-Base) aus der $\text{N}_3\text{-Pd-N}_3$ -Ebene. Der Diederwinkel $\angle \text{N11-Pd-N1-N2}$ beträgt 26.8° .

Die Pd-N1-Bindungslängen mit 2.022(3) - 2.038(5) Å und die Pd-N1-N2-Bindungswinkel ($119.7(3)$ - $122.5(3)^\circ$) aller vier Palladiumazid-Komplexe entsprechen den Erwartungen und stimmen gut mit in der Literatur beschriebenen Pd- N_3 -Bindungslängen und Pd-N-N-winkeln überein.^{36,137} Die N1-N2-Bindungslängen (1.177(6) - 1.202(3) Å) und die N2-N3-Bindungslängen (1.145(3) - 1.153(6) Å) sind für kovalent gebundene Azide erwartungsgemäß nicht äquidistant. Die Azid-Einheiten sind mit N1-N2-N3-Bindungswinkel zwischen $174.9(4)^\circ$ und $176.6(6)^\circ$ leicht gewinkelt.

Der Kristallverband in $(2\text{-Chloropyridin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ist dadurch gekennzeichnet, dass die Moleküle Ketten bilden, in denen die Moleküle deckungsgleich angeordnet sind (Abbildung 40). Die Stickstoffebene der Azidliganden einer Kette ist gegenüber der N-Ebene der anderen Kette um exakt 90.0° gedreht.

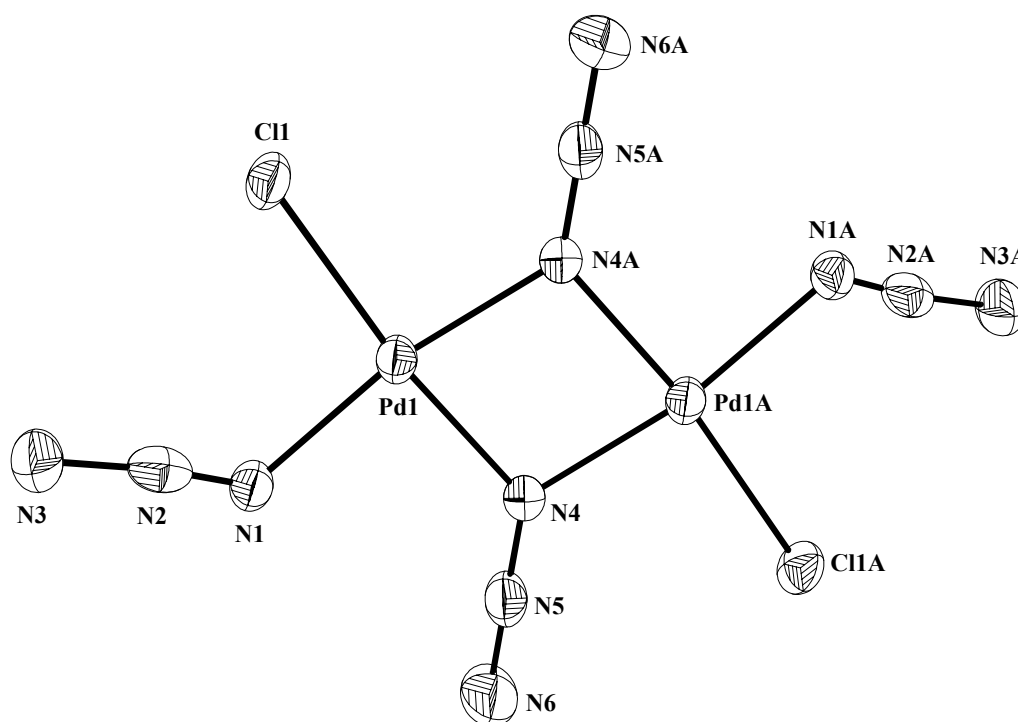
Abb. 40 Darstellung der Elementarzelle von $(2\text{-Chloropyridin})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$. Blick entlang der a -Achse (Wasserstoffatome sind übersichtlichkeitshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



3.7.6 Kristallstruktur von $[(AsPh_4)_2][Pd_2(N_3)_4Cl_2]$

Das Salz $[AsPh_4]_2[Pd_2(N_3)_4Cl_2]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 13.9662(3)$, $b = 11.1945(3)$, $c = 17.1456(4)$ und $\beta = 113.118(2)^\circ$. In Tabelle 35 sind ausgewählte experimentell bestimmte Bindungslängen und -winkel des $Pd_2(N_3)_4Cl_2^{2-}$ -Anions aufgeführt. Abbildung 41 zeigt die Molekülstruktur des $Pd_2(N_3)_4Cl_2^{2-}$ -Anions mit Elementbezeichnungen.

Abb. 41 Molekülstruktur des $Pd_2(N_3)_4Cl_2^{2-}$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Das komplexe Anion weist einen planaren Pd₂N₂-Ring mit einem Inversionszentrum auf. Direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen können aufgrund von Pd1...Pd1A-Bindungsabständen (3.1467(8) Å) und stumpfen Pd1-N4-Pd1A-Bindungswinkel (100.7(3)°) ausgeschlossen werden. Eine an den Metallzentren analoge Struktur wurde in den Metallazid-Komplexen Pd₂(N₃)₆²⁻,¹⁴⁸ [Ta(μ-N₃)Cl₄]₂,¹⁵³ [cp*VCl(N₃)(μ-N₃)]₂,¹⁴⁵ [cp*V(N₃)₂(μ-N₃)]₂¹⁴⁵ und [(C₆F₅)₂B(μ-N₃)]₂¹⁵⁴ gefunden.

Tabelle 35 Ausgewählte experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für das Pd₂(N₃)₄Cl₂²⁻-Anion.

<i>d</i> (Pd1-N1)	2.071(5)	Pd1-N4	2.045(6)
<i>d</i> (N1-N2)	0.991(8)	Pd1-N4A	2.041(6)
<i>d</i> (N2-N3)	1.254(9)	N4-N5	1.178(8)
<i>d</i> (Pd1-Cl1)	2.302(2)	N5-N6	1.130(9)
<(N1-N2-N3)	173.8(7)	N4-N5-N6	177.3(9)
<(Pd1-N1-N2)	122.2(5)	Pd1-N4-N5	128.6(5)
<(N1-Pd1-N4A)	170.1(2)	Pd1-N4A-N5A	130.3(5)
<(N1-Pd1-N4)	90.8(2)	Cl1-Pd1-N1	96.1(2)
<(Cl1-Pd1-N4A)	93.8(2)	Cl1-Pd1-N4	173.0(2)
<(N4-Pd1-N4A)	79.3(3)		

Die verbrückenden Azidliganden (N4, N5, N6) sind geringfügig aus der Ebene des Pd₂N₂-Rings gedreht (maximal 6°). Die Chloratome liegen in der selben Ebene wie die Atome des Pd₂N₂-Rings. Die N4-N5-Bindungslängen betragen 1.178(8) Å, und sind damit länger als die N5-N6-Bindungslängen (1.130(9) Å), und damit vergleichbar mit den experimentell bestimmten Azid-Bindungslängen im Pd₂(N₃)₆²⁻-Anion.¹⁴⁸ Die terminalen Azid-Einheiten (N1, N2, N3) zeigen unrealistische N-N-Abstände. Der N1-N2-Abstand beträgt 0.991(8) Å und ist somit kürzer als der N2-N3-Abstand mit 1.254(9) Å. Dieses Ergebnis ist verwunderlich, da die Relation in N-N-Abständen von Azid-Einheiten normalerweise umgekehrt sein sollte.¹⁵⁵ Dieses Phänomen wurde auch bei den strukturellen Untersuchungen des Moleküls SbCl(N₃)₂,²⁵ der Platin-Azid-Komplexen [AsPh₄]₂[Pt(N₃)₄] und [AsPh₄]₂[Pt(N₃)₆]^{32a} und der Goldazid-Verbindung Ph₃PAuN₃^{156b} beobachtet. Mit Hilfe kristallographischer Methoden konnte geklärt werden, dass die Position des N1-Atoms nicht

korrekt beschrieben wird. Daher wurde eine erneute Bestimmung der Kristallstrukturen der Platinazid-Komplexe $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ (vgl. Kap. 3.7.7) durchgeführt. Die terminalen Pd1-N1-Bindungslängen sind im Vergleich zu den unter Kapitel 3.7.5 beschriebenen Azid-Komplexen mit 2.071(5) Å geringfügig länger. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass aufgrund der Wechselwirkung des N4A-Atoms mit dem Pd1-Atom (Dimerisierung) (Pd1-N4A 2.041(6) Å) die Pd1-N1-Bindungslänge aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem *s-LP* des N4A-Stickstoffatoms mit dem antibindenden σ^* -Orbital der Pd1-N1-Bindung ansteigt.

Die N1-N2-N3- und N4-N5-N6-Bindungswinkel liegen zwischen 173.8(7) und 177.3(9)° und entsprechen damit den Erwartungen. Die terminalen Azid-Einheiten weisen einen Diederwinkel von 20.1° (N2-N1-Pd1-N4) zum Pd₂N₂-Ring auf.

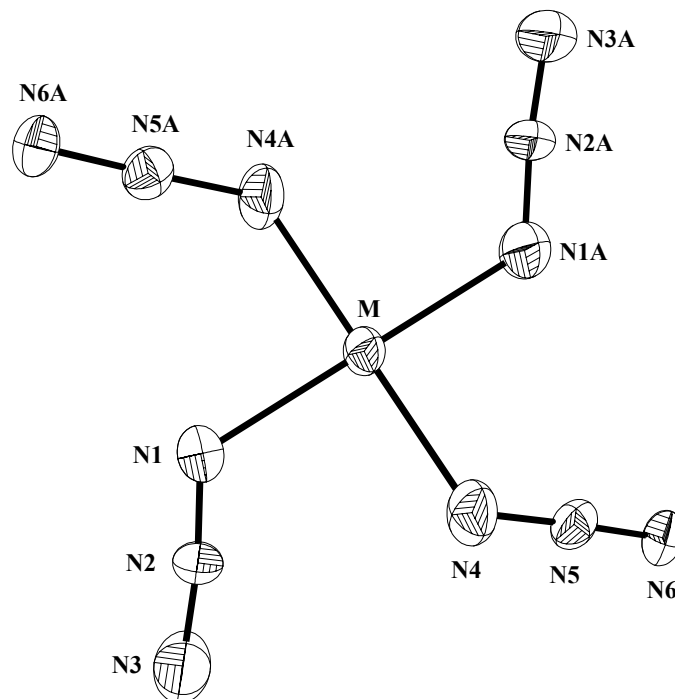
In dieser Struktur wird die generelle Erfahrung bestätigt, dass Azidliganden besser als Chloratome geeignet sind als verbrückende Einheiten zu fungieren.¹⁵⁷

3.7.7 Kristallstrukturen von $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$, $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$

$[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 20.045(1)$, $b = 19.741(1)$ und $c = 16.0790(9)$, $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und den Dimensionen $a = 11.1981(8)$, $b = 16.181(1)$, $c = 13.357(1)$ und $\beta = 95.043(9)^\circ$. Das Kristallsystem in $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ hingegen ist triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$). Das Salz kristallisiert mit einem Molekül in der Elementarzelle und den Kantenlängen $a = 10.2961(2)$, $b = 10.5176(2)$ und $c = 12.5363(2)$, sowie den Zellenwinkeln $\alpha = 88.035(1)$, $\beta = 73.702(1)$ und $\gamma = 67.9989(7)$.

Die Molekülstrukturen der $\text{M}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anionen der Verbindungen $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ ($\text{M} = \text{Pd}$) und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Pt}$) sind in Abbildung 42 gezeigt. Ausgewählte experimentell bestimmte und berechnete (HF und B3LYP) Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 36 und 37 zusammengefasst.

Abb. 42 Molekülstruktur des $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%. Die Molekülstruktur des $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anions zeigt die gleiche Gestalt.



Die Struktur von $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ besteht aus PNP^+ -Kationen ($\text{PNP}^+ = \text{N}(\text{PPh}_3)_2^+$) ohne Besonderheiten und $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anionen, die keinerlei signifikanten Kationen...Anionen-Wechselwirkungen aufweisen. Die Palladiumzentren der $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anionen sind annähernd ideal quadratisch planar von vier Stickstoffatomen umgeben. Die Struktur ist zu dem homoleptischen Kupferazid-Komplex $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ isotyp.¹⁵⁸

Die Winkel zwischen den Azidgruppen an den Palladiumatomen liegen in einem Bereich zwischen $88.9(2)^\circ$ (N1-Pd-N4) und $91.1(2)^\circ$ (N1-Pd-N4A). Im Gegensatz zu dem in der Literatur beschriebenen $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anion mit $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -Gegenionen,³⁶ in dem die Anionen aufgrund von Kationen...Anionen-Wechselwirkungen ideal planar angeordnet sind (alle Atome des Anions liegen in einer Ebene), zeigt das hier beschriebene $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anion signifikante Torsionswinkel. Zwei der vier Azidliganden zeigen Torsionswinkel von 16.7° (N1-Pd-N4-N5). Der Torsionswinkel der anderen beiden Azidgruppen beträgt 30.9° (N4-Pd-N1-N2). Quantenmechanische Berechnungen auf HF- und B3LYP-Niveau (Tabelle 36) zeigen ein lokale Minimumstruktur für ein planares Anion (Symmetrie C_{4h}). Die Abweichung

der experimentell bestimmten und berechneten Diederwinkel kann durch Packungseffekte im Kristall erklärt werden.

Tabelle 36 Ausgewählte berechnete (HF und B3LYP) und experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für das $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anion.

	Röntgenstrukturanalyse	HF	B3LYP
Symmetrie		C_{4h}	C_{4h}
<i>NIMAG</i>		0	0
<i>zpe</i> [kcal mol ⁻¹]		32.3	31.7
$-E_{\text{tot}}$ [a.u.]		779.818612	784.796567
<i>d</i> (Pd-N1)	1.995(5)	2.087	2.082
<i>d</i> (Pd-N4)	1.991(5)	2.087	2.082
<i>d</i> (N1-N2)	1.225(6)	1.203	1.205
<i>d</i> (N2-N3)	1.139(6)	1.155	1.167
<i>d</i> (N4-N5)	1.145(7)	1.203	1.205
<i>d</i> (N5-N6)	1.090(7)	1.155	1.167
<(N1-N2-N3)	177.8(6)	175.7	174.5
<(N4-N5-N6)	172.3(7)	175.7	174.5
<(Pd-N1-N2)	124.8(4)	130.6	124.9
<(Pd-N4-N5)	123.6(5)	130.6	124.9
<(N1-Pd-N4)	88.9(2)	90.0	90.0
<(N1-Pd-N4A)	91.1(2)	90.0	90.0
<(N1-Pd-N1A)	180.0(4)	180.0	180.0

Die vier Azidliganden nehmen jeweils gleichsinnige Lagen mit vierzähligen Drehachsen senkrecht zu den Ionenebenen ein. Daraus resultiert eine Struktur die einem "Windrad" sehr ähnlich ist (Abbildung 42).

Die Anionen in der Verbindung $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ weisen zwei kristallographisch unterschiedliche Azidgruppen auf. Die N1-N2-N3-Einheit zeigt erwartete Bindungslängen (N1-N2 1.225(6) Å, N2-N3 1.139(6) Å), die N4-N5-N6-Einheit wird, ähnlich der Verbindung $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$, durch unrealistische Bindungslängen beschrieben (N4-N5 1.145(7) Å, N5-N6 1.090(7) Å). Berechnungen auf HF- und B3LYP-Niveau zeigen gleichartige Bindungslängen für alle Azidliganden. Die Übereinstimmung der berechneten und experimentell bestimmten Bindungsparameter ist, abgesehen der N4-N5- und N5-N6-Bindungslängen, außerordentlich gut.

Die Molekülstruktur des $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anions wurde erst kürzlich von Dehnicke *et al.* beschrieben.^{32a} Hier wird über die erneute Strukturbestimmung dieses Anions im Vergleich mit Ergebnissen aus quantenmechanischen Berechnungen berichtet. Im Gegensatz zu der von Dehnicke *et al.* berichteten Verbindung,^{32a} kristallisiert die hier beschriebene Verbindung mit zwei Wassermolekülen in der Elementarzelle. Die Wassermoleküle sind kristallographisch fehlgeordnet und die Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden. Daher können keine Aussagen über das Wasserstoffbrückenbindungssystem gemacht werden. Dennoch könnten Wechselwirkungen zwischen den Lösemittelmolekülen und den Anionen auftreten. Der kürzeste O...N3-Abstand beträgt 3.31 Å, was auf schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den terminalen N3-Atomen der Azidgruppe und den Wassermolekülen schließen lässt. Mit Hilfe dieser Brückenbindungen kann eventuell die unterschiedliche Orientierung der Azid-Einheiten innerhalb der Anionen der hier beschriebenen Verbindung im Vergleich mit der lösemittelfreien Verbindung^{32a} erklärt werden.

Für die lösemittelfreie Verbindung wird aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der N-N-N-Achsen annähernd lokale C_{2v} -Symmetrie an den Platinatomen erreicht. Die Kristallstruktur der Anionen in der Verbindung $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ offenbart zwei kristallographisch unterschiedliche Azid-Einheiten mit gleichsinniger Anordnung aller vier symmetriegenerierten Azidliganden. Daher zeigen die hier beschriebenen $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anionen die gleiche molekulare Struktur wie die $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ -Anionen, die $\text{Au}(\text{N}_3)_4^-$ -Anionen¹⁵⁶ und die $\text{Cu}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anionen.¹⁵⁸ Ähnlich der $\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anionen besetzen die Azidgruppen in den $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anionen gleichsinnige Lagen mit einer vierzähligen Drehachse senkrecht zu den Ionenebenen, woraus eine "Windrad"-ähnliche Struktur resultiert (Abbildung 42).

Die Platinatome sind annähernd ideale quadratisch planaren von vier Stickstoffatomen umgeben. Die Bindungswinkel zwischen den Azidgruppen sind in einem Bereich zwischen $88.3(5)^\circ$ (N1-Pt-N4) und $91.7(5)^\circ$ (N1-Pt-N4A). Tabelle 37 gibt einen Überblick über die experimentell bestimmten und auf HF- und B3LYP-Niveau berechneten Strukturparameter wieder.

Tabelle 37 Ausgewählte berechnete (HF und B3LYP) und experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für das $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anion.

	Röntgenstrukturanalyse	HF	B3LYP
Symmetrie		C_{4h}	C_{4h}
<i>NIMAG</i>		0	0
<i>zpe</i> [kcal mol ⁻¹]		32.4	31.8
$-E_{\text{tot}}$ [a.u.]		771.241319	776.264057
<i>d</i> (Pt-N1)	2.032(9)	2.085	2.076
<i>d</i> (Pt-N4)	1.94(1)	2.085	2.076
<i>d</i> (N1-N2)	1.20(1)	1.204	1.206
<i>d</i> (N2-N3)	1.14(1)	1.154	1.167
<i>d</i> (N4-N5)	1.04(1)	1.204	1.206
<i>d</i> (N5-N6)	1.13(2)	1.154	1.167
<(N1-N2-N3)	175.0(1)	175.3	173.8
<(N4-N5-N6)	172.0(2)	175.3	173.8
<(Pt-N1-N2)	121.9(7)	129.4	125.6
<(Pt-N4-N5)	125.0(1)	129.4	125.6
<(N1-Pt-N4)	88.3(5)	90.0	90.0
<(N1-Pt-N4A)	91.7(5)	90.0	90.0
<(N1-Pt-N1A)	180.000(1)	180.0	180.0

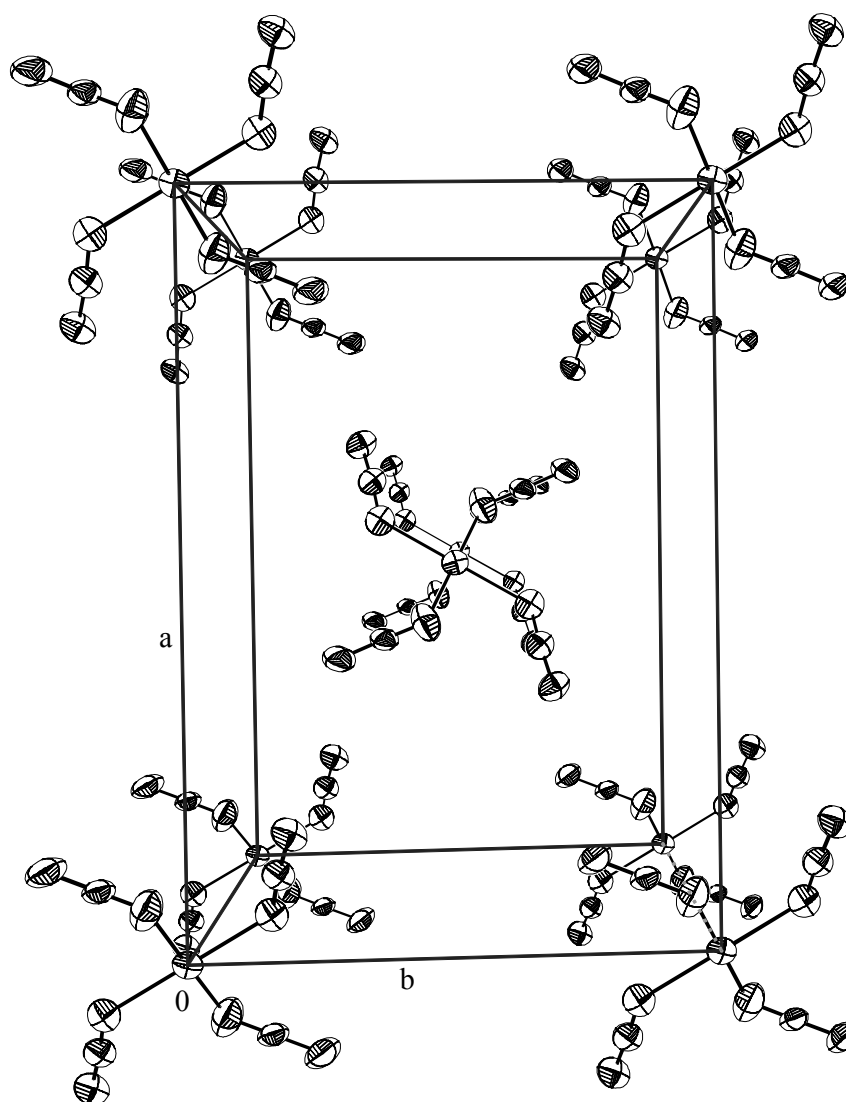
Ähnliche Probleme, die N-N-Abstände innerhalb den Azid-Einheiten betreffend, treten auch bei dieser Verbindung auf. Zwei Azidliganden zeigen mit N-N-Abständen die den Erwartungen entsprechen "normales" Verhalten. Die beiden anderen Azidgruppen weisen unerwartete Abstände auf. Quantenchemische Berechnungen (HF und B3LYP) (Tabelle 37) sagen eine lokale Minimumstruktur mit gleichen N-N-Bindungslängen für alle vier Azidliganden vorher.

Die Azidgruppen weisen signifikante Torsionswinkel auf die durch Packungseffekte im Kristall erklärt werden können. Zwei der Azidgruppen zeigen Diederwinkel von 7.2° (N1-Pt-N4-N5), die Torsionswinkel der anderen beiden Azid-Einheiten betragen 39.5° (N4-Pt-N1-N2). Die Berechnungen sagen eine Minimumstruktur mit lokaler C_{4h} -Symmetrie am Platinzentrum voraus (Torsionswinkel = 0°).

Die Packungsverhältnisse der $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anionen sind in Abbildung 43 wiedergegeben. Die Anionen bilden Ketten in denen sie deckungsgleich angeordnet sind. Im Gegensatz zu der lösemittelfreien Verbindung,^{32a} zeigt die hier beschriebene Verbindung bei mechanischer

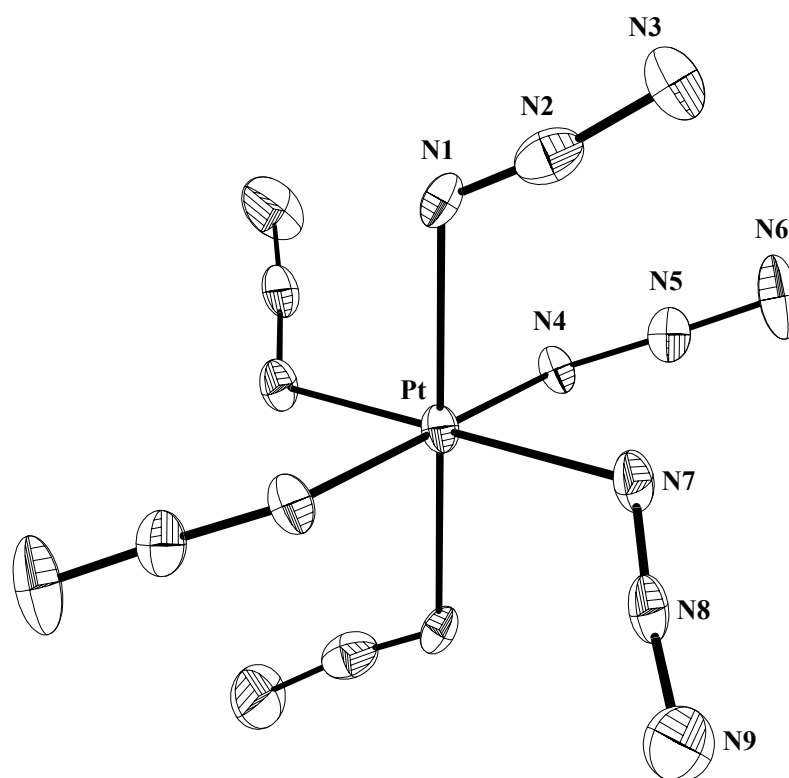
Reibung keine explosiven Eigenschaften. Dies kann durch die unterschiedliche Orientierung der Anionen im Kristall erklärt werden. Im Gegensatz zu dem von Dehnicke *et al.* beschriebenen lösemittelfreien Komplex,^{32a} sind in der vorliegenden Verbindung keine Wechselwirkungen innerhalb der Anionen im Kristall sichtbar, da die Anionen durch die relativ großen Kationen und Lösemittelmoleküle voneinander getrennt werden.

Abb. 43 Perspektivische Darstellung der $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anionen. Blick entlang der c-Achse (Die Tetraphenylarsonium-Kationen und Lösemittelmoleküle sind übersichtlichshalber nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Die Kristallstruktur von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ (Abbildung 44) wurde kürzlich von Dehnicke *et al.* beschrieben.^{32a} Die experimentell beobachteten N-N-Abstände wurden, wie bei den Strukturen $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$, zum Teil unrealistisch wiedergegeben. Daher wurde in vorliegender Arbeit die Kristallstruktur erneut bestimmt und die experimentell bestimmten Strukturparameter mit Ergebnissen aus quantenmechanischen Rechnungen (HF und B3LYP) verglichen (Tabelle 38).

Abb. 44 Molekülstruktur des $\text{Pt}(\text{N}_3)_6^{2-}$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Das Komplex-Anion $\text{Pt}(\text{N}_3)_6^{2-}$ ist im Kristall zentrosymmetrisch (Symmetrie S_2). Seine Pt-N-Abstände sind etwas länger als im $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$ -Anion (vgl. Tab. 37). Somit überwiegt der Effekt der größeren Koordinationszahl gegenüber der Kontraktion des Atomradius von Pt (IV) gegenüber Pt (II) in $\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$. Die Pt-N-N-Bindungswinkel von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ sind im Mittel mit 117.5° deutlich kleiner als in $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die einem Mittelwert von 123.5° zeigen. Hierin kommt die verschieden große Lokalisierung der nichtbindenden freien Elektronenpaare an den N_α -Atomen zum Ausdruck.

Die erneute Strukturanalyse von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ ergab, wie bereits beschrieben,^{32a} ähnliche Probleme hinsichtlich der N-N-Abstände. Zwei Azidliganden zeigen mit N1-N2-Bindungslängen von $1.208(7)$ Å und N2-N3-Abständen von $1.149(7)$ Å "normales"

Verhalten, zwei Azidgruppen weisen ähnliche Bindungslängen innerhalb der Azid-Einheiten auf (N7-N8 1.158(7) Å, N8-N9 1.167(8) Å), die N-N-Abstände der verbleibenden zwei Azidgruppen werden unrealistisch wiedergegeben (N4-N5 1.032(7) Å, N5-N6 1.216(9) Å). Tabelle 38 gibt einen Vergleich zwischen experimentell bestimmten und berechneten (HF und B3LYP) Strukturparametern wieder.

Tabelle 38 Ausgewählte berechnete (HF und B3LYP) und experimentell bestimmte Bindungslängen [in Å] und -winkel [in °] für das $\text{Pt}(\text{N}_3)_6^{2-}$ -Anion.

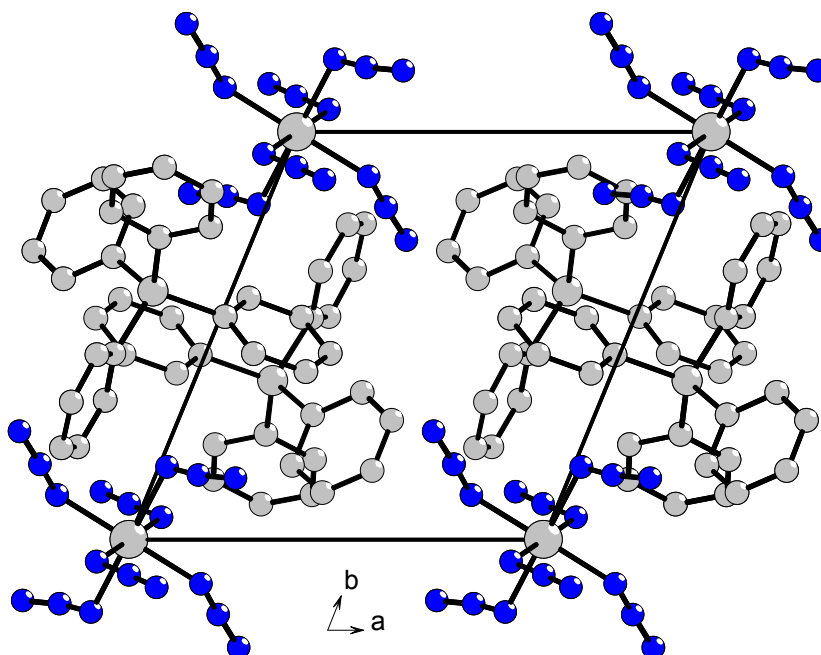
	Röntgenstrukturanalyse	HF	B3LYP
Symmetrie		S_6	S_6
<i>NIMAG</i>		0	0
<i>zpe</i> [kcal mol ⁻¹]		49.8	48.3
$-E_{\text{tot}}$ [a.u.]		1097.581975	1104.650506
<i>d</i> (Pt-N1)	2.063(4)	2.066	2.103
<i>d</i> (Pt-N4)	2.146(5)	2.066	2.103
<i>d</i> (Pt-N7)	2.058(5)	2.066	2.103
<i>d</i> (N1-N2)	1.208(7)	1.221	1.214
<i>d</i> (N2-N3)	1.149(7)	1.142	1.158
<i>d</i> (N4-N5)	1.032(7)	1.221	1.214
<i>d</i> (N5-N6)	1.216(9)	1.142	1.158
<i>d</i> (N7-N8)	1.158(7)	1.221	1.214
<i>d</i> (N8-N9)	1.167(8)	1.142	1.158
<(N1-N2-N3)	174.1(6)	175.0	173.9
<(N4-N5-N6)	174.1(6)	175.0	173.9
<(N7-N8-N9)	172.4(7)	175.0	173.9
<(Pt-N1-N2)	117.50(4)	121.2	118.4
<(Pt-N4-N5)	115.3(4)	121.2	118.4
<(Pt-N7-N8)	119.6(4)	121.2	118.4
<(N1-Pt-N4)	90.1(2)	90.9	90.6
<(N1-Pt-N7)	89.5(2)	89.1	89.4
<(N4-Pt-N7)	89.1(2)	89.1	89.4

Quantenchemische Berechnungen auf HF- und B3LYP-Niveau deuten auf eine lokale Minimumstruktur mit S_6 -Symmetrie. Die beiden unterschiedlichen N-N-Abstände der Azidgruppen werden für alle Azide realistisch wiedergegeben. Die Übereinstimmung der experimentell bestimmten und berechneten Strukturparameter ist abgesehen der

unrealistischen N-N-Abständen, außerordentlich gut. Ähnliche Probleme bezüglich der N-N-Astände wurden ebenso für den Platinazid-Komplex $[\text{Pt}(\text{Me})\text{N}_3(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ beobachtet. *Ab initio*-Berechnungen ergaben auch für diese Verbindung realistische N-N-Abstände.¹⁵⁹

$[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ ist isotyp mit den Azid-Komplexen $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ ⁴⁵ und $[\text{PPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$.⁴⁶ Die Kationen von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ befinden sich auf allgemeinen Lagen in der Mitte der Elementarzelle. Die Platinatome der Anionen besetzen die Ecken der Elementarzelle mit zentrosymmetrischer Lagesymmetrie (Abbildung 45). Die Struktur hat damit Ähnlichkeit mit dem CsCl-Typ, wobei das AsPh_4^+ -Kation der Lagen des Caesium-Ionen und die $\text{Pt}(\text{N}_3)_6^{2-}$ -Anionen der Lagen der Chlorid-Ionen im CsCl entsprechen. Betrachtet man die Kationen und Anionen von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ als Kugeln, so resultiert eine hexagonale dichteste Packung. In ihr sind die $\text{Pt}(\text{N}_3)_6^{2-}$ -Anionen durch die Kationen voneinander separiert, so dass sich keine Azid-Gruppen berühren. Kommt es zum Zerfall einer Azido-Metallat-Einheit, so kann die Zerfallsenergie von den Kationen aufgenommen und über Schwingungszustände abgeführt werden. Vermutlich ist das eine wesentliche Ursache für die Stabilität von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$.

Abb. 45 Darstellung der Elementarzelle von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$. Blick entlang der c-Achse. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



3.7.8 Zusammenfassung

Die Palladiumazid-Komplexe $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = 2\text{-Chloropyridin, 3-Chloropyridin, Chinolin}$) wurden erstmalig synthetisiert und eindeutig mittels IR-, Raman- und ^{14}N -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse dieser spektroskopischen Untersuchungen deuten eindeutig auf *trans*-stehende Azidliganden hin. Diese Ergebnisse konnten teilweise durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Ferner wurden ebenso die von Beck *et al.* synthetisierten Palladiumazid-Komplexe $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = PPh_3, AsPh_3$) strukturell charakterisiert. Ähnlich wie in $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = 2\text{-Chloropyridin, Chinolin}$) sind die Azidgruppen *trans* zueinander angeordnet.

Erstmals konnte ein gemischt valenter Chlorid/Azid-Komplex strukturell charakterisiert werden. Im Kristall von $[AsPh_4]_2[Pd_2(N_3)_4Cl_2]$ liegen die $Pd(N_3)_2Cl^-$ -Anionen als azidverbrückte Dimere vor die einen planaren Pd_2N_2 -Ring bilden.

Ferner wurden in vorliegender Arbeit die binären Palladiumazid- und Platinazid-Anionen $Pd(N_3)_4^{2-}$, $Pt(N_3)_4^{2-}$ und $Pt(N_3)_6^{2-}$ als deren PNP^+ bzw. $AsPh_4^+$ -Salze strukturell charakterisiert.

Auftretende Probleme bezüglich N-N-Abständen innerhalb der Azid-Einheiten wurden durch quantenmechanische Rechnungen auf HF- und B3LYP-Niveau gelöst. Die Tetraazid-Anionen weisen im Kristall annähernde C_{4h} -Symmetrie auf, und das Hexaazid-Anion annähernd S_6 -Symmetrie. Für die Tetraazid-Anionen resultiert dadurch eine molekulare Struktur, die dem eines "Windrades" sehr ähnlich ist.

4 Experimenteller Teil

4.1 Quantenchemische Berechnungen

4.1.1 Methoden

Alle quantenmechanische Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98 berechnet.¹⁶⁰ Die Berechnungen wurden auf HF-¹⁶¹ oder *DFT*-Niveau durchgeführt.

Die durch Dichtefunktionaltheorie (B3LYP) und HF-Methode berechneten Strukturparameter für Moleküle der Hauptgruppenelemente sind meist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Berechnungen auf DFT-Niveau wurden unter Benutzung der Hybridmethode B3LYP, welche ein Gemisch eines Hartree-Fock-Austausch und einer DFT-Austauschkorrelation darstellt, durchgeführt. Es wurden Becke's drei Parameterfunktionale verwendet, in denen die nicht-lokale Korrelation durch das LYP-Funktional (Lee-, Yang-, Parr-Korrelationsfunktional) beschrieben wird. Eine kurze Definition der B3LYP-Methode ist in Lit. 162 beschrieben.

Die Strukturen wurden innerhalb der gewählten Symmetrien voll optimiert.

4.1.2 Basissätze und Pseudopotentiale

Für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Chlor wurde ein Standard-6-31G(d,p)-Basissatz verwendet. Für Arsen, Antimon, Brom und Iod wurden quasi-relativistische Pseudopotentiale (As: ECP28MWB; Sb: ECP46MWB; I: ECP46MWB; Br: ECP28MWB)¹⁶³ und ein (5s5p1d)/[3s3p1d]-DZ+P-Valenzbasissatz verwendet.¹⁶⁴ Für Palladium und Platin wurden ebenso quasi-relativistische Pseudopotentiale (Pd: ECP28MWB; Pt: ECP60MWB)¹⁶⁵ und ein (8s7p6d)/[6s5p3d]-DZ+P-Valenzbasissatz verwendet.¹⁶⁴ Tabelle 39 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit berechneten Moleküle, und mit welcher Methode und welchem Basissatz sie berechnet wurden.

Tabelle 39 Methoden, Basissätze und benutzte Pseudopotentiale der quantenchemischen Berechnungen.

Molekül	Methode	Basissatz	Pseudopotential	Kapitel
As(N ₃) ₃	HF, B3LYP	6-31G(d)	As	3.1
Sb(N ₃) ₃	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb	3.1
As(N ₃) ₄ ⁺	HF, B3LYP	6-31G(d)	As	3.1
Sb(N ₃) ₄ ⁺	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb	3.1
As(N ₃) ₄ ⁻	HF, B3LYP	6-31G(d)	As	3.1
Sb(N ₃) ₄ ⁻	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb	3.1
[As(N ₃) ₄] ⁻ ₂	HF, B3LYP	6-31G(d)	As	3.1
[Sb(N ₃) ₄] ⁻ ₂	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb	3.1
As(N ₃) ₅	HF, B3LYP	6-31G(d)	As	3.1
Sb(N ₃) ₅	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb	3.1
As(N ₃) ₆ ⁻	HF, B3LYP	6-31G(d)	As	3.1
Sb(N ₃) ₆ ⁻	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb	3.1
SbCl(N ₃) ₂	B3LYP	6-31G(d)	Sb	3.2
As(N ₃) ₅ · NC ₅ H ₅	B3LYP	6-31G(d,p)	As	3.3
Sb(N ₃) ₅ · NC ₅ H ₅	B3LYP	6-31G(d,p)	Sb	3.3
As(N ₃) ₅ · NH ₃	B3LYP	6-31G(d,p)	As	3.3
Sb(N ₃) ₅ · NH ₃	B3LYP	6-31G(d,p)	Sb	3.3
As(N ₃) ₅ · N ₂ H ₄	B3LYP	6-31G(d,p)	As	3.3
Sb(N ₃) ₅ · N ₂ H ₄	B3LYP	6-31G(d,p)	Sb	3.3
As(N ₃) ₅ · NCNH ₂	B3LYP	6-31G(d,p)	As	3.3
Sb(N ₃) ₅ · NCNH ₂	B3LYP	6-31G(d,p)	Sb	3.3
NC ₅ H ₅	B3LYP	6-31G(d,p)		3.3, 3.4
NH ₃	B3LYP	6-31G(d,p)		3.3
N ₂ H ₄	B3LYP	6-31G(d,p)		3.3
NCNH ₂	B3LYP	6-31G(d,p)		3.3, 3.4
AsCl ₅ · NCCl	HF, B3LYP	6-31G(d)	As	3.4
SbCl ₅ · NCCl	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb	3.4
AsCl ₅ · NCBBr	HF, B3LYP	6-31G(d)	As, Br	3.4
SbCl ₅ · NCBBr	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb, Br	3.4
AsCl ₅ · NCI	HF, B3LYP	6-31G(d)	As, I	3.4
SbCl ₅ · NCI	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb, I	3.4
[AsCl ₅ · NC] ₂	HF, B3LYP	6-31G(d)	As	3.4
[SbCl ₅ · NC] ₂	HF, B3LYP	6-31G(d)	Sb	3.4
AsCl ₅ · NCNH ₂	HF, B3LYP	6-31G(d,p)	As	3.4
SbCl ₅ · NCNH ₂	HF, B3LYP	6-31G(d,p)	Sb	3.4
AsCl ₅ · NC ₅ H ₅	HF, B3LYP	6-31G(d,p)	As	3.4
SbCl ₅ · NC ₅ H ₅	HF, B3LYP	6-31G(d,p)	Sb	3.4
CICN	B3LYP	6-31G(d)		3.4
BrCN	B3LYP	6-31G(d)	Br	3.4
ICN	B3LYP	6-31G(d)	I	3.4

$(\text{CN})_2$	B3LYP	6-31G(d)		3.4
$\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$	B3LYP	6-31G(d)	As	3.5
$\text{Pd}(\text{N}_3)_4^{2-}$	HF, B3LYP	6-31G(d)	Pd	3.7
$\text{Pt}(\text{N}_3)_4^{2-}$	HF, B3LYP	6-31G(d)	Pt	3.7
$\text{Pt}(\text{N}_3)_6^{2-}$	HF, B3LYP	6-31G(d)	Pt	3.7

4.1.3 Frequenzanalyse und Thermodynamik

Die Schwingungsfrequenzen, IR-Intensitäten und Ramanaktivitäten wurden in der harmonischen Näherung berechnet. Alle in dieser Arbeit aufgeführten Schwingungsfrequenzen sind unskaliert.

Alle Dissoziationsenthalpien wurden um die Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. Thermische Korrekturen (Arbeits-, Rotations- und Translationsterm) wurden durchgeführt, um die entsprechenden thermodynamischen Größen (BDE^{298}) bei 298.15 K und 1 atm abzuschätzen.

4.1.4 NBO-Analysen

Die Natürliche Bindungorbital-Analyse (NBO) ist eine Populationsanalysemethode, um Hybridisierungen, kovalente und nichtkovalente Effekte zu untersuchen.^{101,102} Die NBO-Analyse transformiert sukzessive den *input*-Basissatz zu den verschiedenen lokalisierten Basissätzen (betreff Einzelheiten zur Lokalisierungsstrategie s. Lit. 166):

input-Basissatz \rightarrow NAOs \rightarrow NHOs \rightarrow NBOs \rightarrow NLMOs.

Die so erhaltenen Bindungorbitale (NBOs) entsprechen dem gebräuchlichen Lewis-Bild, in dem Bindungen und freie Elektronenpaare lokalisiert werden. Das NBO für eine lokalisierte σ -Bindung φ_{AB} zwischen den Atomen A und B wird direkt aus den Hybridorbitalen h_A und h_B geformt

$$\varphi_{AB} = c_A h_A + c_B h_B$$

die wiederum aus einem Satz effektiver Valenzschalen-Atomorbitale (NAOs) hervorgegangen sind.

Die zueinander orthogonalen, lokalisierten Orbitale werden maximal besetzt, wobei die energetisch günstigste Lewis-Formel bei maximaler Besetzung der NBOs gesucht wird ($E(\text{Lewis})$). Die Gesamtenergie

$$E = E(\text{Lewis}) + E(\text{Non-Lewis})$$

weicht allgemein nur geringfügig von $E(\text{Lewis})$ ab; in der Regel gilt $E(\text{Non-Lewis}) < 1\% E(\text{Lewis})$.

Demnach sind die gefüllten φ_{AB} -NBOs sehr gut geeignet, die kovalenten Effekte einer Molekel in Einklang mit der "natürlichen Lewis-Struktur" zu beschreiben. Zudem führt die Erzeugung von Bindungsorbitalen jedoch auch zu unbesetzten Zuständen, mit denen die nichtkovalenten Effekte (z.B. Hyperkonjugationen) beschrieben werden können. Der in diesem Zusammenhang wichtigste Zustand ist das antibindende Orbital φ_{AB}^* :

$$\varphi_{\text{AB}}^* = c_{\text{A}}h_{\text{A}} - c_{\text{B}}h_{\text{B}}$$

Die antibindenden Orbitale dürfen nicht mit den virtuellen MOs einer SCF-Rechnung verwechselt werden, da letztere absolut unbesetzt sind, während erstere geringfügig besetzt sein können und ihre Besetzung zu einer definierten Energiesenkung führt.

Die teilweise Besetzung der antibindenden Zustände (φ_{AB}^*) führt zu Abweichungen vom idealisierten Lewis-Bild und somit zu geringen nichtkovalenten Korrekturen im Modell der lokalisierten kovalenten Bindungen (entspricht $E(\text{Non-Lewis})$). Da, wie oben angeführt, der $E(\text{Non-Lewis})$ -Beitrag zur Gesamtenergie sehr gering ist, kann die Korrektur durch eine einfache Störungsrechnung 2. Ordnung beschrieben werden.

Details zu den durchgeführten NBO-Analysen sind in Tabelle 40 zusammengefaßt.

Tabelle 40 Details zu de NBO-Analysen.

Molekül	Methode	Strukturoptimierung	Pseudopotential	Kapitel
$C_5H_5N \cdot AsCl(N_3)_2$	B3LYP / 6-31G(d,p)	Kristallstruktur (<i>single-point</i>)	As	3.2
$2 C_5H_5N \cdot SbCl_2N_3$	B3LYP / 6-31G(d,p)	Kristallstruktur (<i>single-point</i>)	Sb	3.2
$SbCl_5 \cdot NCCl$	B3LYP / 6-31G(d)	Kristallstruktur (<i>single-point</i>)	Sb	3.4
$[SbCl_5 \cdot NC]_2$	B3LYP / 6-31G(d)	Kristallstruktur (<i>single-point</i>)	Sb	3.4
$As_4O_2Cl_{10}^{2-}$	B3LYP / 6-31G(d)	Kristallstruktur (<i>single-point</i>)	As	3.5

4.2 Arbeitstechnik

Die präparativen Arbeiten wurden aufgrund der teilweisen hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Hochvakuum ausgeheizt. Das Ein- und Umfüllen der Verbindungen erfolgte unter Zuhilfenahme der Schlenk-Technik oder in einer *Dry-Box* unter Inertgasatmosphäre.

Um beim Arbeiten mit explosiven Stoffen, wie z.B. Aziden, den größtmöglichen Schutz zu gewährleisten, wurde mit Vollgesichtsschutzschutz, geeignetem Hörschutz, einem Ledermantel und Lederhandschuhen gearbeitet.

Für den Experimente, in welchen z.B. mit SO_2 als Lösungsmittel, MF_5 (M = As, Sb), $CICN$ oder $(CN)_2$ gearbeitet wurde, wurde als Reaktionsgefäße Ein- bzw. Zweikugelkolben oder 5-mm NMR-Rohre mit PTFE-Ventil verwendet. Diese halten einem Druck von mindestens 7 bar stand. Die Aufnahmekapazität pro Kugel beträgt 15 – 20 mL. Zur Abtrennung von Feststoffen ist der Zweikugelkolben mit einer inkorporierten Fritte ausgestattet, wobei beide Kugeln mit je einem PTFE-Ventil zugänglich und absperbar sind. Das SO_2 wird unter Zuhilfenahme einer Vakuum-Druck-Metallanlage aus Edelstahl einkondensiert.¹²⁴ Die Verbindung zwischen Reaktionsgefäß und Anlage wird durch Swagelok®-Schraubverbindungen mit Teflon®-Dichtungen hergestellt. Dadurch kann ohne Schliffett gearbeitet werden.

4.3 Ausgangsverbindungen

Tabelle 41 Ausgangsverbindungen.

Substanz	Herkunft	Reinigung bzw. Trocknung
akt. NaN ₃	Lit. 26	
AsCl ₃	Lit. 167	Destillation
[AsCl ₄][AsF ₆]	Lit. 52	
AsF ₅	Matheson	Kondensation
As(N ₃) ₅ · Pyridin	Lit. 35	
As ₂ O ₃	Aldrich	
BrCN	Aldrich	
Chinolin	Aldrich	Destillation
2-Chloropyridin	Aldrich	
3-Chloropyridin	Aldrich	
(CH ₃) ₃ SiN ₃	Aldrich	
ClCN	ICI	Kondensation
Cl ₂	Messer-Griesheim	Kondensation
(CN) ₂	Lit. 167	P ₄ O ₁₀ , Kondensation
HN ₃ (1.0 M in CH ₂ Cl ₂)	Lit. 168	
ICN	Aldrich	
NaN ₃	Fluka	
[NEt ₄][SbCl ₆]	Lit. 48	
NH ₃	Messer-Griesheim	Na
N ₂ H ₄	Merck	NaOH, BaO, Na
NH ₄ Cl	Fluka	
NH ₂ CN	Aldrich	P ₄ O ₁₀
[NMe ₄][AsCl ₄]	Lit. 169	
NMe ₄ Cl	Aldrich	
NMe ₄ N ₃	Lit. 170	
Pd(NO ₃) ₂	Aldrich	
[PPh ₄][AsCl ₆]	Lit. 90	
[PPh ₄][SbCl ₄]	Lit. 41c	
[PPh ₄][SbCl ₆]		
Pyridin	Aldrich	Destillation
SbCl ₃	Fluka	Sublimation
SbCl ₅	Aldrich	Destillation
[SbCl ₄][Sb ₂ F ₁₁]	Lit. 171	
SbF ₅	Aldrich	Kondensation

Die in dieser Arbeit verwendeten Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Handel bezogen oder nach Literaturvorschriften hergestellt (Tabelle 41). In Tabelle 42 sind die verwendeten Lösungsmittel, die nach Literaturvorschrift¹⁷² gereinigt und getrocknet wurden, aufgeführt.

Tabelle 42 Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Herkunft	Reinigung	Trocknung
Aceton	Chemikalienausgabe LMU-München		
CD₂Cl₂	Cambridge Isotope Laboratories		
CDCl₃	Cambridge Isotope Laboratories		
CH₂Cl₂	Merck	Destillation	CaH ₂
CHCl₃	Merck	Destillation	P ₄ O ₁₀
CH₃CN	Merck		P ₄ O ₁₀
d₆-DMSO	Cambridge Isotope Laboratories		
H₂O	LMU-München		
Pentan	Merck	Destillation	Na
SO₂	Messer Griesheim	Kondensation	CaH ₂

4.4 Analysenmethoden

4.4.1 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden an einem VARIO-EL der Firma ELEMENTAR im CHNS-Modus durchgeführt. Die Chlor- Brom- und Iodbestimmungen erfolgte nach Schöniger mit der O₂-Kolben-Methode.

4.4.2 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren an einem BÜCHI B540 Schmelzpunktgerät bestimmt.

4.4.3 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem NICOLET 520 FT-IR-Spektrometer, PERKIN-ELMER 983 G IR-Spektrometer und an einem PERKIN ELMER *Spectrum One* FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden entweder auf KBr-Platten oder als Nujolverreibung zwischen CsI-Platten vermessen. In Tabelle 43 sind die benutzten Abkürzungen für die Bandenintensitäten und in Tabelle 44 die Schwingungsarten aufgeführt.

Tabelle 43 Bandenintensitäten und -formen.

Abkürzung	Bezeichnung	Intensität / Gestalt
vw	very weak	sehr schwach
w	weak	schwach
m	medium	mittel
s	strong	stark
vs	very strong	sehr stark
sh	shoulder	Schulter
br	broad	breit

4.4.4 Ramanspektroskopie

Zur Aufnahme von Ramanspektren stand ein Gerät Spektrum 2000R NIR FT-Raman der Firma PERKIN ELMER ausgestattet mit einem Nd:YAG-Laser mit einer maximalen Leistung von 750 mW zur Verfügung. Die Anregungswellenlänge lag bei 1064 nm. Entsprechend der Stabilität der Proben konnte die Laserleistung variabel eingestellt werden. Die Proben wurden in abgeschmolzenen Glaskapillaren (Durchmesser: 4 mm) vermessen. Zur Aufnahme hochexplosiver Substanzen wurde zum Schutz der optischen Einrichtungen ein Laserlicht-durchlässiger Schutzschild verwendet.

In den Ramandatenlisten sind die relativen Intensitäten in Klammern gesetzt angegeben, wobei dem intensivsten *Peak* der Wert 10 zugeordnet wurde. Die Daten sind als Wellenzahlen in cm^{-1} angegeben. In Tabelle 44 sind die Schwingungsarten aufgeführt.

Tabelle 44 Schwingungsarten.

Abkürzung	Schwingungsart	Abkürzung für Deformations- schwingungen	Schwingungsart
v	Valenzschwingung	wag.	Kippschwingung ("wagging")
δ	Deformationsschwingung	i.p.	<i>in-plane</i> -Schwingung
as	antisymmetrisch	o.p.	<i>out-of-plane</i> -Schwingung
s	symmetrisch		

4.4.5 Kernresonanzspektroskopie

In der Kernresonanzspektroskopie entsprechen positive δ -Werte einer Hochfrequenz- bzw. Tieffeldverschiebung und negative δ -Werte entsprechend umgekehrt.

^1H - ^{13}C -, ^{19}F -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden entweder an einem EX400 Gerät der Firma JEOL oder an einem EX400 *Delta eclipsed* Gerät der Firma JEOL mit einer Anregungsfrequenz von 400 (^1H), 100.6 (^{13}C), 376.1 MHz (^{19}F), 28.9 MHz (^{14}N), 161.8 (^{31}P), 96.1 (^{121}Sb) bzw. 69.0 MHz (^{75}As) gemessen. Als externer Standard diente Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C), Freon-11 (^{19}F), Nitromethan (^{14}N), 85 %ige Phosphorsäure (^{31}P), KAsF_6 (^{75}As) bzw. $\text{NEt}_4\text{SbCl}_6$ (^{121}Sb).

4.4.6 Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen

Die Daten der Verbindungen $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$, $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN}$, SbCl_5 , $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$, $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$, $\text{SbCl}_2(\text{N}_3) \cdot 2 \text{ Pyridin}$, $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ wurden auf einem SIEMENS P4 Diffraktometer mit einem SMART Area-Detektor unter Benutzung von monochromatischer Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Die Röntgendaten von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$, $\text{Pd}(2\text{-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$, $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$, $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_{2.81}(\text{N}_3)_{3.19}]$, $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$, $[\text{NEt}_4][\text{SbCl}_6]$ und $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4] \cdot \text{CHCl}_3$ wurden auf einem STOE IPDS Diffraktometer, die Daten von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$ auf einem Nonius Kappa CCD Diffraktometer, die Röntgendaten von $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2(\text{N}_3)_2$ auf einem Nonius Kappa CAD4 Diffraktometer und die der Verbindung $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$ auf einem SIEMENS P4 Diffraktometer unter Benutzung von monochromatischer Mo- K_α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt.

Absorptionskorrekturen wurden entweder numerisch oder mit Hilfe des Programms "SADABS"¹⁷³ durchgeführt. Die Strukturen wurden entweder durch direkte Methoden oder nach der "*heavy atom method*" gelöst. Strukturlösung und -verfeinerung wurde unter der Benutzung der Programmsysteme SIR97,¹⁷⁴ SHELXS97¹⁷⁵ und SHELXL97¹⁷⁶ durchgeführt. Wasserstoffatome wurden entweder frei verfeinert oder in idealisierte Lagen nach einem "*riding model*" berechnet.

Detaillierte kristallographische Daten aller Röntgenstrukturanalysen sind im Anhang (Kap. 6.1 - 6.12) zusammengefaßt.

4.5 Reaktionen und Darstellungen

4.5.1 Darstellung der binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen

4.5.1.1 Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_3$

$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (1.06 mL, 8.0 mmol) wurde unter ständigem Rühren zu einer Lösung von AsCl_3 (0.17 mL, 2.0 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 bei 25°C langsam zugespritzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 15 Stunden gerührt. Das Lösemittel und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurden im dynamischen Vakuum entfernt. Es blieb eine leicht gelbe Flüssigkeit in 93% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2088$ (vs, ν_{asN_3}), 1243 (s, ν_{sN_3}), 662 (s, δN_3), 565 (m, δN_3), 450 (m, ν_{AsN}). – Raman (500 scans, 100 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 2115$ (2.5, ν_{asN_3}), 1238 (1.5, ν_{sN_3}), 1220 (1.5, ν_{sN_3}), 667 (3, δN_3), 472 (10, ν_{AsN}), 263 (3.5, δAsN), 220 (1.5), 164 (5). – ^{14}N -NMR (CH_2Cl_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -136$ (s, N_β), -171 (s, N_γ), -324 (s, N_α). – AsN_9 (201.0): ber.: N 62.7%; gef.: N 61.2%.

4.5.1.2 Darstellung von $[\text{As}(\text{N}_3)_4][\text{AsF}_6]$

Auf einer Seite eines Zweikugelkolbens wurde $[\text{AsCl}_4][\text{AsF}_6]$ (0.406 g, 1.0 mmol) in 10 mL SO_2 suspendiert. Auf der andere Seite des Zweikugelkolbens wurde $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.79 mL, 6.0 mmol) in 10 mL SO_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für 12 Stunden gerührt. SO_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurden im dynamischen Vakuum entfernt. Es blieb ein leicht gelbes Pulver in 92% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2129$ (s, ν_{asN_3}), 1245 (m, ν_{sN_3}), 702 (vs, $\nu_3\text{AsF}_6$), 688 (w, δN_3), 662 (m, δN_3), 391 (vs, $\nu_4\text{AsF}_6$). – Raman (160 scans, 200 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 2134$ (2, ν_{asN_3}), 1242 (1, ν_{sN_3}), 698 (1, δN_3), 681 (1, $\nu_1\text{AsF}_6$), 433 (10, ν_{AsN}), 416 (4, ν_{AsN}), 369 (2, $\nu_5\text{AsF}_6$), 291 (1, δAsN), 277 (0.5). – ^{14}N -NMR (SO_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -137$ (s, N_β), -173 (s, N_γ), -279 (s, N_α). – ^{19}F -NMR (SO_2 , 376 MHz, 25 °C): $\delta = -65.1$ (quart., $J = 808$ Hz). – ^{75}As -NMR (SO_2 , 69 MHz, 25 °C): $\delta = 0$ (sept., $J = 849$ Hz).

4.5.1.3 Darstellung von $[\text{NMe}_4][\text{As}(\text{N}_3)_4]$

Zu einer Lösung von $[\text{NMe}_4][\text{AsCl}_4]$ (0.086 g, 0.3 mmol) in 40 mL CH_3CN wurde unter ständigem Rühren $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.40 mL, 3.0 mmol) bei Raumtemperatur langsam zugegeben. Nach 10 Stunden wurde das Lösemittel sowie resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ im dynamischen Vakuum entfernt. Es blieb ein farbloser Feststoff quantitativer Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2922$ (s), 2130 (s, ν_{asN_3}), 1642 (m), 1483 (s), 1416 (w), 1262 (m, ν_{sN_3}), 1103 (m), 951 (s), 805 (s), 676 (w, δN_3), 664 (m, δN_3), 597 (w, δN_3), 481 (m), 428 (vw, ν_{AsN}). – Raman (500 scans, 150 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3024$ (4), 2976 (3), 2121 (4, ν_{asN_3}), 2082 (2, ν_{asN_3}), 1454 (2.5), 1411 (0.5), 1258 (1.5, ν_{sN_3}), 1243 (0.5, ν_{sN_3}), 951 (1), 757 (2), 663 (1, δN_3), 447 (10, ν_{AsN}), 410 (2, ν_{AsN}), 271 (4, δAsN), 249 (2.5), 147 (3). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C): $\delta = 3.30$ (s, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 25°C): $\delta = 55.3$ (s, CH_3). – $^{14}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , 29 MHz, 25°C): $\delta = -135$ (s, N_β), -181 (s, N_γ), -326 (s, N_α), -338 (s, NMe_4). – $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AsN}_{13}$ (317.1): ber.: C 15.2, H 3.8, N 57.4; gef.: C 15.5, H 4.1, N 56.8.

4.5.1.4 Darstellung von $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$

Zu einer Lösung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{Pyridin}$ (0.364 g, 1.0 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 wurde unter Rühren 1.0 mL einer 1 molaren HN_3 -Lösung in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 16 Stunden Rühren wurde das Lösemittel im dynamischen Vakuum entfernt. Es blieb ein leicht gelblicher Feststoff. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -30°C wurden blassgelbe Kristalle in 77% Ausbeute erhalten. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3112$ (w), 2086 (s, ν_{asN_3}), 1588 (s), 1463 (m), 1277 (s, ν_{sN_3}), 1180 (m), 666 (m, δN_3), 418 (s, ν_{AsN}). – Raman (302 scans, 150 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3112$ (0.5), 2112 (2.5, ν_{asN_3}), 2081 (1, ν_{asN_3}), 1606 (0.5), 1273 (0.5, ν_{sN_3}), 1248 (0.5, ν_{sN_3}), 1198 (0.5), 1011 (1), 670 (1, δN_3), 415 (10, ν_{AsN}), 288 (0.5, δAsN), 264 (1.5), 169 (1.5), 113 (2). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 25°C): $\delta = 8.06$ (d, 2-H), 8.57 (m, 3-H), 8.80 (m, 1-H), 13.62 (s, N-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 25°C): $\delta = 126.3$ (s, 2-C), 129.1 (m, 3-C), 142.6 (d, 1-C). – $^{14}\text{N-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 29 MHz, 25°C): $\delta = -142$ (s, N_β), -163 (s, N_γ), -167 (s, Py-H), -253 (s, N_α). – $^{75}\text{As-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 69 MHz, 25°C): $\delta = 12$ (s).

4.5.1.5 Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$

$[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ wurde bei 25°C unter Stickstoffatmosphäre durch Zugabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.53 mL, 4.0 mmol) zu einer Lösung von $[\text{PPh}_4][\text{AsCl}_6]$ (0.314 g, 0.5 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 unter ständigem Rühren dargestellt. Nach 5 Stunden wurden gebildetes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und das Lösemittel im dynamischen Vakuum abgezogen. Farblose Kristalle in 71% Ausbeute wurden durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -25°C erhalten. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2085$ (vs, ν_{asN_3}), 1585 (w), 1481 (m), 1434 (s), 1270 (s, ν_{sN_3}), 1108 (s), 96 (w), 888 (m), 783 (s), 688 (s, δN_3), 526 (s), 416 (s, ν_{AsN}), 305 (s). – Raman (525 scans, 200 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3068$ (6.5), 2110 (3.5, ν_{asN_3}), 2084 (1.5, ν_{asN_3}), 1587 (4.5), 1279 (3.5, ν_{sN_3}), 1187 (0.5), 1163 (0.5), 1099 (1.5), 1027 (2.5), 1001 (6.5), 681 (1.5, δN_3), 669 (1.5, δN_3), 416 (10, ν_{AsN}), 267 (1.5, δ_{AsN}), 252 (1.5), 116 (8). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C): $\delta = 6.83$ (m, 2-H), 7.33 (m, 3-H), 7.52 (m, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 25°C): $\delta = 117.5$ (d, 1-C), 130.8 (d, 2-C), 134.4 (d, 3-C), 135.9 (d, 4-C). – $^{14}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , 29 MHz, 25°C): $\delta = -141$ (s, N_β), -165 (s, N_γ), -256 (s, N_α). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 109 MHz, 25°C): $\delta = 23.9$ (s). $^{75}\text{As-NMR}$ (CDCl_3 , 46 MHz, 25°C): $\delta = 4$ (s). – $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AsN}_{18}\text{P}$ (666.4): ber.: C 43.3, H 3.0, N 37.8; gef.: C 42.9, H 2.9, N 37.4.

4.5.1.6 Versuchte Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5$

In einem 5mm NMR-Röhrchen mit angeschlossenem Poly-(tetrafluorethylen)-Ventil wurde auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.40 mL, 3.0 mmol) in 2.0 mL SO_2 AsF_5 (0.085 g, 0.50 mmol) bei -196°C aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete. Versuche $\text{As}(\text{N}_3)_5$ von überschüssigem $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$, resultierendem $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und dem Lösemittel bei -78°C zu trennen, führten zu heftigen Explosionen.

4.5.1.7 Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$

$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.53 mL, 4.0 mmol) wurde bei 25°C unter ständigem Rühren zu einer Lösung von SbCl_3 (0.228 g, 1.0 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 langsam zugespritzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Lösemittel und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurden im dynamischen Vakuum entfernt. Es blieb ein farbloser Feststoff in 97% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2157$ (m, ν_{asN_3}), 2100 (vs, ν_{asN_3}), 1255 (s, ν_{sN_3}),

1210 (m, $\nu_s\text{N}_3$), 680 (s, δN_3), 560 (w, δN_3), 424 (m, νSbN), 401 (m, νSbN). – Raman (165 scans, 100 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 2113$ (4, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1263 (2, $\nu_s\text{N}_3$), 667 (2, δN_3), 377 (5, νSbN), 322 (10), 297 (3), 252 (4, δSbN), 152 (4), 101 (3). – ^{14}N -NMR (CH_2Cl_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -139$ (s, N_β), -173 (s, N_γ), -271 (s, N_α).

4.5.1.8 Darstellung von $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$

Auf einer Seite eines Zweikugelkolbens wurde $[\text{SbCl}_4][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ (0.716 g, 1.0 mmol) in 15 mL SO_2 gelöst. Auf der andere Seite des Zweikugelkolbens wurde aktiviertes NaN_3 (0.288 g, 4.5 mmol) in 10 mL SO_2 suspendiert. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für 24 Stunden gerührt. Nach Filtration wurde SO_2 im dynamischen Vakuum entfernt. Es blieb ein farbloses Pulver in 76% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2113$ (ν_s , $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1628 (m), 1260 (s, $\nu_s\text{N}_3$), 628 (s, δN_3), 577 (s, $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), 435 (m, νSbN). – Raman (400 scans, 150 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 2129$ (2, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1286 (1.5, $\nu_s\text{N}_3$), 672 (3.5, δN_3), 613 (0.5, $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), 555 (0.5, $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), 421 (10, νSbN), 358 (3), 237 (4.5, δSbN), 140 (3). – ^{14}N -NMR (SO_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -142$ (s, N_β), -173 (s, N_γ), -274 (s, N_α). – ^{19}F -NMR (SO_2 , 376 MHz, 25 °C): $\delta = -90.5$ (m), -98.4 (m), -128.7 (m).

4.5.1.9 Darstellung von $[\text{PPh}_4][\text{Sb}(\text{N}_3)_4]$

Zu einer Lösung von $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4]$ (0.603 g, 1.0 mmol) in 50 mL CH_3CN wurde unter ständigem Rühren $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.79 mL, 6.0 mmol) bei Raumtemperatur langsam zugegeben. Nach 24 Stunden wurde das Lösemittel sowie resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ im dynamischen Vakuum entfernt. Es blieb ein farbloses Pulver 83% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960$ (w), 2919 (m), 2131 (w, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 2079 (m, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1448 (m), 1260 (s, $\nu_s\text{N}_3$), 1091 (m), 1021 (w), 871 (m), 798 (s), 698 (m, δN_3), 669 (w, δN_3), 526 (m). – Raman (195 scans, 200 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 3062$ (9), 2963 (3), 2084 (2, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1587 (8), 1273 (0.5, $\nu_s\text{N}_3$), 1189 (1.5), 1100 (3), 1028 (4.5), 1001 (10), 681 (3, δN_3), 646 (1, δN_3), 617 (2, δN_3), 402 (3, νSbN), 365 (2, νSbN), 333 (2), 233 (3.5, δSbN), 201 (1.5), 101 (6). – ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz, 25 °C): $\delta = 7.57$ (m, 2-H), 7.63 (m, 3-H), 7.75 (m, 1-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, 25 °C): $\delta = 117.7$ (d, 1-C), 130.7 (d, 2-C), 134.3 (d, 3-C), 135.7 (d, 4-C). – ^{14}N -NMR (CDCl_3 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -136$ (s, N_β), -171 (s, N_γ), -324 (s, N_α). ^{31}P -NMR (CDCl_3 , 109 MHz,

25 °C): $\delta = 23.8$ (s). – $C_{24}H_{20}PSbN_{12}$ (629.2): ber.: C 45.8, H 3.2, N 26.7; gef.: C 45.3, H 3.5, N 25.7.

4.5.1.10 Darstellung von $[NEt_4][Sb(N_3)_6]$

Zu einer Lösung von $[NEt_4][SbCl_6]$ (0.232 g, 0.5 mmol) in 30 mL CH_3CN wurde unter Stickstoffatmosphäre $(CH_3)_3SiN_3$ (0.79 mL, 6.0 mmol) bei 25°C zugegeben wobei sich die Lösung sofort gelb verfärbte. Nach weiteren 24 Stunden Rühren wurden gebildetes $(CH_3)_3SiCl$ und das Lösemittel im dynamischen Vakuum entfernt. Es blieb ein gelbes Pulver in 86% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3007$ (vw), 2993 (w), 2086 (vs, $\nu_{as}N_3$), 1484 (s), 1453 (w), 1394 (m), 1256 (s, ν_sN_3), 1172 (m), 1000 (s), 784 (s), 666 (w, δN_3), 576 (vw, δN_3), 405 (w, ν_{SbN}). – Raman (465 scans, 100 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 2993$ (4), 2953 (3), 2083 (2.5, $\nu_{as}N_3$), 1460 (3), 1298 (1.5, ν_sN_3), 1118 (1.5), 1067 (0.5), 1001 (1), 900 (0.5), 668 (2.5, δN_3), 412 (10, ν_{SbN}), 394 (7, ν_{SbN}), 301 (3), 226 (3, δ_{SbN}), 171 (3.5), 147 (4), 120 (2). – 1H -NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz, 25 °C): $\delta = 1.16$ (tt, $-CH_2-\underline{CH}_3$), 3.15 (q, $-\underline{CH}_2-CH_3$). – ^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 101 MHz, 25 °C): $\delta = 7.0$ (s, $-CH_2-\underline{CH}_3$), 51.4 (t, $-\underline{CH}_2-CH_3$). – ^{14}N -NMR (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25 °C): $\delta = -141$ (s, N_β), -154 (s, N_γ), -163 (s, N_γ), -173 (s, N_γ), -244 (s, N_α), -318 (s, NEt_4). ^{121}Sb -NMR (d_6 -DMSO, 96 MHz, 25 °C): $\delta = -3$ (s). – $C_8H_{20}SbN_{19}$ (504.1): ber.: C 19.1, H 4.0, N 52.8; gef.: C 18.3, H 3.6, N 51.2.

4.5.1.11 Versuchte Darstellung von $Sb(N_3)_5$

(a) In einem 5mm NMR-Röhrchen mit angeschlossenem Poly-(tetrafluorethylen)-Ventil wurde auf eine gefrorene Lösung von $(CH_3)_3SiN_3$ (0.40 mL, 3.0 mmol) in 2 mL SO_2 SbF_5 (0.108 g, 0.50 mmol) bei $-196^\circ C$ aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich eine dunkelgelbe Lösung bildete. Versuche $Sb(N_3)_5$ von überschüssigem $(CH_3)_3SiN_3$, resultierendem $(CH_3)_3SiF$ und dem Lösemittel zu isolieren, führten zur spontanen Zersetzung.

(b) Zu einer Lösung von $SbCl_5$ (0.13 mL, 1.0 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 wurde unter ständigem Rühren $(CH_3)_3SiN_3$ (0.79 mL, 6.0 mmol) bei $-40^\circ C$ zugespritzt. Nach weiteren 5 Stunden Rühren wurde der Überschuss $(CH_3)_3SiN_3$ und gebildetes $(CH_3)_3SiCl$ im dynamischen Vakuum entfernt. Versuche das Produkt zu trocknen führten zu Explosionen.

4.5.2 Darstellung gemischter Chlorid/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon

4.5.2.1 Darstellung von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$

Eine Lösung von SbCl_3 (0.456 g, 2.00 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 wurde mit zwei Äquivalenten NaN_3 (0.260 g, 4.0 mmol) bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die Suspension wurde für 48 Stunden gerührt. Nach Filtration wurde das Lösemittel im dynamischen Vakuum entfernt. Es blieb ein farbloses Pulver. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -30°C in 73% Ausbeute erhalten. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2113$ (vs, ν_{asN_3}), 1260 (s, ν_{sN_3}), 680 (s, δN_3), 577 (s, δN_3), 435 (m, ν_{sSbN}). – Raman (300 scans, 100 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 2129$ (2.5, ν_{asN_3}), 1286 (2, ν_{sN_3}), 672 (3.5, δN_3), 555 (1.5, δN_3), 421 (10, ν_{asSbN}), 347 (6.5, ν_{SbCl}), 237 (5, δSbN). – ^{14}N -NMR (CH_2Cl_2 , 29 MHz, 25°C): $\delta = -142$ (s, N_β), -175 (s, N_γ), -274 (s, N_α).

4.5.2.2 Darstellung von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.53 mL, 4.0 mmol) wurde unter ständigem Rühren zu einer Lösung von AsCl_3 (0.17 mL, 2.0 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 bei 25°C langsam zugespritzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Zu dieser Reaktionsmischung wurde Pyridin (0.32 mL, 4.00 mmol) zugegeben und für weitere zwei Stunden gerührt. Das Lösemittel und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurden im dynamischen Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -25°C blieben farblose Kristalle in 71% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3066$ (m), 2113 (vs, ν_{asN_3}), 1635 (w), 1600 (s), 1537 (s), 1486 (s), 1447 (vs), 1339 (m), 1257 (vs, ν_{sN_3}), 1158 (m), 1065 (s), 1036 (s), 1008 (s), 946 (m), 755 (s), 670 (sh, δN_3), 637 (s, δN_3), 567 (m, δN_3), 431 (m, ν_{AsN}). – Raman (66 scans, 150 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3073$ (3), 2118 (2.5, ν_{asN_3}), 2085 (1.5, ν_{asN_3}), 1606 (1), 1575 (1), 1268 (1, ν_{sN_3}), 1258 (0.5, ν_{sN_3}), 1038 (3), 1013 (4), 670 (1.5, δN_3), 647 (1, δN_3), 452 (10, ν_{AsN}), 433 (1, ν_{AsN}), 287 (2, ν_{AsCl}), 265 (2.5, δAsN), 216 (2, $\nu_{\text{AsN}_{\text{Py}}}$), 180 (3), 139 (1.5, $\delta\text{AsN}_{\text{Py}}$). – ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 25°C): $\delta = 6.33$ (m, 2-H), 7.12 (m, 3-H), 8.22 (d, 1-H). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 25°C): $\delta = 124.0$ (s, 2-C), 127.7 (m, 3-C), 141.1 (d, 1-C). – ^{14}N -NMR (CH_2Cl_2 , 29 MHz, 25°C): $\delta = -139$ (s, N_β), -164 (s, N_{Py}), -181 (s, N_γ), -269 (s, N_α).

4.5.2.3 Darstellung von $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$

$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.26 mL, 2.0 mmol) wurde unter ständigem Rühren zu einer Lösung von SbCl_3 (0.456 g, 2.0 mmol) in 25 mL CH_2Cl_2 bei 25°C langsam zugespritzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Zu dieser Reaktionsmischung wurde Pyridin (0.32 mL, 4.00 mmol) zugegeben und für weitere zwei Stunden gerührt. Das Lösemittel und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurden im dynamischen Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -25°C blieben farblose Kristalle in 66% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063$ (m), 2136 (m, ν_{asN_3}), 2079 (vs, ν_{asN_3}), 1634 (s), 1608 (s), 1538 (s), 1485 (s), 1389 (w), 1331 (m), 1251 (s, ν_{sN_3}), 1179 (s, 1054 (s), 1004 (s), 936 (m), 750 (s), 648 (w, δN_3), 594 (s, δN_3), 509 (m). – Raman (196 scans, 150 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 3075$ (3.5), 2091 (0.5, ν_{asN_3}), 1602 (2), 1572 (1.5), 1210 (2, ν_{sN_3}), 1035 (5), 1014 (5), 650 (1.5, δN_3), 386 (2, ν_{SbN}), 326 (10, ν_{SbCl}), 285 (9, ν_{SbCl}), 241 (4, δSbN), 166 (1.5, $\nu_{\text{SbN}_{\text{Py}}}$), 108 (3, $\delta\text{SbN}_{\text{Py}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 25 °C): $\delta = 6.52$ (m, 2-H), 7.42 (m, 3-H), 8.32 (d, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 25 °C): $\delta = 124.9$ (s, 2-C), 126.7 (m, 3-C), 143.2 (d, 1-C). – $^{14}\text{N-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -143$ (s, N_β), -157 (s, N_{Py}), -172 (s, N_γ), -275 (s, N_α).

4.5.3 Darstellung von Lewis-Säure-Base-Addukten von $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$

4.5.3.1 Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL SO_2 AsF_5 (0.170 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde Pyridin (0.08 mL, 1.00 mmol) in 10 mL SO_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. SO_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein gelber Feststoff in 94% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3110$ (m), 2081 (vs, ν_{asN_3}), 1636 (m), 1609 (m), 1538 (m), 1488 (m), 1256 (s, ν_{sN_3}), 1165 (w), 1058 (w), 750 (s), 680 (s, δN_3), 608 (vw, δN_3), 574 (w, δN_3), 482 (vw). – Raman (310 scans, 100 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 3097$ (2.5), 2115 (2.5, ν_{asN_3}), 2096 (1, ν_{asN_3}), 1610 (1), 1261 (2, ν_{sN_3}), 1211 (1), 1018 (4), 684 (0.5, δN_3), 669 (1, δN_3), 420 (10, ν_{asAsN}), 274 (3, δAsN), 216 (1.5), 121 (5). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 25 °C): $\delta = 6.58$ (m, 2-H), 7.02 (m, 3-H),

8.30 (d, 1-H). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 25 °C): $\delta = 125.0$ (s, 2-C), 127.4 (m, 3-C), 142.8 (d, 1-C). – ^{14}N -NMR (CD_2Cl_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -142$ (s, N_β), -151 (s, N_{Py}), -161 (s, N_γ), -263 (s, N_α). – ^{75}As -NMR (CD_2Cl_2 , 69 MHz, 25 °C): $\delta = 20$ (s).

4.5.3.2 Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL SO_2 SbF_5 (0.217 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde Pyridin (0.08 mL, 1.00 mmol) in 10 mL SO_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. SO_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein gelber Feststoff in 92% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3099$ (m), 2088 (vs, ν_{asN_3}), 1629 (m), 1603 (w), 1550 (m), 1479 (w), 1255 (s, ν_{sN_3}), 1161 (m), 1040 (s), 683 (m, δN_3), 608, 577 (vw, δN_3), 405 (w, ν_{asSbN}). – Raman (200 scans, 150 mW, 180° , 20 °C): $\tilde{\nu} = 3101$ (2), 2092 (2.5, ν_{asN_3}), 1637 (1), 1259 (1, ν_{sN_3}), 1201 (2), 1010 (4.5), 666 (2, δN_3), 638 (1.5), 410 (10, ν_{asSbN}), 334 (3), 298 (2), 249 (3, δSbN), 171 (4), 111 (5). – ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 25 °C): $\delta = 6.74$ (m, 2-H), 6.94 (m, 3-H), 8.10 (d, 1-H). – ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 25 °C): $\delta = 124.2$ (s, 2-C), 126.4 (m, 3-C), 139.8 (d, 1-C). – ^{14}N -NMR (CD_2Cl_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -141$ (s, N_β), -173 (s, N_γ), -180 (s, N_{Py}), -268 (s, N_α). – ^{121}Sb -NMR (CD_2Cl_2 , 96 MHz, 25 °C): $\delta = 4$ (s).

4.5.3.3 Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_9\text{H}_7$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL SO_2 AsF_5 (0.170 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde Chinolin (0.12 mL, 1.00 mmol) in 10 mL SO_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. SO_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein braun-gelbes Pulver in 97% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3088$ (w), 2085 (vs, ν_{asN_3}), 1617 (m), 1612 (m), 1530 (w), 1488 (m), 1269 (vs, ν_{sN_3}), 1170 (m), 1030 (w), 750 (s), 682 (m, δN_3), 626 (w, δN_3), 412 (w, ν_{asAsN}). – Raman (500

scans, 150 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu}$ = 3071 (3), 2113 (2.5, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 2089 (3, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1620 (1.5), 1585 (2), 1375 (4), 1273 (1, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$), 1055 (1), 769 (5), 669 (2.5, δN_3), 630 (0.5, δN_3), 522 (3.5, δN_3), 415 (10, $\nu_{\text{as}}\text{AsN}$), 267 (3.5, δAsN), 200 (1), 123 (7). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 25 °C): δ = 7.71 (m, 2-H), 7.74 (m, 6-H), 7.86 (m, 7-H), 8.05 (m, 5-H), 8.10 (m, 3-H), 8.57 (m, 8-H), 8.97 (m, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 25 °C): δ = 121.9 (s, 2-C), 125.7 (m, 6-C), 128.6 (s, 5-C), 129.0 (s, 4-C), 129.2 (s, 7-C), 132.4 (s, 8-C), 141.0 (s, 3-C), 144.9 (s, 9-C), 148.1 (s, 1-C). – $^{14}\text{N-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 29 MHz, 25 °C): δ = -115 (s, N_{Ch}), -141 (s, N_{β}), -165 (s, N_{γ}), -260 (s, N_{α}). – $^{75}\text{As-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 69 MHz, 25 °C): δ = 7 (s).

4.5.3.4 Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NC}_9\text{H}_7$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL SO_2 SbF_5 (0.217 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde Chinolin (0.12 mL, 1.00 mmol) in 10 mL SO_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. SO_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein braun-gelbes Pulver in 95% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 2078 (vs, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1635 (s), 1597 (s), 1558 (m), 1489 (m), 1252 (s, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$), 1148 (m), 1133 (m), 1050 (w), 809 (s), 771 (m), 665 (s, δN_3), 574 (w, δN_3), 508 (w, δN_3), 474 (w), 416 (s, $\nu_{\text{as}}\text{SbN}$), 334 (m). – Raman (450 scans, 150 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu}$ = 3073 (4), 2092 (3.5, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 2080 (3.5, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1636 (2), 1598 (2), 1395 (4), 1381 (4.5), 1269 (0.5, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$), 1150 (1), 1053 (3), 769 (4), 667 (2, δN_3), 519 (4, δN_3), 410 (8, $\nu_{\text{as}}\text{SbN}$), 392 (10, $\nu_{\text{s}}\text{SbN}$), 334 (7), 229 (3, δSbN), 210 (2), 173 (3), 139 (2). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 25 °C): δ = 7.97 (m, 2-H), 8.06 (m, 6-H), 8.13 (m, 7-H), 8.28 (m, 5-H), 8.31 (m, 3-H), 9.03 (m, 8-H), 9.15 (m, 1-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 25 °C): δ = 121.8 (s, 2-C), 122.2 (m, 6-C), 129.6 (s, 5-C), 129.8 (s, 4-C), 130.7 (s, 7-C), 135.6 (s, 8-C), 139.7 (s, 3-C), 145.1 (s, 9-C), 146.8 (s, 1-C). – $^{14}\text{N-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 29 MHz, 25 °C): δ = -141 (s, N_{β}), -160 (s, N_{Ch}), -170 (s, N_{γ}), -251 (s, N_{α}). – $^{121}\text{Sb-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 96 MHz, 25 °C): δ = 1 (s).

4.5.3.5 Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 AsF_5 (0.170 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde NH_3 (0.017 g, 1.00 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. Es bildete sich ein leicht gelber Niederschlag. CH_2Cl_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein leicht gelbes Pulver in 79% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3099$ (w), 2084 (s, ν_{asN_3}), 2048 (s, ν_{asN_3}), 1393 (w), 1245 (s, ν_{sN_3}), 837 (w), 687 (s, δN_3), 668 (s, δN_3), 575 (s, δN_3), 407 (vs, ν_{asAsN}), 314 (m). – Raman (310 scans, 150 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3042$ (0.5), 2125 (4, ν_{asN_3}), 2085 (3, ν_{asN_3}), 1344 (0.5), 1266 (1.5, ν_{sN_3}), 1248 (1, ν_{sN_3}), 664 (3, δN_3), 416 (10, ν_{asAsN}), 378 (2, ν_{asAsN}), 271 (1, δAsN), 164 (3.5), 135 (6). – $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 400 MHz, 25°C): $\delta = 7.15$ (s, NH_3). – $^{14}\text{N-NMR}$ (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25°C): $\delta = -141$ (s, N_β), -165 (s, N_γ), -265 (s, N_α), -359 (s, NH_3). – $^{75}\text{As-NMR}$ (d_6 -DMSO, 69 MHz, 25°C): $\delta = 8$ (s).

4.5.3.6 Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NH}_3$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 SbF_5 (0.217 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde NH_3 (0.017 g, 1.00 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. Es bildete sich ein leicht gelber Niederschlag. CH_2Cl_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein leicht gelbes Pulver in 73% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3133$ (m), 2082 (s, ν_{asN_3}), 1403 (s), 1258 (m, ν_{sN_3}), 1047 (m), 798 (m), 667 (s, δN_3). – Raman (500 scans, 200 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3042$ (3), 2104 (2, ν_{asN_3}), 2088 (2, ν_{asN_3}), 1409 (0.5), 1260 (0.5, ν_{sN_3}), 659 (0.5, δN_3), 446 (0.5), 400 (3, ν_{asSbN}), 237 (10, δSbN). – $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 400 MHz, 25°C): $\delta = 7.14$ (s, NH_3). – $^{14}\text{N-NMR}$ (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25°C): $\delta = -141$ (s, N_β), -172 (s, N_γ), -251 (s, N_α), -349 (s, NH_3). – $^{121}\text{Sb-NMR}$ (d_6 -DMSO, 96 MHz, 25°C): $\delta = 3$ (s).

4.5.3.7 Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 AsF_5 (0.170 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde N_2H_4 (0.03 mL, 1.00 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. Es bildete sich ein brauner Niederschlag. CH_2Cl_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein braunes Pulver in 83% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3203$ (m), 2105 (w, ν_{asN_3}), 1610 (w), 1401 (vw), 1280 (s, ν_{sN_3}), 837 (vw), 666 (m, δN_3), 580 (w, δN_3), 334 (w). – Raman (400 scans, 200 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3150$ (0.5), 2101 (1.5, ν_{asN_3}), 2088 (1, ν_{asN_3}), 1273 (0.5, ν_{sN_3}), 1081 (0.5), 667 (1.5, δN_3), 430 (3), 407 (10, ν_{asAsN}), 390 (5, ν_{sAsN}), 268 (1). – $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 400 MHz, 25°C): $\delta = 6.90$ (s, N_2H_4). – $^{14}\text{N-NMR}$ (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25°C): $\delta = -139$ (s, N_β), -166 (s, N_γ), -242 (s, N_α), -334 (s, AsNH_2NH_2), -358 (s, AsNH_2NH_2). – $^{75}\text{As-NMR}$ (d_6 -DMSO, 69 MHz, 25°C): $\delta = 11$ (s).

4.5.3.8 Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 SbF_5 (0.217 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde N_2H_4 (0.03 mL, 1.00 mmol) in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. Es bildete sich ein dunkelbrauner Niederschlag. CH_2Cl_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein dunkelbraunes Pulver in 78% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3197$ (m), 2097 (w, ν_{asN_3}), 1605 (w), 1399 (vw), 1271 (s, ν_{sN_3}), 1077 (m), 950 (s), 665 (w, δN_3), 577 (w, δN_3). – Raman (300 scans, 150 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3101$ (1), 2096 (2, ν_{asN_3}), 1269 (1, ν_{sN_3}), 1087 (0.5), 964 (0.5), 655 (1, δN_3), 395 (5, ν_{asSbN}), 325 (10), 147 (8). – $^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, 400 MHz, 25°C): $\delta = 7.30$ (s, N_2H_4). – $^{14}\text{N-NMR}$ (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25°C): $\delta = -139$ (s, N_β), -173 (s, N_γ), -242 (s, N_α), -334 (s, SbNH_2NH_2), -358 (s, SbNH_2NH_2). – $^{121}\text{Sb-NMR}$ (d_6 -DMSO, 96 MHz, 25°C): $\delta = 5$ (s).

4.5.3.9 Darstellung von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL SO_2 AsF_5 (0.170 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde NCNH_2 (0.042 g, 1.00 mmol) in 10 mL SO_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. SO_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein rotbraunes Pulver in 83% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3302$ (w), 2327 (s), 2101 (vw, ν_{asN_3}), 2081 (vs, ν_{asN_3}), 1634 (m), 1539 (m), 1294 (s, ν_{sN_3}), 1200 (m), 1138 (m), 1034 (m), 919 (m), 729 (s), 667 (m, δN_3), 497 (w), 430 (m), 416 (w, ν_{asAsN}). – Raman (385 scans, 150 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3193$ (0.5), 2119 (4, ν_{asN_3}), 2092 (3, ν_{asN_3}), 1561 (3), 1287 (1, ν_{sN_3}), 1264 (2, ν_{sN_3}), 1069 (2.5), 1038 (1), 703 (1), 670 (1.5, δN_3), 500 (2.5), 429 (10), 417 (8, ν_{asAsN}), 283 (2.5, δAsN), 127 (7.5). – ^1H -NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz, 25°C): $\delta = 7.84$ (s, NCNH_2). – ^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 101 MHz, 25°C): $\delta = 156.7$ (s, NCNH_2). – ^{14}N -NMR (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25°C): $\delta = -141$ (s, N_β), -164 (s, N_γ), -249 (s, N_α), -359 (s, NCNH_2). – ^{75}As -NMR (d_6 -DMSO, 69 MHz, 25°C): $\delta = 9$ (s).

4.5.3.10 Darstellung von $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$

In einem Zweikugelkolben wurde auf der einen Seite auf eine gefrorene Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ (0.66 mL, 5.00 mmol) in 10 mL SO_2 SbF_5 (0.217 g, 1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Auf der anderen Seite des Zweikugelkolbens wurde NCNH_2 (0.042 g, 1.00 mmol) in 10 mL SO_2 gelöst. Beide Seiten wurden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht und für weitere 12 Stunden gerührt. SO_2 und resultierendes $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ wurden im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein braunes Pulver in 88% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3280$ (w), 2350 (s), 2126 (w, ν_{asN_3}), 1489 (w), 1382 (w), 1260 (s, ν_{sN_3}), 1019 (s), 898 (m), 798 (w), 669 (m, δN_3). – Raman (400 scans, 130 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3204$ (0.5), 2109 (1.5, ν_{asN_3}), 2097 (2, ν_{asN_3}), 1639 (0.5), 1573 (1), 1395 (1.5), 1252 (0.5, ν_{sN_3}), 1177 (0.5), 989 (0.5), 764 (2), 668 (2, δN_3), 634 (2, δN_3), 419 (6), 407 (5.5, ν_{asSbN}), 349 (10), 233 (3.5, δSbN), 143 (2.5). – ^1H -NMR (d_6 -DMSO, 400 MHz, 25°C): $\delta = 7.88$ (s, NCNH_2). – ^{13}C NMR (d_6 -DMSO, 101 MHz, 25°C): $\delta = 155.9$ (s, NCNH_2). – ^{14}N -NMR (d_6 -DMSO, 29 MHz,

25 °C): $\delta = -141$ (s, N_β), -153 (s, $\underline{N}CNH_2$), -172 (s, N_γ), -252 (s, N_α), -359 (s, $\underline{N}CNH_2$).
– ^{121}Sb -NMR (d_6 -DMSO, 96 MHz, 25 °C): $\delta = 4$ (s).

4.5.4 Darstellung von Lewis-Säure-Base-Addukten von AsCl_5 und SbCl_5

4.5.4.1 Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$

In einem 5-mm NMR-Rohr mit Young-Ventil wurde auf eine gefrorene Lösung von SbCl_5 (0.25 mL, 2.00 mmol) ClCN (2.40 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein leicht gelblicher Feststoff bildete. Der Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Es blieb ein leicht gelbliches Pulver in 94% Ausbeute. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus SO_2 bei -25°C erhalten. – Schmelzpunkt: 95°C . – Raman (265 scans, 100 mW, 180° , 20 °C): $\tilde{\nu} = 2259$ (2.5, νCN), 648 (2), 616 (2), 557 (1.5), 355 (8, νSbCl), 344 (10, νSbCl), 305 (2.5, νSbCl), 297 (2), 193 (3, νSbN), 170 (2, δSbCl), 131 (4, δSbCl), 83 (2.5, δSbN). – ^{14}N -NMR (SO_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -172$. – CCl_6NSb (360.5): ber.: C 3.3, N 3.9, Cl 59.0; gef.: C 3.1, N 3.7, Cl 58.9.

4.5.4.2 Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCBr}$

In einem Schlenkkolben wurde SbCl_5 (0.25 mL, 2.00 mmol) zu einer Lösung von BrCN (0.212 g, 2.00 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 langsam unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur zugespritzt. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute. – Schmelzpunkt: 111°C . – Raman (30 scans, 150 mW, 180° , 20 °C): $\tilde{\nu} = 2232$ (3, νCN), 637 (0.5), 396 (1), 355 (10, νSbCl), 341 (10, νSbCl), 302 (1, νSbCl), 295 (2), 192 (4, νSbN), 166 (3, δSbCl), 130 (5, δSbCl), 83 (1, δSbN). – ^{14}N -NMR (CD_2Cl_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -154$. – CBrCl_5NSb (404.9): ber.: C 3.0, N 3.5, Br 19.7, Cl 43.8; gef.: C 2.9, N 3.6, Br 19.4, Cl 42.5.

4.5.4.3 Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCI}$

In einem Schlenkkolben wurde SbCl_5 (0.25 mL, 2.00 mmol) zu einer Lösung von ICN (0.310 g, 2.00 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 langsam unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur zugespritzt. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde im Hochvakuum entfernt. Es blieb ein farbloses Pulver in quantitativer Ausbeute. –Schmelzpunkt: 103°C . – Raman (20 scans, 150 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 2197$ (3, νCN), 533 (0.5), 344 (10, νSbCl), 302 (3, νSbCl), 184 (2.5, νSbN), 176 (1.5, δSbCl), 126 (1.5, δSbCl), – ^{14}N -NMR (CD_2Cl_2 , 29 MHz, 25°C): $\delta = -126$. – CCl_5INSb (451.9): ber.: C 2.7, N 3.1, Cl 39.2, I 28.1; gef.: C 2.5, N 3.2, Cl 39.4, I 27.9.

4.5.4.4 Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$

In einem 5-mm NMR-Rohr mit Young-Ventil wurde auf eine gefrorene Lösung von SbCl_5 (0.13 mL, 1.00 mmol) $(\text{CN})_2$ (1.00 mmol) bei -196°C kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein schwach gelblicher Feststoff bildete. Der Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Es blieb ein leicht gelbliches Pulver in 88% Ausbeute. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle wurden durch Umkristallisation aus SO_2 bei -25°C erhalten. –Schmelzpunkt: 73°C . – Raman (150 scans, 100 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 2352$ (1.5, νCN), 865 (0.5, νCC), 500 (1), 399 (2), 373 (1, νSbCl), 345 (10, νSbCl), 318 (1, νSbCl), 299 (2), 195 (2, νSbN), 170 (0.5, δSbCl), 153 (0.5), 130 (3, δSbCl). – ^{14}N -NMR (SO_2 , 29 MHz, 25°C): $\delta = -172$. – $\text{C}_2\text{Cl}_{10}\text{N}_2\text{Sb}_2$ (650.1): ber.: C 3.7, N 4.3, Cl 54.5; gef.: C 3.7, N 4.3, Cl 54.4.

4.5.4.5 Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCNH}_2$

In einem Schlenkkolben wurde SbCl_5 (0.25 mL, 2.00 mmol) zu einer Lösung von NH_2CN (0.080 g, 2.00 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 langsam unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur zugespritzt. Die gelbliche Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach 10 Minuten ein leicht gelbliches Pulver ausfiel. Nach Filtration wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Es blieb ein farbloses Pulver in 91% Ausbeute. –Schmelzpunkt: 147°C . – Raman (130 scans, 100 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 2285$ (1, νCN), 345 (10, νSbCl), 300 (2, νSbCl), 185 (2, νSbN), 170 (2, δSbCl), 134 (2, δSbN). – ^1H -NMR (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25°C): $\delta = 8.25$ (s, NCNH_2). – ^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25°C): $\delta = 161.0$

(s, NCNH_2). – ^{14}N -NMR (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25 °C): $\delta = -195$ (s, NCNH_2), -359 (s, NCNH_2). – $\text{CH}_2\text{Cl}_5\text{N}_2\text{Sb}$ (341.1): ber.: C 3.5, H 0.6, N 8.2, Cl 52.0; gef.: C 3.7, H 0.7, N 8.3, Cl 52.1.

4.5.4.6 Darstellung von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$

In einem Schlenkkolben wurde SbCl_5 (0.25 mL, 2.00 mmol) zu einer Lösung von Pyridin (0.16 mL, 2.00 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 langsam unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur zugespritzt. Die Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich sofort ein leicht gelblicher Niederschlag bildete. Nach Filtration wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Es blieb ein farbloses Pulver in 93% Ausbeute. – Schmelzpunkt: 207°C. – Raman (205 scans, 100 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 3093$ (1), 3061 (1), 1608 (0.5, vCC), 1210 (0.5), 1156 (0.5), 1040 (1), 1017 (2), 646 (1), 359 (5, vSbCl), 329 (10, vSbCl), 294 (2.5, vSbCl), 194 (1.5, δSbN), 176 (2, δSbCl), 167 (2), 152 (2). – ^1H -NMR (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25 °C): $\delta = 7.86$ (m, 2-H), 8.35 (m, 3-H), 8.82 (d, 1-H). – ^{13}C -NMR (d_6 -DMSO, 101 MHz, 25 °C): $\delta = 126.4$ (s, 2-C), 143.1 (m, 3-C), 144.9 (d, 1-C). – ^{14}N -NMR (d_6 -DMSO, 29 MHz, 25 °C): $\delta = -195$ (s, N_{Py}). – $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_5\text{NSb}$ (378.1): ber.: C 15.9, H 1.3, N 3.7, Cl 46.9; gef.: C 16.1, H 1.5, N 3.7, Cl 46.6.

4.5.4.7 Darstellung von $\text{AsCl}_5 \cdot \text{NCI}$

In einem Schlenkkolben wurde AsCl_3 (0.17 mL, 2.00 mmol) zu einer Lösung von IClN (0.310 g, 2.00 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 langsam unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur zugespritzt. Durch die Reaktionslösung wurde 20 Minuten getrocknetes Chlorgas durchgeleitet, wobei sich die Reaktionslösung zunächst gelb, dann leicht braun färbte. Die Reaktionsmischung wurde auf -130°C gekühlt, wobei ein leicht gelbliches Pulver ausfiel. Nach Filtration wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Es blieb ein farbloses Pulver in 88% Ausbeute. – Raman (20 scans, 150 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 2187$ (1, vCN), 484 (1), 410 (10, vAsCl), 379 (4, vAsCl), 195 (3, δAsCl), 170 (2, vAsN), 157 (5, δAsCl), – ^{14}N -NMR (CD_2Cl_2 , 29 MHz, 25 °C): $\delta = -143$. – AsCCl_5IN (405.1): ber.: C 3.0, N 3.4, Cl 43.8, I 31.0; gef.: C 3.0, N 3.5, Cl 43.8, I 31.3.

4.5.5 Darstellung von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

AsCl_3 (0.1 mL, 1.20 mmol) wurde in einem Schlenkkolben unter Rühren mit As_2O_3 (0.060 g, 0.30 mmol) und NMe_4Cl (0.11 g, 1.00 mmol) in 25 mL CH_3CN bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 24 h ständigem Rühren löste sich die Suspension vollständig. Die Reaktionslösung wurde auf -25°C abgekühlt, wobei sich nach mehreren Stunden ein farbloses Niederschlag abschied. Der farblose Feststoff wurde durch Filtration isoliert und aus CH_3CN bei -25°C umkristallisiert. Es blieben farblose Kristalle in 88% Ausbeute. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3018$ (s), 2258 (m), 1482 (m), 970 (w), 709 (vs, ν_{AsO}), 519 (vs, ν_{AsO}), 352 (vw, ν_{AsCl}), 335 (s, ν_{AsCl}), 323 (m, ν_{AsCl}), 313 (s, ν_{AsCl}), 240 (s, δ_{AsOAs}), 208 (w). – Raman (200 scans, 150 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3030$ (8), 2253 (4), 1486 (10), 956 (3), 756 (3.5), 688 (3.5, ν_{AsO}), 523 (2, ν_{AsO}), 459 (2), 352 (7.5, ν_{AsCl}), 325 (4, ν_{AsCl}), 315 (7.5, ν_{AsCl}), 300 (4.5, ν_{AsCl}), 241 (1, δ_{AsOAs}), 192 (5.5), 142 (6.5), 119 (5.5), 103 (6.0). – $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{As}_4\text{Cl}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ (916.6): ber.: C 15.7, H 3.3, N 6.1; gef.: C 15.3, H 3.0, N 5.9.

4.5.6 Darstellung von Palladium(II)azid-Komplexen

4.5.6.1 Darstellung von Bis(azido)bis(2-Chloropyridin)palladium(II)

2-Chloropyridin (1 mL, 10.6 mmol) in 5 mL Aceton und eine Lösung von NaN_3 (0.039 g, 0.6 mmol) in 5 mL Wasser wurden langsam unter ständigem Rühren zu einer Lösung von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.069 g, 0.3 mmol) in 10 mL Wasser bei Raumtemperatur zugetropft. Es bildete sich sofort ein brauner Niederschlag. Nach zwei Stunden Rühren und Filtration wurde das braune Pulver mit Wasser gewaschen und im dynamischen Vakuum getrocknet. Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Pentan}$ ergab braune Kristalle in 89% Ausbeute. – Explosionspunkt: 120°C . – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3102 - 2975$ (w), 2046 (s, ν_{asN_3}), 1590 (s), 1562 (s), 1460 (s), 1428 (s), 1282 (s, ν_{sN_3}), 1142 (s), 1059 (s), 1033 (m), 890 (m), 775 (s), 587 (m, δ_{N_3}), 456 (s), 460 (s, ν_{PdN}). – Raman (30 scans, 100 mW, 180° , 20°C): $\tilde{\nu} = 3074$ (4), 2030 (3.5, ν_{asN_3}), 1589 (1), 1560 (2), 1286 (2, ν_{sN_3}), 1035 (4.5), 732 (2), 655 (1.5), 381 (ν_{PdN}) (10), 167 (5), 102 (7). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C): $\delta = 8.40$ (m, 6-H), 7.40 (m, 4-H), 7.33 (m, 3-H), 7.24 (m, 5-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 25°C): $\delta = 151.7$ (s, 2-C), 149.9 (s, 6-C), 138.7 (s, 4-C), 124.5 (s, 3-C), 122.3 (s, 5-C). – $^{14}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 ,

29 MHz, 25 °C): $\delta = -73$ (s, N₂-Chloropyridin), -128 (s, N_β). – C₁₀H₈Cl₂N₈Pd (417.6): ber.: C 28.8, H 1.9, N 26.8; gef.: C 28.4, H 2.0, N 26.2.

4.5.6.2 Darstellung von Bis(azido)bis(3-Chloropyridin)palladium(II)

3-Chloropyridin (1 mL, 10.5 mmol) in 5 mL Aceton und eine Lösung von NaN₃ (0.039 g, 0.6 mmol) in 5 mL Wasser wurden langsam unter ständigem Rühren zu einer Lösung von Pd(NO₃)₂ (0.069 g, 0.3 mmol) in 10 mL Wasser bei Raumtemperatur zugetropft. Es bildete sich sofort ein ocker-farbiger Niederschlag. Nach zehn Stunden Rühren und Filtration wurde das Pulver mit Wasser gewaschen, und im dynamischen Vakuum getrocknet. Es blieb ein ocker-farbenes Pulver in 93% Ausbeute. – Zersetzungspunkt: 143°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3187 - 3002$ (w), 2033 (s, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1596 (s), 1561 (s), 1470 (s), 1428 (s), 1287 (s, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$), 1127 (s), 1064 (s), 940 (m), 806 (s), 761 (s), 691 (s), 584 (m, δN_3), 410 (s, νPdN). – Raman (75 scans, 70 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 3065$ (5), 2040 (3.5, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1596 (2), 1559 (2), 1291 (2, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$), 1035 (7.5), 757 (2.5), 660 (2), 378 (10, νPdN), 199 (7), 148 (6), 129 (10). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C): $\delta = 8.73$ (m, 2-H), 8.64 (m, 6-H), 7.88 (m, 4-H), 7.45 (m, 5-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 25 °C): $\delta = 150.6$ (s, 2-C), 149.6 (s, 6-C), 139.4 (s, 4-C), 133.9 (s, 3-C), 126.3 (s, 5-C). – ¹⁴N-NMR (CDCl₃, 29 MHz, 25 °C): $\delta = -130$ (s, N_β), -223 (s, N_γ), -321 (s, N_α). – C₁₀H₈Cl₂N₈Pd (417.6): ber.: C 28.8, H 1.9, N 26.8; gef.: C 28.3, H 2.0, N 25.9.

4.5.6.3 Darstellung von Bis(azido)bis(chinolin)palladium(II)

Chinolin (1 mL, 8.5 mmol) in 5 mL Aceton und eine Lösung von NaN₃ (0.039 g, 0.6 mmol) in 5 mL Wasser wurden langsam unter ständigem Rühren zu einer Lösung von Pd(NO₃)₂ (0.069 g, 0.3 mmol) in 10 mL Wasser bei Raumtemperatur zugetropft. Es bildete sich ein oranger Niederschlag. Nach zehn Stunden rühren und Filtration wurde das Pulver mit Wasser gewaschen, und im dynamischen Vakuum getrocknet. Es blieb ein leicht oranges Pulver in 93% Ausbeute. – Zersetzungspunkt: 171°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3057 - 2964$ (w), 2015 (s, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1509 (s), 1463 (m), 1378 (m), 1317 (m), 1277 (s, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$), 1133 (m), 809 (s), 781 (s), 587 (w, δN_3), 425 (s, νPdN), 399 (m). – Raman (30 scans, 100 mW, 180°, 20 °C): $\tilde{\nu} = 3070$ (4), 2029 (4.5, $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1585 (2), 1438 (3), 1379 (8), 1281 (1.5, $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$), 1058 (3.5), 786 (6), 644 (1.5), 384 (10, νPdN), 174 (5), 142 (5.5), 102 (8.5). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 25 °C):

δ = 8.70 (m, 1-H), 8.22 (m, 8-H), 8.10 (m, 3-H), 7.74 (m, 5-H), 7.53 (m, 7-H), 7.42 (m, 6-H), 7.30 (m, 2-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, 25 °C): δ = 152.7 (s, 1-C), 149.4 (s, 9-C), 140.3 (s, 3-C), 132.9 (s, 8-C), 131.9 (s, 7-C), 129.4 (s, 4-C), 128.3 (s, 5-C), 127.4 (s, 6-C), 122.2 (s, 2-C). – ^{14}N -NMR (CDCl_3 , 29 MHz, 25 °C): δ = –128 (s, N_β), –159 (s, $\text{N}_{\text{Chinolin}}$), –225 (s, N_γ), –331 (s, N_α). – $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Pd}$ (448.8): ber.: C 48.2, H 3.1, N 25.0; gef.: C 48.9, H 3.0, N 24.3.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Arsen- bzw. Antimonverbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren, die Chemiker aufgrund allgemeiner Erfahrungen als instabil bzw. explosiv bezeichnen würden. Dabei wurden vier verschiedene Schwerpunkte gesetzt.

- (a) binäre Arsenazide und Antimonazide
- (b) gemischte Halogen/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon
- (c) Lewis-Säure-Base-Addukte von $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$
- (d) Lewis-Säure-Base-Addukte von AsCl_5 und SbCl_5

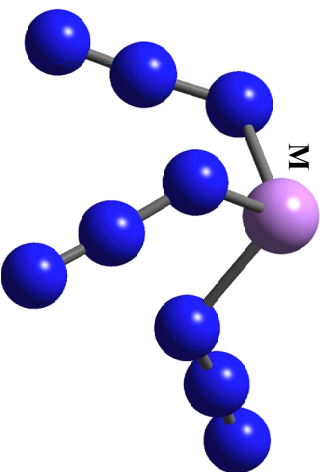
(a) binäre Arsenazide und Antimonazide

Die binären Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen $\text{M}(\text{N}_3)_3$, $\text{M}(\text{N}_3)_4^+$, $\text{M}(\text{N}_3)_4^-$, $\text{M}(\text{N}_3)_5$ und $\text{M}(\text{N}_3)_6^-$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) wurden durch Reaktion der entsprechenden Chlorid-Verbindungen mit TMS-N_3 oder aktiviertem NaN_3 synthetisiert. Die Verbindungen wurden als reine Substanzen bzw. als Salze isoliert. Die Isolation der reinen Pentaazide gelang aufgrund der extremen Explosivität nicht.

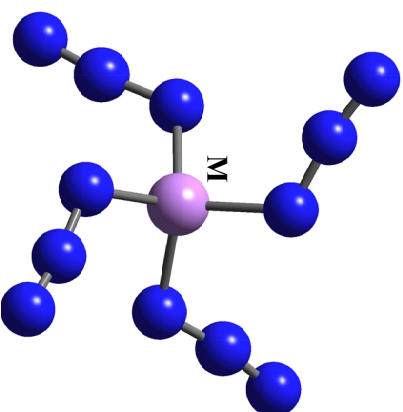
Die Strukturen und Normalschwingungen aller binären Verbindungen wurden auf B3LYP-Niveau berechnet. Die kationischen Spezies zeigen S_4 -Symmetrie, die monomeren $\text{M}(\text{N}_3)_4^-$ -Anionen und die neutralen $\text{M}(\text{N}_3)_5$ -Spezies C_s -Symmetrie, die dimeren $[\text{M}(\text{N}_3)_4^-]_2$ -Anionen S_2 -Symmetrie und die $\text{M}(\text{N}_3)_6^-$ -Anionen S_6 -Symmetrie. Abbildung 46 zeigt die berechneten Strukturen und die explosiven Eigenschaften der Verbindungen.

Die berechneten durchschnittlichen M-N-Bindungslängen steigen in der Reihenfolge $\text{M}(\text{N}_3)_4^+ < \text{M}(\text{N}_3)_5 < \text{M}(\text{N}_3)_3 < \text{M}(\text{N}_3)_4^- < \text{M}(\text{N}_3)_6^-$. Die N-N-Bindungslängen innerhalb der Azidgruppen zeigen eine ähnliche Tendenz. Die kationischen Verbindungen zeigen die längsten $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ - und die kürzesten $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Bindungslängen (Konnektivität: $\text{M-N}_\alpha\text{-N}_\beta\text{-N}_\gamma$) gefolgt von den Neutralverbindungen und den anionischen Spezies. Dementsprechend ist die Bindungsordnung zwischen dem N_β und N_γ -Stickstoffatom (vgl. Lewisformel III, Schema 1) für die kationischen Azidverbindungen am höchsten und für die anionischen am geringsten. Diese Tendenzen stimmen gut mit den experimentell bestimmten und berechneten Schwingungsdaten für die Azidgruppen überein.

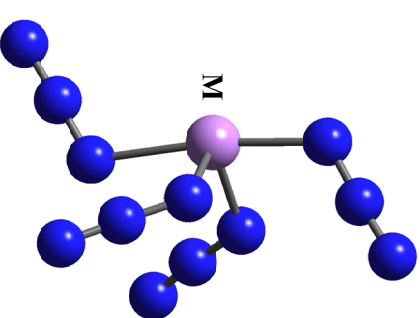
Abb. 46 Berechnete (B3LYP) Molekülstrukturen für binäre Arsenazid- und Antimonazid-Verbindungen (M = As, Sb).



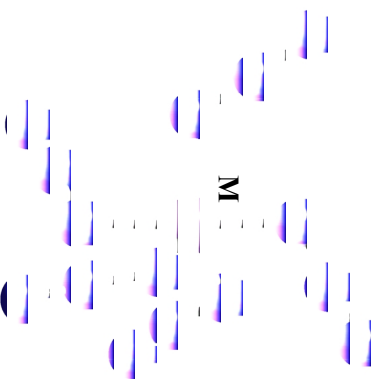
hochexplosiv



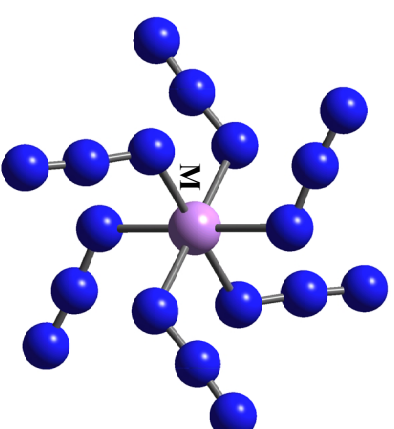
hochexplosiv



stabil



spontane Explosion

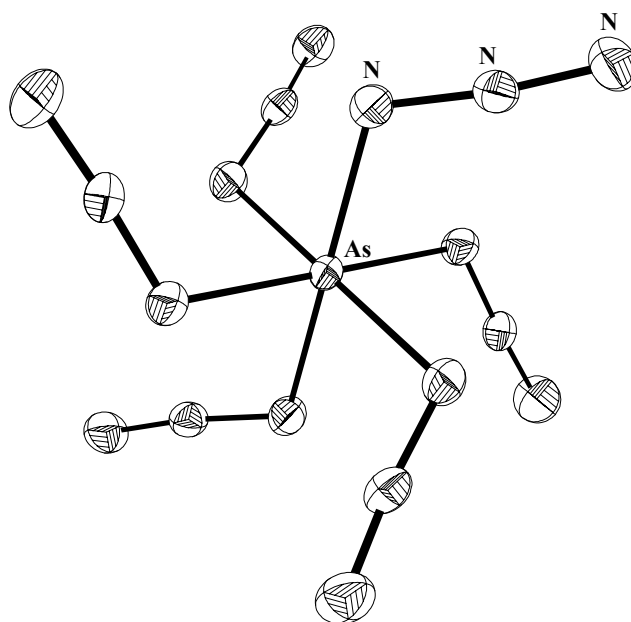


stabil

Die ionischen Verbindungen werden durch voluminöse Gegenionen im Kristall stabilisiert. Die relativen kurzen N_{β} - N_{γ} -Bindungslängen erklären dennoch die gesteigerte Explosivität der kationischen Verbindungen gegenüber den anionischen Spezies. Eine Eliminierung von N_2 ist aufgrund dieser kurzen N_{β} - N_{γ} -Bindungslängen erleichtert. Die neutralen Triazide sind außerordentlich explosiv und die Pentaazide zersetzen sich aufgrund des extrem hohen Stickstoffgehalts spontan.

Es gelang erstmals eine Arsenazidverbindung durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Die Struktur des $As(N_3)_6^-$ -Anions wurde als deses PPh_4^+ - und $Py-H^+$ -Salz geklärt. Das Arsenatom ist von sechs Stickstoffatomen oktaedrisch umgeben. Das Anion zeigt im Kristall zentrosymmetrische S_2 -Symmetrie. Die experimentell bestimmten Strukturparameter stimmen mit den auf B3LYP-Niveau berechneten gut überein. Abbildung 47 zeigt die Molekülstruktur des $As(N_3)_6^-$ -Anions.

Abb. 47 Molekülstruktur des $As(N_3)_6^-$ -Anions. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



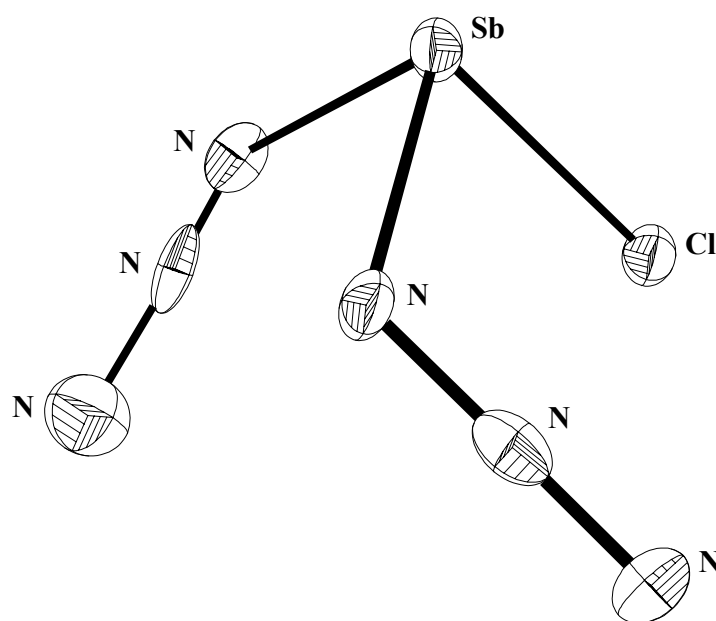
Die ^{14}N -NMR-Spektren aller Verbindungen zeigen drei Resonanzen für die nichtäquivalenten Stickstoffatome der kovalent gebundenen Azide. In den ^{75}As - bzw. ^{121}Sb -NMR-Spektren konnten nur im Falle der Hexaazidoanionen Resonanzen aufgelöst werden, da diese Kerne nur in hochsymmetrischer Umgebung aufgrund ihres hohen Quadrupolmoments detektiert werden können.

(b) gemischte Halogen/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon

Gemischte Halogen- bzw. Halogen/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon in der Oxidationsstufe (III) konnten bisher nicht isoliert werden, da diese Verbindungen leicht in die jeweiligen Trihalogenide bzw. Pseudohalogenide dismutieren. Derartige Dismutierungen wurden in dieser Arbeit bei Reaktionen von MX_3 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{I}$) mit azidübertragenden Reagentien beobachtet. Gemischte Halogen/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon konnten nur im Falle des Chlorids eindeutig isoliert werden. Die Dismutierungsneigung ist aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Chlorid und Azid am geringsten. $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ wurde durch Reaktion von SbCl_3 und zwei Äquivalenten NaN_3 synthetisiert. SbCl_2N_3 konnte nur in Gegenwart von Pyridin als Lewis-Base kristallisiert werden, wobei das Lewis-Säure-Base-Addukt $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ entstand. Eine gemischte Chlorid/Azid-Verbindung von Arsen konnte ebenfalls in Gegenwart von Pyridin als Lewis-Base isoliert werden. Es wurde die Verbindung $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot 2 \text{Pyridin}$ durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert.

Abbildung 48 zeigt die Molekülstruktur von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$. Die Molekülstrukturen der beiden anderen gemischten Chlorid/Azid-Verbindungen von Arsen und Antimon sind in Kap. 3.2.4 abgebildet.

Abb. 48 Molekülstruktur von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Die Zentralatome sind in Übereinstimmung mit dem VSEPR-Konzept in $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$ Ψ -tetraedrisch, in $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ Ψ -trigonal-bipyramidal, und in $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ Ψ -oktaedrisch umgeben.

Die Schwingungsspektren von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ zeigen Banden bei 216 cm^{-1} und 139 cm^{-1} (As) und 166 cm^{-1} und 109 cm^{-1} (Sb). Diese Banden werden den Streck- bzw. Deformationsschwingung der M-N_{Py}-Bindungen (M = As, Sb) zugeordnet.

Die ^{14}N -NMR-Spektren von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ zeigen zusätzlich zu den Resonanzen die den Azid-Stickstoffatomen zugeordnet werden, breite Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -164 \text{ ppm}$ (As) und -157 ppm (Sb). Diese Resonanzen werden den Stickstoffatomen der Pyridinmoleküle zugeordnet. Sie sind im Vergleich zu freiem Pyridin deutlich verschoben (-63 ppm). Es folgt, dass die Addukte ebenso in Lösung stabil sind.

Auf der Grundlage der experimentell bestimmten Atomkoordinaten von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ wurden NBO-Analysen (B3LYP) berechnet, um einen Einblick in die Bindungssituation solcher schwach gebundenen Lewis-Säure-Base-Addukte zu erhalten. In $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ werden 0.20 Elektronen vom Pyridin auf $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2$ übertragen und in $\text{SbCl}_2\text{N}_3 \cdot 2 \text{Pyridin}$ 0.27 Elektronen von den beiden Pyridinmolekülen auf SbCl_2N_3 . Die Wechselwirkung pro Molekül Pyridin ist damit im Vergleich zu $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ schwächer. Dieses Ergebnis spiegelt sich in den experimentell bestimmten M-N_{Py}-Bindungslängen wieder.

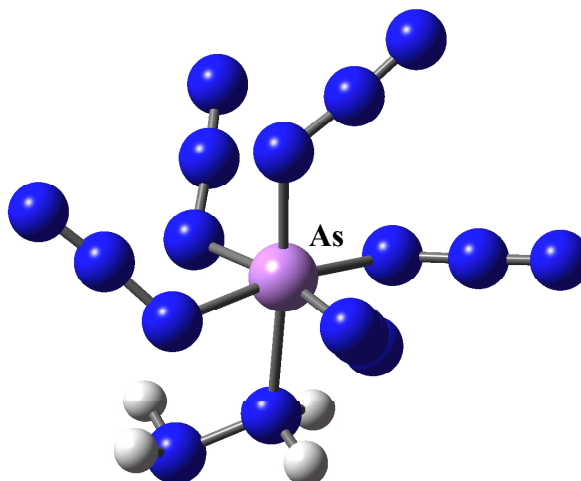
(c) Lewis-Säure-Base-Addukte von $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$

Die Isolation der binären Spezies $\text{As}(\text{N}_3)_5$ und $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$ gelang aufgrund der spontanen Explosionen nicht. Daher wurden die Verbindungen *in situ* durch Reaktion von AsF_5 bzw. SbF_5 mit TMS-N₃ dargestellt und mit Lewis-Basen stabilisiert. Die Verbindungen $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ bzw. $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ (LB = Pyridin, Chinolin, NH_3 , N_2H_4 und NH_2CN) wurden auf diese Weise synthetisiert. Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur stabil, explodieren jedoch heftig bei Reibung oder höheren Temperaturen.

Die Strukturen und Normalschwingungen wurden auf B3LYP-Niveau berechnet. Die Zentralatome sind jeweils oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben. Fünf stammen dabei von Azidliganden und eines von der jeweiligen Lewis-Base. In Abbildung 49 ist die

Struktur von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ abgebildet. Die berechneten Strukturen der anderen Addukte sind in Kap. 3.3.5 zu finden.

Abb. 49 Berechnete (B3LYP) Struktur von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.



Die Schwingungsspektren zeigen alle Schwingungen die auf kovalent gebundene Azide schließen lassen. Zusätzlich sind im Bereich von 111 cm^{-1} bis 430 cm^{-1} Banden ersichtlich, die den Streck- bzw. Deformationsschwingungen der M-N_{LB} -Bindungen zugeordnet werden. Die ^{14}N -NMR-Spektren von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ bzw. $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{LB}$ (LB = Pyridin, Chinolin, NH_3 , N_2H_4 und NH_2CN) zeigen zusätzlich zu den Resonanzen die den Azid-Stickstoffatomen zugeordnet werden, Signale, die den Stickstoffatomen der jeweiligen Lewis-Basen zugeordnet werden. Diese Resonanzen sind im Vergleich zu den Resonanzen der freien N-Basen deutlich verschoben. Es folgt, dass die Addukte ebenso in Lösung stabil sind. Aufgrund der ^{14}N -NMR-Spektren von $\text{As}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$ bzw. $\text{Sb}(\text{N}_3)_5 \cdot \text{NCNH}_2$ kann gefolgert werden, dass die Cyanamid-Verbindungen über die Cyanid-Einheiten an die Zentralatome koordinieren. Die ^{75}As - bzw. ^{121}Sb -NMR-Spektren belegen eine oktaedrische Koordination an den Zentralatomen. Es konnten für alle Addukte Resonanzen in den Spektren detektiert werden. Die Bindungsdissoziationsenthalpien für die Dissoziation der Addukte gemäß Gleichung 25 wurden quantenmechanisch berechnet.



(M = As,Sb; LB = Pyridin, NH_3 , N_2H_4 und NH_2CN)

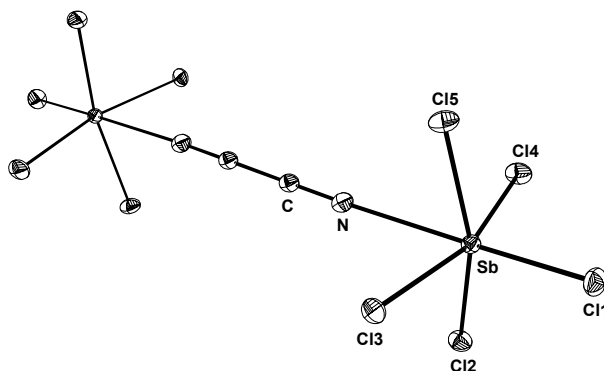
Die Bindungsdissoziationsenthalpie ist ein Maß für die As- bzw. Sb- N_{LB} -Bindungsstärke dieser Addukte. Die Stabilität der Addukte steigt in der Reihenfolge $NH_2CN < Pyridin < NH_3 < N_2H_4$ und $As(N_3)_5 < Sb(N_3)_5$. Die Bindungsdissoziationsenthalpien stimmen qualitativ gut mit den berechneten As- bzw. Sb- N_{LB} -Bindungslängen überein. Die schwächsten Cyanamid-Addukte zeigen die längsten As- bzw. Sb- N_{LB} -Bindungslängen, die stärksten Hydrazin-Addukte zeigen die kürzesten.

(d) Lewis-Säure-Base-Addukte von $AsCl_5$ und $SbCl_5$

$AsCl_5$ ist aufgrund der *d*-Blockkontraktion und der damit verbundenen geringer Abschirmung der hohen Kernladung sehr instabil. Addukte von $AsCl_5$ wurden ebenso wenige beschrieben. $SbCl_5$ hingegen ist stabil. In dieser Arbeit wurde das Koordinationsverhalten schwacher Lewis-Basen gegenüber MCl_5 ($M = As, Sb$) sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Die Verbindungen $MCl_5 \cdot LB$ ($M = As, Sb$; $LB = ClCN, BrCN, ICN, \frac{1}{2}(CN)_2, NH_2CN$ und Pyridin) wurden auf B3LYP-Niveau berechnet, die Verbindungen $SbCl_5 \cdot LB$ ($LB = ClCN, BrCN, ICN, \frac{1}{2}(CN)_2, NH_2CN$ und Pyridin) und $AsCl_5 \cdot NCI$ konnten synthetisiert werden.

Strukturen, die ein lokales Minimum ($NIMAG = 0$) aufweisen, wurden für alle Addukte berechnet. Die Übereinstimmung der berechneten Strukturparameter für $SbCl_5 \cdot NCCl$ und $SbCl_5 \cdot NCCN \cdot SbCl_5$ mit den durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Bindungslängen und -winkel ist außerordentlich gut. Abbildung 50 zeigt die Molekülstruktur des 2:1 Addukts $SbCl_5 \cdot NCCN \cdot SbCl_5$.

Abb. 50 Molekülstruktur von $SbCl_5 \cdot NCCN \cdot SbCl_5$. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



Die Strukturen zeigen eine sechsfache Koordination mit nahezu idealer oktaedrischer Umgebung an den Zentralatomen. Sie sind umgeben von fünf Chloratomen und jeweils einem Stickstoffatom der entsprechenden Lewis-Basen.

Die Ramanspektren zeigen bei ca. 200 cm^{-1} Banden für die νSbN -Streckschwingungen und von 83 cm^{-1} bis 134 cm^{-1} Banden für die δSbN -Deformationsschwingungen. Die νCN -Streckschwingungen der Addukte ergeben Banden zwischen 2187 cm^{-1} und 2352 cm^{-1} und sind damit um $18 - 76\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu den freien Cyaniden verschoben.

Die ^{14}N -NMR-Spektren zeigen deutlich verschobene Resonanzen der Stickstoffatome im Vergleich zu den freien Lewis-Basen.

Auf der Grundlage der experimentell bestimmten Atomkoordinaten von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN}$ wurden NBO-Analysen (B3LYP) berechnet, um einen Einblick in die Bindungssituation dieser schwach gebundenen Lewis-Säure-Base-Addukte zu erhalten. Die Wechselwirkung der Lewis-Base Dicyan mit SbCl_5 ist geringer als die Wechselwirkung von ClCN mit SbCl_5 .

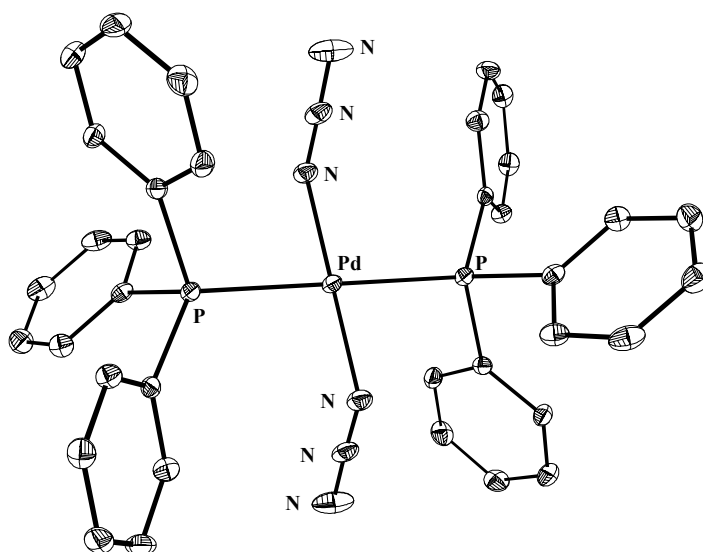
Basierend auf quantenmechanischen Rechnungen (B3LYP) wurde die Bindungsdissoziationsenthalpien, die der thermodynamische Stabilität der Addukte entspricht, aller Addukte bestimmt. Die Stabilität steigt in der Reihenfolge $(\text{CN})_2 < \text{ClCN} < \text{BrCN} < \text{ICN} < \text{NH}_2\text{CN} < \text{Pyridin}$ und $\text{AsCl}_5 < \text{SbCl}_5$.

Ferner wurden in dieser Arbeit die Molekülstrukturen der Verbindungen $[\text{NEt}_4][\text{SbCl}_6]$, $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_4] \cdot \text{CHCl}_3$ (Kap. 3.1.7), $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$ (Kap. 3.6.3) und $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}]$ (Kap. 3.5.3) durch Röntgenstrukturanalyse gelöst.

Das $\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -Anion weist eine ungewöhnliche Struktur auf. Das Anion besitzt im Kristall D_{2h} -Symmetrie, in denen vier Arsenatome und zwei Sauerstoffatome coplanar angeordnet sind. Jedes Arsenatom weist eine lokale Ψ -oktaedrische Geometrie auf, in denen es von vier Chloratomen in nicht-äquivalenten äquatorialen Positionen (zwei verbrückende- und zwei terminalen Chloratome) und einem stereochemischen aktivem Elektronenpaar in *trans* Position zu dem axial verbrückendem Sauerstoffatom umgeben ist. Die Bindungssituation dieses Anions wurde durch NBO-Analyse geklärt. Die verbrückenden Chloratome übertragen jeweils eine Ladung von 0.374 Elektronen auf eine $\text{Cl}_2\text{As-O-AsCl}_2$ -Einheit. Dabei sind hauptsächlich Wechselwirkungen der *s-LP's* der verbrückenden Chloratome mit den antibindenden σ^* -Orbitalen der $\text{As-Cl}_{\text{term}}$ -Bindungen erkennbar. Diese Wechselwirkungen spiegeln sich in den relativ langen $\text{As-Cl}_{\text{term}}$ -Bindungen ($2.219(1)\text{ \AA}$) wieder.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese und strukturelle Charakterisierung von Azid-Komplexen der Metalle Palladium und Platin. Die Palladiumazid-Komplexe $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = 2\text{-Chloropyridin}, 3\text{-Chloropyridin}, \text{Chinolin}$) wurden erstmalig synthetisiert und eindeutig mittels IR-, Raman- und ^{14}N -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse dieser spektroskopischen Untersuchungen deuten auf *trans*-stehende Azidliganden. Diese Ergebnisse konnten teilweise durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Ferner wurden die von Beck *et al.* synthetisierten Palladiumazid-Komplexe $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = PPh_3, AsPh_3$) strukturell charakterisiert. Ähnlich wie in $L_2Pd(N_3)_2$ ($L = 2\text{-Chloropyridin}, 3\text{-Chloropyridin}, \text{Chinolin}$) sind die Azidgruppen *trans* zueinander angeordnet. Die Struktur von $Pd(PPh_3)_2(N_3)_2$ ist hier als Beispiel angegeben (Abbildung 51).

Abb. 51 Molekülstruktur von $Pd(PPh_3)_2(N_3)_2$ (H-Atome sind nicht gezeichnet). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 25%.



In dem gemischt valenten Chlorid/Azid-Komplex $[AsPh_4]_2[Pd_2(N_3)_4Cl_2]$ liegen die $Pd(N_3)_2Cl^-$ -Anionen als azidverbrückte Dimere vor, die einen planaren Pd_2N_2 -Ring ausbilden. Desweiteren wurden in vorliegender Arbeit die binären Palladiumazid- und Platinazid-Anionen $Pd(N_3)_4^{2-}$, $Pt(N_3)_4^{2-}$ und $Pt(N_3)_6^{2-}$ strukturell charakterisiert. Auftretende Probleme bezüglich N-N-Abständen innerhalb der Azid-Einheiten konnten durch quantenmechanische Rechnungen auf HF- und B3LYP-Niveau gelöst werden. Die Tetraazid-Anionen weisen im Kristall beinahe ideale C_{4h} -Symmetrie, und das Hexaazid-Anion annähernd ideale S_6 -Symmetrie auf. Für die Tetraazid-Anionen resultiert dadurch eine molekulare Struktur, die dem eines "Windrades" sehr ähnlich ist (vgl. Kap. 3.7.7).

Zusammenfassend sind die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen und ihre Charakterisierung in Tabelle 45 aufgeführt. Sofern die Verbindungen bereits publiziert wurden sind die Originalarbeiten als Literaturstelle angegeben.

Tabelle 45 Im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellte Verbindungen.

Verbindung	Schwingungsspektroskopie	NMR	Röntgenstrukturanalyse	Lit.
As(N ₃) ₃	Raman, IR	¹⁴ N-NMR		Lit. 22
[As(N ₃) ₄][AsF ₆]	Raman, IR	¹⁴ N-, ¹⁹ F-, ⁷⁵ As-NMR		Lit. 22
[NMe ₄][As(N ₃) ₄]	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-NMR		Lit. 22
[Py-H][As(N ₃) ₆]	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-, ⁷⁵ As-NMR	Einkristall	Lit. 22
[PPh ₄][As(N ₃) ₆]	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ³¹ P-, ¹⁴ N-, ⁷⁵ As-NMR	Einkristall	Lit. 23
Sb(N ₃) ₃	Raman, IR	¹⁴ N-NMR		Lit. 22
[Sb(N ₃) ₄][Sb ₂ F ₁₁]	Raman, IR	¹⁴ N-, ¹⁹ F-NMR		Lit. 22
[PPh ₄][Sb(N ₃) ₄]	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ³¹ P-, ¹⁴ N-NMR		Lit. 22
[NEt ₄][Sb(N ₃) ₆]	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-, ¹²¹ Sb-NMR		Lit. 22
[PPh ₄][Sb(N ₃) _{3.19} Cl _{2.81}]			Einkristall	
[PPh ₄][SbCl ₄] · CHCl ₃			Einkristall	
[NEt ₄][SbCl ₆]			Einkristall	
SbCl(N ₃) ₂	Raman, IR	¹⁴ N-NMR	Einkristall	Lit. 25
AsCl(N ₃) ₂ · NC ₅ H ₅	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-NMR	Einkristall	Lit. 64
SbCl ₂ N ₃ · 2 NC ₅ H ₅	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-NMR	Einkristall	Lit. 64
As(N ₃) ₅ · NC ₅ H ₅	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-, ⁷⁵ As-NMR		Lit. 35
Sb(N ₃) ₅ · NC ₅ H ₅	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-, ¹²¹ Sb-NMR		Lit. 35
As(N ₃) ₅ · NC ₉ H ₇	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-, ⁷⁵ As-NMR		Lit. 35
Sb(N ₃) ₅ · NC ₉ H ₇	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-, ¹²¹ Sb-NMR		Lit. 35
As(N ₃) ₅ · NH ₃	Raman, IR	¹ H-, ¹⁴ N-, ⁷⁵ As-NMR		Lit. 35
Sb(N ₃) ₅ · NH ₃	Raman, IR	¹ H-, ¹⁴ N-, ¹²¹ Sb-NMR		Lit. 35
As(N ₃) ₅ · N ₂ H ₄	Raman, IR	¹ H-, ¹⁴ N-, ⁷⁵ As-NMR		Lit. 35
Sb(N ₃) ₅ · N ₂ H ₄	Raman, IR	¹ H-, ¹⁴ N-, ¹²¹ Sb-NMR		Lit. 35
As(N ₃) ₅ · NCNH ₂	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-, ⁷⁵ As-NMR		Lit. 35
Sb(N ₃) ₅ · NCNH ₂	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-, ¹²¹ Sb-NMR		Lit. 35
SbCl ₅ · NCCI	Raman	¹⁴ N-NMR	Einkristall	Lit. 83
SbCl ₅ · NCBBr	Raman	¹⁴ N-NMR		Lit. 83
SbCl ₅ · NCI	Raman	¹⁴ N-NMR		Lit. 83
[SbCl ₅ · NC] ₂	Raman	¹⁴ N-NMR	Einkristall	Lit. 83
SbCl ₅ · NCNH ₂	Raman	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-NMR		Lit. 83
SbCl ₅ · NC ₅ H ₅	Raman	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-NMR		Lit. 83
AsCl ₅ · NCI	Raman	¹⁴ N-NMR		
[NMe ₄] ₂ [As ₄ O ₂ Cl ₁₀]	Raman, IR		Einkristall	Lit. 113
[NH ₄][SbCl ₆]			Einkristall	Lit. 120
Pd(2-Clpy) ₂ (N ₃) ₂	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-NMR	Einkristall	Lit. 138

Pd(3-Clpy)₂(N₃)₂	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-NMR		Lit. 138
Pd(Ch)₂(N₃)₂	Raman, IR	¹ H-, ¹³ C-, ¹⁴ N-NMR	Einkristall	Lit. 138
Pd(PPh₃)₂(N₃)₂^a			Einkristall	Lit. 47
Pd(AsPh₃)₂(N₃)₂^a			Einkristall	Lit. 47
[AsPh₄]₂[Pd₂(N₃)₄Cl₂]			Einkristall	Lit. 47
[PNP]₂[Pd(N₃)₄]^a			Einkristall	Lit. 47
[AsPh₄]₂[Pt(N₃)₄] · 2H₂O^a			Einkristall	Lit. 47
[AsPh₄]₂[Pt(N₃)₆]^a			Einkristall	Lit. 47

^a Verbindung bekannt und durch spektroskopische Methoden bereits charakterisiert.

6 Anhang

6.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$

6.1.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{Py-H}][\text{As}(\text{N}_3)_6]$

Formeleinheit	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{AsN}_{18}\text{P}$	$\text{C}_5\text{H}_6\text{AsN}_{19}$
Relative Molmasse [g mol^{-1}]	666.47	405.21
Farbe	farblose Prismen	gelbe Prismen
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C_2/c	$P\bar{1}$
a [\AA]	22.147(3)	6.8484(7)
b [\AA]	7.1943(8)	7.3957(8)
c [\AA]	18.766(2)	8.0930(8)
α [$^\circ$]	90.00	91.017(2)
β [$^\circ$]	98.635(2)	113.235(2)
γ [$^\circ$]	90.00	91.732(2)
V [\AA^3]	2956.1(6)	376.29(7)
Z	4	1
T [K]	183(2)	193(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.20 x 0.10 x 0.05	0.30 x 0.20 x 0.20
D_c [g cm^{-3}]	1.498	1.788
$F(000)$	1352	201
Diffraktometer	Siemens SMART-Flächendetektor	Siemens SMART-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	Mo-K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Meßbereich θ [$^\circ$]	1.86 bis 29.24	2.74 bis 28.62
Indexgrenzen	$-27 \leq h \leq 27$ $-7 \leq k \leq 8$ $-24 \leq l \leq 24$	$-8 \leq h \leq 8$ $-9 \leq k \leq 9$ $-10 \leq l \leq 10$
μ [mm^{-1}]	1.255	2.298
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS
Gemessen Reflexe	8213	2195
Unabhängige Reflexe	2869 ($R_{\text{int.}} = 0.0343$)	1147 ($R_{\text{int.}} = 0.0232$)
Reflexzahl	2399 [$F > 4\sigma(F)$]	1137 [$F > 4\sigma(F)$]
T_{min} , T_{max}	0.697835, 1.000000	0.3295, 0.5635
Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	-0.436, 0.574	-0.823, 0.492
Zahl der freien Parameter	241	115
GOOF	1.035	1.064
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R_1 = 0.0375$, $wR_1 = 0.0922$	$R_1 = 0.0402$, $wR_1 = 0.1082$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R_2 = 0.0501$, $wR_2 = 0.0986$	$R_2 = 0.0405$, $wR_2 = 0.1084$
Strukturlösung	direkte Methoden	heavy-atom-method
Strukturverfeinerung	As, C, N, P anisotrop H isotrop mit F^2	As, C, N anisotrop H isotrop mit F^2
CCDC-Nr.	140 555	162 492

6.1.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{PPh}_4][\text{As}(\text{N}_3)_6]$

Atom	x	y	z	U_{eq}
As	0.2500	0.2500	0	0.0281(1)
N1	0.2426(1)	0.2170(4)	0.1004(1)	0.0424(6)
N2	0.2810(1)	0.1154(3)	0.1348(1)	0.0392(6)
N3	0.3126(1)	0.0215(4)	0.1708(2)	0.0555(7)
N4	0.2441(1)	0.5152(4)	0.0083(1)	0.0403(6)
N5	0.2142(1)	0.5726(3)	0.0533(1)	0.0389(6)
N6	0.1870(2)	0.6347(4)	0.0933(2)	0.0691(9)
N7	0.3383(1)	0.2582(4)	0.0225(1)	0.0424(6)
N8	0.3623(1)	0.3972(4)	-0.002(1)	0.0382(6)
N9	0.3891(1)	0.5175(4)	-0.0169(2)	0.0521(7)
P1	0.5000	0.1939(2)	0.2500	0.0279(2)
C1	0.4338(1)	0.3398(4)	0.2397(1)	0.0298(5)
C2	0.4261(1)	0.4701(4)	0.1842(2)	0.0372(6)
C3	0.3750(1)	0.5838(5)	0.1746(2)	0.0432(7)
C4	0.3322(1)	0.5676(5)	0.2208(2)	0.0453(8)
C5	0.3399(1)	0.4412(5)	0.2762(2)	0.0456(8)
C6	0.3909(1)	0.3267(5)	0.2865(2)	0.0369(6)
C7	0.5003(1)	0.0428(4)	0.1742(1)	0.0297(5)
C8	0.4537(1)	0.0413(4)	0.1159(1)	0.0336(6)
C9	0.4548(1)	-0.0875(5)	0.0614(2)	0.0407(7)
C10	0.5023(1)	-0.2124(5)	0.0650(2)	0.0411(7)
C11	0.5489(1)	-0.2126(5)	0.1225(2)	0.0412(7)
C12	0.54801(1)	-0.0869(4)	0.1779(2)	0.0373(6)

6.1.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [Py-H][As(N₃)₆]

Atom	x	y	z	U _{eq}
As	0.5000	0.0000	0.0000	0.0245(2)
N1	0.4655(6)	0.2565(4)	0.0288(5)	0.0371(8)
N2	0.2840(6)	0.3075(5)	-0.0454(5)	0.0353(8)
N3	0.1216(8)	0.3652(6)	-0.1081(7)	0.060(1)
N4	0.6698(6)	-0.0146(5)	0.2548(5)	0.0322(8)
N5	0.7804(6)	0.1215(5)	0.3298(5)	0.0319(8)
N6	0.8855(7)	0.2390(6)	0.4104(6)	0.051(1)
N7	0.7564(5)	0.0711(5)	-0.0335(5)	0.0336(7)
N8	0.7598(5)	0.0291(4)	-0.1782(4)	0.0289(7)
N9	0.7753(7)	-0.031(6)	-0.3093(5)	0.046(1)
C1	0.3052(8)	0.4400(6)	-0.6188(7)	0.043(1)
C2	0.3893(8)	0.3711(6)	-0.4522(6)	0.037(1)
C3	0.5859(8)	0.4311(6)	-0.3308(6)	0.040(1)

6.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_{2.81}(\text{N}_3)_{3.19}]$

6.2.1 Angaben zu der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{PPh}_4][\text{SbCl}_{2.81}(\text{N}_3)_{3.19}]$

Formeleinheit	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_{2.81}\text{N}_{9.56}\text{PSb}$
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	694.76
Farbe	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
<i>a</i> [Å]	7.6175(6)
<i>b</i> [Å]	13.5093(8)
<i>c</i> [Å]	27.053(2)
α [°]	90.0
β [°]	90.00
γ [°]	90.0
<i>V</i> [Å³]	2784.0(4)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> [K]	200(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.13 x 0.09 x 0.13
<i>D_c</i> [g cm⁻³]	1.658
<i>F</i>(000)	1379
Diffraktometer	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich θ [°]	1.68 bis 25.83
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 9$ $-15 \leq k \leq 16$ $-33 \leq l \leq 32$
μ [mm⁻¹]	1.352
Absorptionskorrektur	numerisch
Gemessen Reflexe	15372
Unabhängige Reflexe	5337 ($R_{\text{int.}} = 0.1112$)
Reflexzahl	3199 [$F > 4\sigma(F)$]
Restelektrendichte [e Å⁻³]	-0.853, 1.039
Zahl der freien Parameter	382
GOOF	0.839
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R_1 = 0.0490$, $wR_1 = 0.0997$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R_2 = 0.0935$, $wR_2 = 0.1119$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	C, Cl, N, P, Sb anisotrop H isotrop mit F^2

6.2.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [PPh₄][SbCl_{2.81}(N₃)_{3.19}]

Atom	x	y	z	U _{eq}
Sb	0.23249(7)	0.02390(4)	0.84490(1)	0.0458(1)
Cl1	-0.0641(3)	0.0407(2)	0.8639(1)	0.0719(8)
Cl2	0.2599(5)	-0.0987(2)	0.90846(8)	0.0609(7)
Cl4	0.188(0)	0.148(0)	0.7875(8)	0.080(9)
N1	0.245(0)	0.123(0)	0.788(1)	0.08(1)
N2	0.160(0)	0.214(0)	0.7956(6)	0.051(5)
N3	0.113(0)	0.286(1)	0.8029(6)	0.075(7)
Cl3	0.258(2)	0.1487(7)	0.9070(4)	0.045(4)
N4	0.316(0)	0.136(2)	0.8907(7)	0.052(7)
N5	0.260(0)	0.137(1)	0.932(1)	0.035(4)
N6	0.219(2)	0.1353(9)	0.9722(6)	0.061(6)
N10	0.179(2)	-0.089(1)	0.7886(6)	0.050(4)
N11	0.112(2)	-0.120(1)	0.7959(5)	0.056(4)
N12	-0.005(0)	-0.195(2)	0.8033(6)	0.170(7)
N7	0.503(1)	0.015(1)	0.8307(4)	0.067(3)
N8	0.542(1)	-0.049(1)	0.8213(4)	0.071(4)
N9	0.618(2)	-0.125(1)	0.8042(6)	0.138(6)
P1	0.0321(2)	0.0222(2)	0.60399(6)	0.0304(4)
C11	-0.1177(9)	0.0743(6)	0.6481(3)	0.033(2)
C21	-0.100(1)	0.0563(6)	0.6979(3)	0.040(2)
C31	-0.224(1)	0.0953(6)	0.7302(3)	0.047(2)
C41	-0.360(1)	0.1522(8)	0.7123(3)	0.059(3)
C51	-0.376(1)	0.1717(7)	0.6631(3)	0.046(2)
C61	-0.254(1)	0.1325(5)	0.6302(2)	0.040(2)
C12	0.170(1)	0.1152(6)	0.5779(3)	0.033(2)
C22	0.145(1)	0.2169(7)	0.5876(3)	0.047(2)
C32	0.258(2)	0.02841(6)	0.5663(3)	0.057(2)
C42	0.393(1)	0.2559(8)	0.5367(3)	0.052(2)
C52	0.424(1)	0.1561(8)	0.5271(3)	0.055(3)
C62	0.309(1)	0.0859(6)	0.5484(3)	0.038(2)
C13	-0.0990(9)	-0.0322(6)	0.5573(2)	0.031(2)
C23	-0.062(1)	-0.0237(7)	0.5073(3)	0.044(2)
C33	-0.169(1)	-0.0647(7)	0.4725(3)	0.054(3)
C43	-0.316(1)	-0.1206(7)	0.4869(3)	0.055(3)
C53	-0.350(1)	-0.1315(7)	0.5363(3)	0.049(2)
C63	-0.247(1)	-0.0904(5)	0.5715(2)	0.037(2)
C14	0.177(1)	-0.0643(6)	0.6311(3)	0.035(12)
C24	0.3062(9)	-0.0320(7)	0.6631(3)	0.042(2)
C34	0.429(1)	-0.961(8)	0.6835(3)	0.054(2)
C44	0.422(1)	-0.1972(7)	0.6694(3)	0.053(2)
C54	0.300(2)	-0.2293(7)	0.6378(4)	0.076(3)
C64	0.175(1)	-0.1652(7)	0.6176(4)	0.059(3)

6.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von [NEt₄][SbCl₆] und [PPh₄][SbCl₄] · CHCl₃

6.3.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von [NEt₄][SbCl₆] und [PPh₄][SbCl₄] · CHCl₃

Formeleinheit	C ₈ H ₂₀ Cl ₆ NSb	C ₅₀ H ₄₂ Cl ₁₄ P ₂ Sb ₂
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	464.70	1444.58
Farbe	farblose Platten	farblose Nadeln
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	7.1689(8)	11.3932(9)
<i>b</i> [Å]	10.199(1)	11.502(1)
<i>c</i> [Å]	11.716(1)	23.445(2)
α [°]	90.00	85.229(9)
β [°]	102.69(1)	87.607(9)
γ [°]	90.00	70.98(1)
<i>V</i> [Å³]	835.7(2)	2894.3(4)
<i>Z</i>	2	2
<i>T</i> [K]	200(2)	200(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.37 x 0.30 x 0.12	0.24 x 0.18 x 0.16
<i>D_c</i> [g cm⁻³]	1.847	1.658
<i>F</i>(000)	456	1424
Diffraktometer	Stoe IPDS-Flächendetektor	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 0.71073 Å	Mo-K α , λ = 0.71073 Å
Meßbereich θ [°]	2.68 bis 27.88	1.74 bis 23.95
Indexgrenzen	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 25
μ [mm⁻¹]	2.587	1.669
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Gemessen Reflexe	7456	6030
Unabhängige Reflexe	1970 (<i>R</i> _{int.} = 0.0663)	5076 (<i>R</i> _{int.} = 0.0271)
Reflexzahl	1757 [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	3787 [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.4559, 0.7692	
Restelektrendichte [e Å⁻³]	-1.056, 0.741	-0.406, 0.694
Zahl der freien Parameter	109	613
GOOF	1.403	0.908
<i>R</i> [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] bzw.	<i>R</i> 1 = 0.0424, <i>wR</i> 1 = 0.1140	<i>R</i> 1 = 0.0326, <i>wR</i> 1 = 0.0716
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)] <i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> 2 = 0.0488, <i>wR</i> 2 = 0.1162	<i>R</i> 2 = 0.0496, <i>wR</i> 2 = 0.0758
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	C, Cl, N, Sb anisotrop H isotrop mit <i>F</i> ²	C, Cl, P, Sb anisotrop H isotrop mit <i>F</i> ²

6.3.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [PPh₄][SbCl₄] · CHCl₃

Atom	x	y	z	U _{eq}
Sb1	0.22159(5)	0.45444(4)	0.71991(1)	0.0242(1)
Sb2	0.51636(4)	0.53511(4)	0.78543(1)	0.0223(1)
Cl11	0.0602(2)	0.5740(2)	0.64921(7)	0.0387(6)
Cl21	0.1608(2)	0.2714(2)	0.71314(6)	0.0374(5)
Cl31	0.3744(2)	0.3982(2)	0.64535(7)	0.0518(7)
Cl41	0.4237(2)	0.3195(2)	0.78828(6)	0.0321(5)
Cl12	0.3084(2)	0.6714(2)	0.71876(6)	0.0297(5)
Cl22	0.3750(2)	0.5925(2)	0.86255(6)	0.0368(5)
Cl32	0.5798(2)	0.7162(2)	0.79060(6)	0.0340(5)
Cl42	0.6765(2)	0.4112(2)	0.85336(7)	0.0431(6)
P1	0.1197(2)	0.2916(2)	0.92033(6)	0.0199(5)
P2	-0.2572(2)	0.0008(2)	0.56726(6)	0.0194(5)
C111	0.2374(7)	0.3047(7)	0.9640(2)	0.027(2)
C211	0.3467(8)	0.3202(8)	0.9391(3)	0.035(2)
C311	0.4371(9)	0.3310(9)	0.9721(3)	0.045(3)
C411	0.424(1)	0.327(1)	1.0319(3)	0.050(3)
C511	0.3174(9)	0.3133(9)	1.0570(3)	0.044(3)
C611	0.2246(8)	0.3006(7)	1.0239(2)	0.031(2)
C121	0.0602(6)	0.4304(6)	0.8738(2)	0.024(2)
C221	-0.0180(8)	0.4343(8)	0.8303(3)	0.037(3)
C321	-0.0748(8)	0.5459(8)	0.7986(3)	0.034(2)
C421	-0.0489(8)	0.6486(8)	0.8091(3)	0.039(2)
C521	0.0318(9)	0.6434(8)	0.8515(3)	0.045(3)
C621	0.0879(9)	0.5355(7)	0.8851(3)	0.037(2)
C131	0.1754(7)	0.1553(6)	0.8819(2)	0.025(2)
C231	0.0890(8)	0.1167(7)	0.8549(2)	0.032(2)
C331	0.128(1)	0.0088(8)	0.8270(3)	0.042(3)
C431	0.251(1)	-0.0604(8)	0.8258(3)	0.046(3)
C531	0.333(1)	-0.021(1)	0.8519(4)	0.056(3)
C631	0.2972(9)	0.0858(9)	0.8802(3)	0.047(3)
C141	-0.0083(8)	0.2749(7)	0.9649(2)	0.020(2)
C241	-0.1202(8)	0.3599(8)	0.9644(2)	0.027(2)
C341	-0.2187(9)	0.3429(9)	0.9995(3)	0.031(2)
C441	-0.194(1)	0.2334(9)	1.0344(3)	0.039(3)
C541	-0.0781(9)	0.1465(8)	1.0342(3)	0.033(3)
C641	0.0150(9)	0.1637(8)	1.0000(2)	0.033(2)

C112	-0.1296(7)	-0.0001(6)	0.6092(2)	0.023(2)
C212	-0.0681(8)	0.0862(7)	0.5977(3)	0.035(2)
C312	0.0333(9)	0.0784(9)	0.6296(3)	0.047(3)
C412	0.0769(9)	-0.0166(9)	0.6722(3)	0.043(3)
C512	0.0141(8)	-0.0995(8)	0.6836(3)	0.038(2)
C612	-0.0889(8)	-0.0919(7)	0.6533(2)	0.029(2)
C122	-0.2108(7)	-0.1243(6)	0.5221(2)	0.023(2)
C222	-0.1104(8)	-0.2259(7)	0.5341(3)	0.035(2)
C322	-0.080(1)	-0.3242(8)	0.5004(3)	0.045(3)
C422	-0.1527(9)	-0.3196(8)	0.4534(3)	0.039(3)
C522	-0.2831(7)	-0.1198(7)	0.4748(2)	0.028(2)
C622	-0.2510(8)	-0.2188(8)	0.4413(3)	0.035(2)
C132	-0.3794(7)	-0.0129(6)	0.6154(2)	0.023(2)
C232	-0.4132(8)	0.0615(7)	0.6600(2)	0.028(2)
C332	-0.5113(8)	0.0564(8)	0.6968(3)	0.036(2)
C432	-0.5682(7)	-0.0318(8)	0.6885(3)	0.037(2)
C532	-0.5343(8)	-0.1057(8)	0.6452(3)	0.036(2)
C632	-0.4397(7)	-0.0987(7)	0.6072(2)	0.030(2)
C142	-0.3143(8)	0.1412(7)	0.5217(2)	0.026(2)
C242	-0.4281(9)	0.2244(8)	0.5308(3)	0.029(2)
C342	-0.474(1)	0.329(1)	0.4937(3)	0.050(3)
C442	-0.398(1)	0.3468(9)	0.4478(3)	0.047(3)
C542	-0.285(1)	0.265(1)	0.4381(3)	0.046(3)
C642	-0.2375(9)	0.1587(8)	0.4749(2)	0.035(3)
C1	0.803(1)	0.458(1)	0.6388(3)	0.051(3)
C11A	0.7705(3)	0.4221(3)	0.57081(9)	0.073(1)
C11B	0.7865(4)	0.3504(3)	0.6919(1)	0.010(1)
C11C	0.7101(3)	0.6049(3)	0.6532(1)	0.0720(9)
C2	0.701(1)	0.0935(9)	0.8409(3)	0.056(3)
C12A	0.7760(3)	0.0922(3)	0.90584(9)	0.076(1)
C12B	0.8018(3)	0.0995(4)	0.7835(1)	0.085(1)
C12C	0.6569(4)	-0.0359(3)	0.8393(2)	1.25(2)

6.3.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{NEt}_4][\text{SbCl}_6]$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0240(2)
C11	-0.2511(2)	0.0611(2)	0.0886(1)	0.0365(3)
C12	0.0596(2)	-0.1845(2)	0.1252(1)	0.0383(3)
C13	0.2193(2)	0.1233(2)	0.1397(1)	0.0438(4)
N	0.0000	0.0000	0.5000	0.030(1)
C1	0.108(2)	0.079(1)	0.6078(9)	0.031(2)
C11	0.325(2)	0.079(2)	0.625(2)	0.039(4)
C2	0.062(2)	-0.129(1)	0.496(1)	0.031(2)
C22	0.061(6)	-0.204(3)	0.602(2)	0.032(5)
C3	-0.211(2)	0.017(1)	0.506(1)	0.034(3)
C33	-0.347(1)	-0.0459(9)	0.4048(8)	0.041(5)
C4	0.027(1)	0.0774(9)	0.3893(8)	0.024(2)
C44	-0.053(5)	0.218(3)	0.368(2)	0.028(4)

6.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$

6.4.1 Angaben zu der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$

Formeleinheit	ClN_6Sb
Relative Molmasse [g mol^{-1}]	241.26
Farbe	farblose Prismen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C_2/c
a [Å]	11.694(4)
b [Å]	7.751(4)
c [Å]	12.241(5)
α [°]	90.0
β [°]	100.45(1)
γ [°]	90.0
V [Å ³]	1091.2(8)
Z	8
T [K]	183(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.20 x 0.10 x 0.10
D_c [g cm^{-3}]	2.937
$F(000)$	880
Diffraktometer	Siemens SMART-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich θ [°]	3.17 bis 28.25
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14$ $-9 \leq k \leq 9$ $-15 \leq l \leq 15$
μ [mm^{-1}]	5.437
Absorptionskorrektur	SADABS
gemessen Reflexe	2764
unabhängige Reflexe	1046 ($R_{\text{int.}} = 0.0631$)
Reflexzahl	808 [$F > 4\sigma(F)$]
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.783947, 0.862103
Restelektrodichte [e Å^{-3}]	-1.211, 1.324
Zahl der freien Parameter	73
GOOF	1.010
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R_1 = 0.0394$, $wR_1 = 0.0903$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R_2 = 0.0600$, $wR_2 = 0.0956$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	As, C, Cl, N, O anisotrop
CSD-Nr.	411 493

6.4.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{SbCl}(\text{N}_3)_2$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb	0.91420(5)	0.23404(6)	0.47554(4)	0.0249(2)
Cl1	0.10832(2)	0.3500(3)	0.5986(2)	0.0314(5)
N4	0.8059(6)	0.3586(9)	0.5755(6)	0.030(2)
N5	0.8393(6)	0.489(1)	0.6262(6)	0.031(2)
N2	0.8868(7)	0.0052(9)	0.6433(9)	0.035(2)
N1	0.9195(7)	0.0044(9)	0.5751(7)	0.033(2)
N6	0.8685(8)	0.6119(9)	0.6731(6)	0.040(2)
N3	0.8446(9)	-0.003(1)	0.7325(8)	0.058(3)

6.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2(\text{N}_3) \cdot 2 \text{Pyridin}$

6.5.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$ und $\text{SbCl}_2(\text{N}_3) \cdot 2 \text{Pyridin}$

Formeleinheit	$\text{C}_5\text{H}_5\text{AsClN}_7$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{Sb}$
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	273.53	392.88
Farbe	farblose Prismen	farblose Prismen
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pbca$
<i>a</i> [Å]	7.3826(8)	6.5566(5)
<i>b</i> [Å]	8.0314(9)	13.635(1)
<i>c</i> [Å]	9.612(1)	30.901(2)
α [°]	108.497(2)	90.00
β [°]	103.881(2)	90.00
γ [°]	101.632(2)	90.00
<i>V</i> [Å³]	500.22(9)	2762.4(4)
<i>Z</i>	2	8
<i>T</i> [K]	193(2)	193(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.30 x 0.30 x 0.30	0.30 x 0.30 x 0.30
<i>D_c</i> [g cm⁻³]	1.816	1.889
<i>F</i>(000)	268	1520
Diffraktometer	Siemens SMART-Flächendetektor	Siemens SMART-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	Mo-K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Meßbereich θ [°]	2.36 bis 28.73	2.64 bis 29.07
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 8$ $-10 \leq k \leq 10$ $-11 \leq l \leq 10$	$-8 \leq h \leq 8$ $-17 \leq k \leq 17$ $-30 \leq l \leq 41$
μ [mm⁻¹]	3.637	2.373
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS
gemessen Reflexe	2847	14636
unabhängige Reflexe	1494 ($R_{\text{int.}} = 0.0171$)	2796 ($R_{\text{int.}} = 0.0285$)
Reflexzahl	1376 [$F > 4\sigma(F)$]	2369 [$F > 4\sigma(F)$]
T_{min}, T_{max}	0.5836, 0.6896	0.4301, 0.5834
Restelektronendichte [e Å⁻³]	-0.419, 0.493	-0.494, 0.267
Zahl der freien Parameter	127	163
GOOF	1.042	1.116
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R1 = 0.0248$, $wR1 = 0.0652$	$R1 = 0.0243$, $wR1 = 0.0530$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R2 = 0.0278$, $wR2 = 0.0668$	$R2 = 0.0326$, $wR2 = 0.0551$
Strukturlösung	heavy-atom-method	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	As, C, Cl, N anisotrop H isotrop mit F^2	C, Cl, N, Sb anisotrop H isotrop mit F^2

6.5.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{AsCl}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Pyridin}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
As	0.71203(4)	0.90151(3)	0.96696(3)	0.0250(1)
Cl	0.7071(1)	1.0583(1)	1.23368(9)	0.0426(2)
N1	0.7283(4)	0.7477(3)	0.7434(3)	0.0287(6)
N2	0.9433(4)	0.8452(3)	1.0455(3)	0.0297(6)
N3	0.9519(4)	0.7875(3)	1.1481(3)	0.0334(6)
N4	0.9718(5)	0.7338(5)	1.2454(4)	0.061(1)
N5	0.5377(4)	0.6755(3)	0.9443(3)	0.0318(6)
N6	0.4189(5)	0.6844(3)	1.0080(4)	0.0384(7)
N7	0.2987(6)	0.6770(5)	1.0647(5)	0.0695(12)
C1	0.6963(4)	0.8232(4)	0.6377(4)	0.0340(7)
C2	0.7068(5)	0.7422(5)	0.4925(4)	0.0460(9)
C3	0.7488(5)	0.5768(5)	0.4547(4)	0.0440(9)
C4	0.7814(5)	0.4983(4)	0.5617(4)	0.0386(8)
C5	0.7721(5)	0.5873(4)	0.7063(4)	0.0361(8)

6.5.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{SbCl}_2(\text{N}_3) \cdot 2 \text{Pyridin}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb	0.21878(3)	0.02424(1)	0.13729(1)	0.0290(1)
Cl1	0.2462(1)	0.12268(6)	0.20528(3)	0.0415(1)
Cl2	0.4341(1)	0.13800(6)	0.09119(3)	0.0476(2)
N1	-0.0320(3)	0.1117(2)	0.12222(8)	0.0341(5)
N2	-0.0063(3)	0.1984(2)	0.11581(8)	0.0332(5)
N3	0.0057(5)	0.2806(2)	0.1095(1)	0.0542(8)
N4	0.0850(4)	-0.0573(2)	0.07197(8)	0.0324(5)
N5	-0.0533(3)	-0.0641(2)	0.17107(7)	0.0302(5)
C1	-0.2130(5)	-0.0247(2)	0.1916(1)	0.0388(7)
C2	-0.3559(5)	-0.0803(2)	0.2125(1)	0.0413(7)
C3	-0.3362(5)	-0.1805(2)	0.2127(1)	0.0441(8)
C4	-0.1714(5)	-0.2217(2)	0.1919(1)	0.0450(8)
C5	-0.0327(4)	-0.1619(2)	0.1717(1)	0.0363(7)
C6	0.2178(5)	-0.0781(2)	0.0406(1)	0.0406(7)
C7	0.1627(5)	-0.1240(2)	0.0025(1)	0.0443(8)
C8	-0.0375(5)	-0.1504(2)	-0.0031(1)	0.0448(8)
C9	-0.1753(5)	-0.1301(2)	0.0294(1)	0.0438(8)
C10	-0.1095(4)	-0.0827(2)	0.0660(1)	0.0380(7)

6.6 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von SbCl₅ · NCCl und SbCl₅ · NCCN · SbCl₅

6.6.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von SbCl₅ · NCCl und SbCl₅ · NCCN · SbCl₅

Formeleinheit	CCl ₆ NSb	C ₂ Cl ₁₀ N ₂ Sb ₂
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	360.47	650.04
Farbe	farblose Nadeln	farblose Nadeln
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	12.723(1)	10.8440(8)
<i>b</i> [Å]	9.473(1)	6.0812(5)
<i>c</i> [Å]	7.8097(8)	12.3062(9)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	90.0	92.255(2)
γ [°]	90.0	90.0
<i>V</i> [Å³]	941.3(2)	810.1(1)
<i>Z</i>	4	2
<i>T</i> [K]	183(2)	193(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.10 x 0.10 x 0.05	0.20 x 0.05 x 0.05
<i>D_c</i> [g cm⁻³]	2.544	2.622
<i>F</i>(000)	664	664
Diffraktometer	Siemens SMART-Flächendetektor	Siemens SMART-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich θ [°]	3.06 bis 22.97	1.88 bis 29.37
Indexgrenzen	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -7 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
μ [mm⁻¹]	4.555	4.953
Absorptionskorrektur	SADABS	SADABS
gemessen Reflexe	3783	4533
unabhängige Reflexe	687 (<i>R</i> _{int.} = 0.0297)	1450 (<i>R</i> _{int.} = 0.0278)
Reflexzahl	653 [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	1306 [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.3337, 0.5714	0.416406, 0.694599
Restelektrendichte [e Å⁻³]	-0.793, 0.523	-1.992, 1.106
Zahl der freien Parameter	49	73
GOOF	1.124	1.090
<i>R</i> [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] bzw.	<i>R</i> 1 = 0.0242, <i>wR</i> 1 = 0.0587	<i>R</i> 1 = 0.0369, <i>wR</i> 1 = 0.0941
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)] <i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> 2 = 0.0254, <i>wR</i> 2 = 0.0595	<i>R</i> 2 = 0.0421, <i>wR</i> 2 = 0.0975
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	C, Cl, N, Sb anisotrop	C, Cl, N, Sb anisotrop
CCDC-Nr.	149 754	149 755

6.6.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCl}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb1	0.41627(3)	0.2500	0.78752(5)	0.0243(1)
C1	0.5572(5)	0.2500	1.1604(9)	0.028(1)
C11	0.3295(1)	0.2500	0.5260(2)	0.0493(5)
C12	0.53738(8)	0.0766(1)	0.7115(1)	0.0352(3)
C13	0.31173(8)	0.0769(1)	0.9154(2)	0.0382(3)
C14	0.31173(8)	0.0769(1)	0.9154(2)	0.0382(3)
C15	0.53738(8)	0.0766(1)	0.7115(1)	0.0352(3)
C16	0.6311(1)	0.2500	1.3249(2)	0.0419(4)
N1	0.5052(4)	0.2500	1.0419(7)	0.034(1)

6.6.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{SbCl}_5 \cdot \text{NCCN} \cdot \text{SbCl}_5$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb	0.73139(3)	0.01998(5)	0.63438(3)	0.0205(1)
C	0.9613(6)	0.4179(9)	0.5183(4)	0.024(1)
C11	0.5885(2)	-0.1982(2)	0.7107(1)	0.0364(4)
C12	0.7536(2)	-0.1682(2)	0.4716(1)	0.0315(4)
C13	0.9105(2)	-0.1562(2)	0.7008(1)	0.0342(4)
C14	0.7591(2)	0.2733(2)	0.7738(1)	0.0354(4)
C15	0.6026(2)	0.2662(2)	0.5425(1)	0.0320(4)
N	0.8982(5)	0.2826(8)	0.5487(4)	0.029(1)

6.7 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2[\text{As}_4\text{O}_2\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

6.7.1 Angaben zu der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von



Formeleinheit	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{As}_4\text{Cl}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$
Relative Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	916.56
Farbe	farblose Prismen
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fmmm</i>
<i>a</i> [\AA]	11.4144(8)
<i>b</i> [\AA]	14.732(1)
<i>c</i> [\AA]	19.803(2)
α [$^\circ$]	90.0
β [$^\circ$]	90.0
γ [$^\circ$]	90.0
<i>V</i> [\AA^3]	3329.9(5)
<i>Z</i>	4
<i>T</i> [K]	200(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.20 x 0.30 x 0.35
<i>D_c</i> [g cm^{-3}]	1.828
<i>F</i>(000)	1792
Diffraktometer	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Meßbereich θ [$^\circ$]	2.06 bis 25.85
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 18$ $-24 \leq l \leq 24$
μ [mm^{-1}]	4.800
Absorptionskorrektur	numerisch
Gemessen Reflexe	5870
Unabhängige Reflexe	903 ($R_{\text{int}} = 0.0384$)
Reflexzahl	802 [$F > 4\sigma(F)$]
T_{min}, T_{max}	0.3287, 0.4676
Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	-0.696, 0.986
Zahl der freien Parameter	59
GOOF	1.081
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R1 = 0.0294$, $wR1 = 0.0844$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R2 = 0.0331$, $wR2 = 0.0860$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	As, C, Cl, N, O anisotrop H isotrop mit F^2
CCDC-Nr.	155 602

**6.7.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von
[NMe₄]₂[As₄O₂Cl₁₀] · 2CH₃CN**

Atom	x	y	z	U _{eq}
As	0.5000	0.10547(3)	0.09639(2)	0.0299(2)
Cl _{bridg.}	0.6608(2)	0.0000	0.0000	0.0461(4)
Cl _{term.}	0.64309(9)	0.16119(7)	0.15990(5)	0.0551(3)
O	0.5000	0.0000	0.1385(2)	0.038(1)
C01	0.943(1)	0.1989(8)	0.0000	0.050(3)
C02	0.850(1)	0.2261(7)	0.0000	0.044(2)
N01	0.7500	0.2500	0.0000	0.091(3)
N1	0.5000	0.5000	0.1497(3)	0.043(1)
C11	0.5000	0.396(1)	0.170(1)	0.064(5)
C21	0.598(0)	0.5000	0.0965(9)	0.091(8)
C31	0.5000	0.5000	0.082(0)	0.06(2)
C41	0.602(0)	0.530(0)	0.200(0)	0.08(1)
C61	0.459(0)	0.568(0)	0.196(2)	0.07(1)
C71	0.621(1)	0.533(0)	0.160(0)	0.08(0)

6.8 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$

6.8.1 Angaben zu der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$

Formeleinheit	$\text{H}_4\text{Cl}_6\text{NSb}$
Relative Molmasse $[\text{g mol}^{-1}]$	352.52
Farbe	farblose Prismen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C_2/c
a [\AA]	11.972(4)
b [\AA]	6.259(1)
c [\AA]	11.999(4)
α [$^\circ$]	90.0
β [$^\circ$]	101.56(4)
γ [$^\circ$]	90.0
V [\AA^3]	880.9(5)
Z	4
T [K]	200(3)
Kristallabmessungen [mm]	0.25 x 0.10 x 0.05
D_c [g cm^{-3}]	2.658(2)
$F(000)$	656
Diffraktometer	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Meßbereich θ [$^\circ$]	3.69 bis 25.78
Indexgrenzen	$-7 \leq h \leq 14$ $-7 \leq k \leq 7$ $-13 \leq l \leq 4$
μ [mm^{-1}]	4.863
Absorptionskorrektur	numerisch
Gemessen Reflexe	863
Unabhängige Reflexe	519 ($R_{\text{int}} = 0.0266$)
Reflexzahl	425 [$F > 4\sigma(F)$]
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.8432, 0.9045
Restelektronendichte [e \AA^{-3}]	-0.382, 0.310
Zahl der freien Parameter	49
GOOF	0.943
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R1 = 0.0205$, $wR1 = 0.0386$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R2 = 0.0275$, $wR2 = 0.0396$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Cl, N, Sb anisotrop H isotrop mit F^2

6.8.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{NH}_4][\text{SbCl}_6]$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Sb	0.7500	0.2500	0.5000	0.0099(1)
Cl1	0.6494(1)	0.5583(1)	0.5357(1)	0.0194(3)
Cl2	0.9211(1)	0.3895(1)	0.6093(1)	0.0197(3)
Cl3	0.7105(1)	0.0862(1)	0.6653(1)	0.0192(3)
N	0.5000	0.3981(9)	0.7500	0.029(2)
H1	0.559(3)	0.317(3)	0.78(1)	0.15(5)
H2	0.52(1)	0.480(3)	0.695(5)	0.20(7)

6.9 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Pd(PPh₃)₂(N₃)₂ und Pd(AsPh₃)₂(N₃)₂

6.9.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von Pd(PPh₃)₂(N₃)₂ und Pd(AsPh₃)₂(N₃)₂

Formeleinheit	C ₃₆ H ₃₀ N ₆ P ₂ Pd	C ₃₆ H ₃₀ As ₂ N ₆ Pd
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	715.00	802.93
Farbe	orange Platten	orange Prismen
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.282(2)	9.363(1)
<i>b</i> [Å]	9.883(7)	10.019(2)
<i>c</i> [Å]	10.236(5)	10.050(2)
α [°]	111.66(4)	112.39(2)
β [°]	92.19(3)	93.41(2)
γ [°]	105.55(3)	108.71(2)
<i>V</i> [Å³]	830.8(7)	807.7(2)
<i>Z</i>	1	1
<i>T</i> [K]	293(2)	200(3)
Kristallabmessungen [mm]	0.33 x 0.25 x 0.20	0.16 x 0.14 x 0.11
<i>D_c</i> [g cm⁻³]	1.429	1.6508(4)
<i>F</i>(000)	364	400
Diffraktometer	Siemens P4	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , λ = 0.71073 Å	Mo-K α , λ = 0.71073 Å
Meßbereich θ [°]	2.17 bis 25.00	2.24 bis 25.96
Indexgrenzen	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
μ [mm⁻¹]	0.690	2.643
Absorptionskorrektur	PSI-scan	numerisch
gemessen Reflexe	3033	5699
unabhängige Reflexe	2839 (<i>R</i> _{int.} = 0.0214)	2945 (<i>R</i> _{int.} = 0.0249)
Reflexzahl	2607 [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]	2227 [<i>F</i> > 4 σ (<i>F</i>)]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.913, 1.000	0.6913, 0.7906
Restelektronendichte [e Å⁻³]	-1.281, 0.388	-0.491, 0.296
Zahl der freien Parameter	205	265
GOOF	1.055	0.875
<i>R</i> [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)] bzw.	<i>R</i> 1 = 0.0354, <i>wR</i> 1 = 0.0895	<i>R</i> 1 = 0.0202, <i>wR</i> 1 = 0.0419
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i>)] <i>R</i> (alle Daten)	<i>R</i> 2 = 0.0412, <i>wR</i> 2 = 0.0965	<i>R</i> 2 = 0.0334, <i>wR</i> 2 = 0.0438
Strukturlösung	heavy-atom-method	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	C, N, P, Pd anisotrop H isotrop mit <i>F</i> ²	As, C, N, Pd anisotrop H isotrop mit <i>F</i> ²
CCDC-Nr.	158 551	158 552

6.9.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	0.5000	0.5000	0.5000	0.0391(1)
P1	0.4810(1)	0.2829(1)	0.29411(9)	0.0362(2)
N1	0.3878(4)	0.3736(4)	0.6021(4)	0.0521(8)
N2	0.2547(4)	0.3448(4)	0.6012(4)	0.0554(8)
N3	0.1268(5)	0.3099(6)	0.6055(5)	0.084(1)
C1	0.3654(4)	0.2683(4)	0.1389(4)	0.0433(8)
C2	0.3710(5)	0.3956(6)	0.1155(6)	0.068(1)
C3	0.2880(6)	0.3839(8)	-0.0060(7)	0.090(2)
C4	0.1986(6)	0.2475(8)	-0.0997(6)	0.084(2)
C5	0.1896(6)	0.1183(7)	-0.0775(5)	0.082(2)
C6	0.2729(6)	0.1276(5)	0.0401(4)	0.065(1)
C7	0.6692(4)	0.2919(4)	0.2465(4)	0.0402(8)
C8	0.7855(5)	0.3222(5)	0.3513(4)	0.060(1)
C9	0.9308(5)	0.3322(6)	0.3211(6)	0.075(1)
C10	0.9622(5)	0.3179(7)	0.1878(6)	0.079(2)
C11	0.8486(5)	0.2880(6)	0.0834(5)	0.067(1)
C12	0.7015(4)	0.2749(4)	0.1114(4)	0.0474(9)
C13	0.4070(4)	0.0992(4)	0.3053(4)	0.0454(8)
C14	0.2600(5)	0.0588(5)	0.3342(5)	0.064(1)
C15	0.2033(8)	-0.0816(7)	0.3466(5)	0.094(2)
C16	0.291(1)	-0.1775(6)	0.3285(6)	0.105(3)
C17	0.4339(9)	-0.1355(6)	0.3003(6)	0.095(2)
C18	0.4940(6)	0.0016(5)	0.2881(5)	0.065(1)

6.9.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Pd}(\text{AsPh}_3)_2(\text{N}_3)_2$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	0.5000	0.5000	0.5000	0.0177(1)
As1	0.48439(3)	0.27220(3)	0.28709(3)	0.0176(1)
N1	0.3851(3)	0.3748(3)	0.6047(3)	0.0258(5)
N2	0.2466(3)	0.3271(3)	0.5817(3)	0.0287(6)
N3	0.1152(3)	0.2746(4)	0.5646(4)	0.0529(8)
C1	0.3494(3)	0.2360(3)	0.1128(3)	0.0199(5)
C2	0.3641(3)	0.3612(4)	0.0776(3)	0.0269(6)
C3	0.2720(3)	0.3360(4)	-0.0488(4)	0.0335(7)
C4	0.1644(3)	0.1911(4)	-0.1375(3)	0.0337(7)
C5	0.1479(3)	0.0680(4)	-0.1013(3)	0.0328(7)
C6	0.2411(3)	0.0906(3)	0.0243(3)	0.0257(6)
C7	0.6837(3)	0.3020(3)	0.2336(3)	0.0188(5)
C8	0.8076(3)	0.3331(3)	0.3385(3)	0.0264(6)
C9	0.9529(3)	0.3606(4)	0.3070(3)	0.0339(7)
C10	0.9751(3)	0.3595(4)	0.1726(4)	0.0336(7)
C11	0.8529(3)	0.3290(4)	0.0684(3)	0.0321(7)
C12	0.7058(3)	0.2990(3)	0.0979(3)	0.0237(6)
C13	0.4222(3)	0.0738(3)	0.2981(3)	0.0185(5)
C14	0.2822(3)	0.0175(3)	0.3360(3)	0.0252(6)
C15	0.2403(3)	-0.1205(4)	0.3507(3)	0.0325(7)
C16	0.3379(3)	-0.2011(3)	0.3305(3)	0.0307(7)
C17	0.4763(3)	-0.1468(3)	0.2927(3)	0.0292(6)
C18	0.5187(3)	-0.0093(3)	0.2769(3)	0.0231(6)

6.10 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2(\text{N}_3)_2$ und $\text{Pd}(\text{2-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$

6.10.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2(\text{N}_3)_2$ und $\text{Pd}(\text{2-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$

Formeleinheit	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Pd}$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Pd}$
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	448.77	417.55
Farbe	gelbes Parallelepiped	braune Platten
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<i>a</i> [Å]	8.728(3)	6.417(1)
<i>b</i> [Å]	12.032(3)	13.398(2)
<i>c</i> [Å]	8.796(2)	8.332(1)
α [°]	90.0	90.0
β [°]	103.01(2)	90.83(2)
γ [°]	90.0	90.0
<i>V</i> [Å³]	900.0(4)	716.2(2)
<i>Z</i>	2	2
<i>T</i> [K]	293(2)	200(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.13 x 0.33 x 0.37	0.40 x 0.10 x 0.05
<i>D_c</i> [g cm⁻³]	1.656	1.936
<i>F</i>(000)	448	408
Diffraktometer	Nonius CAD4	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich θ [°]	2.92 bis 23.97	2.88 bis 25.70
Indexgrenzen	$0 \leq h \leq 9$ $0 \leq k \leq 13$ $-10 \leq l \leq 9$	$-7 \leq h \leq 7$ $-16 \leq k \leq 16$ $-10 \leq l \leq 10$
μ [mm⁻¹]	1.052	1.673
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
gemessen Reflexe	1496	3974
unabhängige Reflexe	1399 ($R_{\text{int.}} = 0.0524$)	1296 ($R_{\text{int.}} = 0.0629$)
Reflexzahl	1038 [$F > 4\sigma(F)$]	973 [$F > 4\sigma(F)$]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.9009, 1.0000	0.8047, 0.9237
Restelektronendichte [e Å⁻³]	-0.266, 1.409	-0.564, 1.167
Zahl der freien Parameter	124	113
GOOF	1.127	0.925
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R1 = 0.0382$, $wR1 = 0.0560$	$R1 = 0.0335$, $wR1 = 0.0718$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R2 = 0.0864$, $wR2 = 0.0944$	$R2 = 0.0499$, $wR2 = 0.0753$
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	C, N, Pd anisotrop H isotrop mit F^2	C, Cl, N, Pd anisotrop H isotrop mit F^2
CCDC-Nr.	137 957	158 553

6.10.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2(\text{N}_3)_2$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	0.5000	0.5000	0.5000	0.0396(2)
N1	0.4642(5)	0.5617(5)	0.7050(5)	0.062(1)
N2	0.5689(6)	0.5661(4)	0.8156(6)	0.055(1)
N3	0.6665(7)	0.5731(6)	0.9278(6)	0.087(2)
N4	0.2648(5)	0.5149(3)	0.4120(4)	0.041(1)
C1	0.2047(6)	0.6151(5)	0.3718(6)	0.051(1)
C2	0.0487(7)	0.6325(6)	0.2965(7)	0.059(2)
C3	-0.0489(7)	0.5437(6)	0.2640(7)	0.060(2)
C4	0.0072(6)	0.4361(6)	0.3099(6)	0.049(1)
C5	-0.0865(7)	0.3394(6)	0.2847(7)	0.062(2)
C6	-0.0271(8)	0.2393(6)	0.3304(7)	0.069(2)
C7	0.1297(7)	0.2284(5)	0.4049(7)	0.060(2)
C8	0.2282(6)	0.3176(5)	0.4316(6)	0.047(1)
C9	0.1675(6)	0.4242(5)	0.3839(5)	0.042(1)

6.10.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $\text{Pd}(\text{2-Clpy})_2(\text{N}_3)_2$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	0.0000	0.0000	0.5000	0.0286(1)
N1	-0.1849(6)	0.1056(3)	0.3970(5)	0.044(1)
N2	-0.3082(6)	0.1495(3)	0.4767(5)	0.041(1)
N3	-0.4291(7)	0.1957(3)	0.5458(6)	0.054(1)
N11	-0.0149(5)	0.0656(2)	0.7181(4)	0.0297(8)
Cl	-0.3703(2)	-0.02466(9)	0.7532(2)	0.0477(3)
C21	-0.1725(6)	0.0536(3)	0.8182(5)	0.033(1)
C31	-0.1819(8)	0.0974(3)	0.9663(6)	0.039(1)
C41	-0.0201(9)	0.1577(3)	1.0127(7)	0.044(1)
C51	0.1441(8)	0.1715(3)	0.9131(6)	0.042(1)
C61	0.1447(7)	0.1252(3)	0.7670(6)	0.037(1)

6.11 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ und $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$

6.11.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ und $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$

Formeleinheit	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{Pd}_2$	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{N}_{14}\text{P}_4\text{Pd}$
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	1218.50	1351.62
Farbe	orange-braune Platten	rote Platten
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pbca$
<i>a</i> [Å]	13.9662(3)	20.045(1)
<i>b</i> [Å]	11.1945(3)	19.741(1)
<i>c</i> [Å]	17.1456(4)	16.0790(9)
α [°]	90.00	90.00
β [°]	113.118(2)	90.00
γ [°]	90.00	90.00
<i>V</i> [Å³]	2456.4(1)	6362.6(6)
<i>Z</i>	2	4
<i>T</i> [K]	200(2)	200(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.10 x 0.07 x 0.03	0.15 x 0.22 x 0.03
<i>D_c</i> [g cm⁻³]	1.64146(7)	1.411
<i>F</i>(000)	1208	2784
Diffraktometer	Nonius Kappa-CCD	Stoe IPDS-Flächendetektor
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich θ [°]	2.23 bis 27.44	1.92 bis 24.08
Indexgrenzen	$-18 \leq h \leq 17$ $-14 \leq k \leq 14$ $-22 \leq l \leq 22$	$-22 \leq h \leq 22$ $-22 \leq k \leq 22$ $-18 \leq l \leq 18$
μ [mm⁻¹]	2.217	0.449
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
gemessen Reflexe	31470	35423
unabhängige Reflexe	5622 ($R_{\text{int.}} = 0.0707$)	5029 ($R_{\text{int.}} = 0.1074$)
Reflexzahl	3886 [$F > 4\sigma(F)$]	2725 [$F > 4\sigma(F)$]
<i>T</i>_{min}, <i>T</i>_{max}	0.8022, 0.9393	0.8986, 0.9883
Restelektrendichte [e Å⁻³]	-1.400, 0.789	-0.844, 0.509
Zahl der freien Parameter	319	412
GOOF	1.130	0.809
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R1 = 0.0451$, $wR1 = 0.1226$	$R1 = 0.0444$, $wR1 = 0.0891$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R2 = 0.0868$, $wR2 = 0.1569$	$R2 = 0.0934$, $wR2 = 0.0999$
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	As, C, Cl, N, Pd anisotrop H isotrop mit F^2	C, N, P, Pd anisotrop H isotrop mit F^2
CCDC-Nr.	158 554	158 555

6.11.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von

Atom	x	y	z	U _{eq}
Pd	0.12141(3)	0.00514(4)	0.02713(3)	0.0497(1)
Cl	0.2409(1)	-0.1250(2)	0.0125(1)	0.0652(4)
N1	0.2274(4)	0.1378(5)	0.0890(4)	0.056(1)
N2	0.3030(6)	0.1216(5)	0.1180(4)	0.064(2)
N3	0.3993(5)	0.1117(6)	0.1589(5)	0.088(2)
N4	0.0020(5)	0.1050(6)	0.0335(5)	0.090(2)
N5	0.0043(4)	0.2036(6)	0.0581(4)	0.066(1)
N6	0.0072(6)	0.2965(6)	0.0847(6)	1.13(3)
As	0.24717(4)	0.08001(4)	0.39968(3)	0.0343(1)
C1	0.2939(4)	-0.0571(4)	0.3581(3)	0.037(1)
C2	0.2843(4)	-0.0591(5)	0.2743(3)	0.047(1)
C3	0.3278(5)	-0.1520(6)	0.2467(4)	0.056(2)
C4	0.3824(4)	-0.2397(5)	0.3030(4)	0.056(1)
C5	0.3921(5)	-0.2376(5)	0.3846(4)	0.053(1)
C6	0.3468(4)	-0.1460(4)	0.4138(3)	0.045(1)
C7	0.1044(4)	0.1153(5)	0.3349(3)	0.046(1)
C8A	0.0582(5)	0.2063(6)	0.3688(4)	0.051(2)
C9A	-0.0440(6)	0.2373(6)	0.3229(5)	0.059(2)
C10A	-0.1005(6)	0.1808(9)	0.2470(5)	0.064(2)
C11A	-0.0552(8)	0.095(1)	0.2169(5)	0.069(3)
C12A	0.0482(6)	0.0634(9)	0.2623(5)	0.060(2)
C8B	0.042(0)	0.001(0)	0.290(0)	0.06(1)
C9B	-0.069(0)	0.016(1)	0.237(0)	0.08(1)
C10B	-0.102(1)	0.110(0)	0.212(0)	0.06(1)
C11B	-0.051(1)	0.197(1)	0.228(0)	0.10(2)
C12B	0.069(0)	0.199(0)	0.283(0)	0.08(1)
C13	0.3341(4)	0.2102(4)	0.3972(3)	0.038(1)
C14	0.4200(5)	0.1902(5)	0.3756(3)	0.054(1)
C15	0.4833(5)	0.2843(6)	0.3769(4)	0.064(2)
C16	0.4643(6)	0.3972(6)	0.3991(4)	0.062(2)
C17	0.3794(6)	0.4172(5)	0.4202(4)	0.061(2)
C18	0.3142(5)	0.3242(5)	0.4198(3)	0.050(1)
C19	0.2639(4)	0.0526(4)	0.5134(3)	0.040(1)
C20	0.1824(6)	0.0063(6)	0.5294(4)	0.070(2)
C21	0.1951(7)	-0.0130(8)	0.6134(4)	0.085(2)
C22	0.2840(7)	0.0148(6)	0.6777(4)	0.072(2)
C23	0.3662(6)	0.0621(6)	0.6625(4)	0.068(2)
C24	0.3549(5)	0.0813(6)	0.5804(3)	0.057(2)

6.11.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{PNP}]_2[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pd	1.0000	0.5000	0.5000	0.0497(1)
N1	0.9166(3)	0.5528(3)	0.5193(3)	0.077(2)
N2	0.8787(2)	0.5721(2)	0.4644(3)	0.056(1)
N3	0.8422(2)	0.5910(2)	0.4153(3)	0.061(1)
N4	0.9572(3)	0.4581(4)	0.4007(3)	0.100(2)
N5	0.9766(2)	0.4100(3)	0.3692(3)	0.064(1)
N6	0.9915(4)	0.3665(4)	0.3318(5)	0.148(3)
N	0.8451(2)	0.1844(2)	0.5123(2)	0.0311(8)
P1	0.89814(5)	0.12614(5)	0.50558(7)	0.0247(2)
P2	0.82799(5)	0.25066(6)	0.56307(6)	0.0257(2)
C11	0.8908(2)	0.0898(2)	0.4036(2)	0.0229(9)
C12	0.8299(2)	0.0907(2)	0.3632(2)	0.031(1)
C13	0.8236(2)	0.0599(2)	0.2851(3)	0.039(1)
C14	0.8776(3)	0.0287(2)	0.2491(3)	0.041(1)
C15	0.9379(3)	0.0267(2)	0.2893(3)	0.044(1)
C16	0.9451(2)	0.0576(2)	0.3667(3)	0.035(1)
C21	0.8850(2)	0.0584(2)	0.5784(2)	0.027(1)
C22	0.8884(2)	0.0724(2)	0.6642(3)	0.041(1)
C23	0.8770(2)	0.0213(2)	0.7213(3)	0.043(1)
C24	0.8631(2)	-0.0431(2)	0.6955(3)	0.038(1)
C25	0.8603(2)	-0.0577(2)	0.6117(3)	0.042(1)
C26	0.8712(2)	-0.0068(2)	0.5533(2)	0.035(1)
C31	0.9820(2)	0.1554(2)	0.5195(2)	0.027(1)
C32	1.0005(2)	0.2150(2)	0.4791(2)	0.042(1)
C33	1.0638(2)	0.2414(3)	0.4893(3)	0.058(1)
C34	1.1092(3)	0.2075(4)	0.5389(4)	0.063(2)
C35	1.0921(3)	0.1490(3)	0.5783(3)	0.056(2)
C36	1.0284(2)	0.1227(3)	0.5694(3)	0.043(1)
C41	0.7571(2)	0.2348(2)	0.6292(2)	0.029(1)
C42	0.7176(2)	0.1786(2)	0.6147(3)	0.037(1)
C43	0.6604(2)	0.1677(3)	0.6615(3)	0.045(1)
C44	0.6430(3)	0.2137(3)	0.7220(3)	0.050(1)
C45	0.6820(3)	0.2682(3)	0.7385(3)	0.048(1)
C46	0.7393(2)	0.2802(2)	0.6923(3)	0.041(1)
C51	0.8053(2)	0.3160(2)	0.4914(2)	0.0268(9)
C52	0.7939(2)	0.3818(2)	0.5188(3)	0.038(1)
C53	0.7765(2)	0.4322(2)	0.4629(3)	0.044(1)
C54	0.7692(2)	0.4163(3)	0.3799(3)	0.043(1)
C55	0.7801(2)	0.3520(3)	0.3522(3)	0.042(1)
C56	0.7984(2)	0.3013(2)	0.4069(2)	0.034(1)
C61	0.8934(2)	0.2844(2)	0.6264(2)	0.029(1)
C62	0.9054(2)	0.2564(2)	0.7052(3)	0.043(1)
C63	0.9604(3)	0.2778(3)	0.7503(3)	0.058(2)
C64	1.0025(3)	0.3260(3)	0.7196(4)	0.059(2)
C65	0.9902(3)	0.3540(3)	0.6434(3)	0.057(2)
C66	0.9367(2)	0.3336(2)	0.5968(3)	0.042(1)

6.12 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$

6.12.1 Angaben zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]$

Formeleinheit	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{As}_2\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Pt}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{As}_2\text{N}_{18}\text{Pt}$
Relative Molmasse [g mol⁻¹]	1165.62	1213.91
Farbe	orange-braune Prismen	braune Nadeln
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.1981(8)	10.2961(2)
<i>b</i> [Å]	16.181(1)	10.5176(2)
<i>c</i> [Å]	13.357(1)	12.5363(2)
α [°]	90.00	88.035(1)
β [°]	95.043(9)	73.702(1)
γ [°]	90.00	67.9989(7)
<i>V</i> [Å³]	2410.8(3)	1204.28(4)
<i>Z</i>	2	1
<i>T</i> [K]	200(3)	293(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.24 x 0.19 x 0.10	0.21 x 0.06 x 0.05
<i>D_c</i> [g cm⁻³]	1.6061(2)	1.674
<i>F</i>(000)	1152	598
Diffraktometer	Stoe IPDS-Flächendetektor	Nonius Kappa-CCD
Röntgenstrahlung	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å	Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å
Meßbereich θ [°]	1.98 bis 23.97	2.38 bis 27.52
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12$ $-18 \leq k \leq 18$ $-15 \leq l \leq 15$	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-16 \leq l \leq 16$
μ [mm⁻¹]	4.324	4.332
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
gemessen Reflexe	13798	30425
unabhängige Reflexe	3576 ($R_{\text{int.}} = 0.0391$)	5529 ($R_{\text{int.}} = 0.0897$)
Reflexzahl	2458 [$F > 4\sigma(F)$]	4251 [$F > 4\sigma(F)$]
T_{min}, T_{max}	0.6336, 0.7183	0.3916, 0.8480
Restelektrodichte [e Å⁻³]	-0.575, 1.170	-2.233, 0.894
Zahl der freien Parameter	306	313
GOOF	0.941	1.127
R [$F > 4\sigma(F)$] bzw.	$R1 = 0.0409$, $wR1 = 0.1101$	$R1 = 0.0390$, $wR1 = 0.0841$
R [$F > 2\sigma(F)$] R (alle Daten)	$R2 = 0.0607$, $wR2 = 0.1164$	$R2 = 0.0662$, $wR2 = 0.1114$
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	As, C, Cl, N, O, Pt anisotrop H isotrop mit F^2	As, C, Cl, N, Pt anisotrop H isotrop mit F^2
CCDC-Nr.	158 556	158 557

6.12.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pt	0.5000	0.5000	-0.5000	0.0735(2)
N1	0.3425(8)	0.5630(6)	-0.5081(6)	0.100(2)
N2	0.3237(8)	0.6204(6)	-0.5636(6)	0.094(2)
N3	0.2981(9)	0.6765(6)	-0.6125(6)	0.108(3)
N4	0.439(1)	0.4172(8)	-0.4123(9)	0.149(4)
N5	0.352(1)	0.3935(5)	-0.4202(7)	0.099(3)
N6	0.259(1)	0.3669(7)	-0.417(1)	0.212(8)
As	0.23903(7)	0.41083(4)	-0.573.6(5)	0.0531(2)
C11	0.3840(7)	0.3532(4)	-0.0739(6)	0.062(2)
C21	0.4429(8)	0.3630(5)	-0.1579(6)	0.078(2)
C31	0.5483(9)	0.3166(7)	-0.1659(8)	0.095(3)
C41	0.5887(9)	0.2644(6)	-0.091(1)	0.103(3)
C51	0.5293(9)	0.2545(7)	-0.0066(9)	0.107(3)
C61	0.4262(9)	0.2974(6)	-0.0004(8)	0.095(3)
C12	0.1050(6)	0.3497(4)	-0.1141(5)	0.050(2)
C22	0.1026(7)	0.2655(4)	-0.1063(6)	0.072(2)
C32	0.0031(8)	0.2217(5)	-0.1462(6)	0.076(2)
C42	-0.0908(7)	0.2622(5)	-0.1948(5)	0.068(2)
C52	-0.0895(8)	0.3454(5)	-0.2013(7)	0.090(3)
C62	0.0080(8)	0.3905(5)	-0.01613(7)	0.080(2)
C13	0.2314(7)	0.4235(4)	0.0845(5)	0.054(2)
C23	0.1361(7)	0.3947(4)	0.1300(5)	0.058(2)
C33	0.1374(8)	0.4046(5)	0.2328(6)	0.074(2)
C43	0.231(1)	0.4404(5)	0.2869(6)	0.078(3)
C53	0.325(1)	0.4682(5)	0.2417(6)	0.079(2)
C63	0.3276(8)	0.4602(5)	0.1395(6)	0.073(2)
C14	0.2322(7)	0.5188(4)	-0.1184(6)	0.063(2)
C24	0.2093(8)	0.5859(4)	-0.0626(6)	0.068(2)
C34	0.1989(9)	0.6627(5)	-0.1068(7)	0.088(3)
C44	0.211(1)	0.6708(6)	-0.2062(9)	0.109(3)
C54	0.228(1)	0.6028(6)	-0.2638(8)	0.113(4)
C64	0.241(1)	0.5250(6)	-0.2210(7)	0.096(3)
O91	0.014(1)	0.5601(8)	-0.6064(9)	0.044(3)
O92	0.047(0)	0.555(2)	-0.554(0)	0.07(1)
O93	-0.021(0)	0.472(0)	-0.517(3)	0.09(1)
O94	0.002(0)	0.476(0)	-0.420(0)	0.04(2)

6.12.3 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter [\AA^2] von [AsPh₄]₂[Pt(N₃)₆]

Atom	x	y	z	U _{eq}
Pt1	0.0000	0.0000	1.0000	0.0325(1)
N11	0.0564(5)	0.0546(5)	0.8389(4)	0.040(1)
N21	-0.0358(6)	0.0871(5)	0.7902(4)	0.044(1)
N31	-0.1141(7)	0.1175(8)	0.7357(5)	0.077(2)
N12	0.2180(5)	-0.1093(5)	0.9846(4)	0.043(1)
N22	0.2904(6)	-0.1850(6)	0.9069(5)	0.046(1)
N32	0.3725(7)	-0.2656(8)	0.8334(6)	0.090(2)
N13	0.0197(5)	0.1781(4)	1.0611(4)	0.034(1)
N23	0.1042(7)	0.1580(5)	1.0961(5)	0.053(1)
N33	0.1964(9)	0.1504(8)	1.1416(7)	0.090(2)
As1	0.18901(5)	0.38987(5)	0.68169(4)	0.0292(1)
C11	-0.0110(6)	0.4532(5)	0.7695(4)	0.031(1)
C21	-0.1161(6)	0.5437(6)	0.7253(5)	0.043(1)
C31	-0.2602(7)	0.5886(6)	0.7846(5)	0.046(1)
C41	-0.3009(7)	0.5432(6)	0.8885(5)	0.045(1)
C51	-0.1964(7)	0.4547(6)	0.9324(5)	0.051(2)
C61	-0.0502(7)	0.4081(6)	0.8738(4)	0.043(1)
C12	0.3192(6)	0.3059(5)	0.7680(4)	0.032(1)
C22	0.3207(6)	0.1821(5)	0.8121(4)	0.036(1)
C32	0.4200(7)	0.1157(6)	0.8701(5)	0.042(1)
C42	0.5188(6)	0.1688(6)	0.8828(4)	0.043(1)
C52	0.5163(6)	0.2924(6)	0.8394(5)	0.044(1)
C62	0.4171(6)	0.3609(6)	0.7814(4)	0.037(1)
C13	0.2260(6)	0.2585(5)	0.5643(4)	0.032(1)
C23	0.1136(7)	0.2331(5)	0.5418(4)	0.038(1)
C33	0.1444(8)	0.1471(6)	0.4502(5)	0.047(2)
C43	0.2838(8)	0.0869(6)	0.3810(5)	0.048(2)
C53	0.3972(8)	0.1103(6)	0.4036(5)	0.054(2)
C63	0.3681(7)	0.1965(6)	0.4959(5)	0.045(1)
C14	0.2213(6)	0.5441(5)	0.6140(4)	0.033(1)
C24	0.2614(7)	0.5466(7)	0.4986(5)	0.047(1)
C34	0.2759(8)	0.6629(8)	0.4500(6)	0.065(2)
C44	0.2546(8)	0.7749(8)	0.5177(8)	0.070(2)
C54	0.2163(8)	0.7724(7)	0.6303(8)	0.064(2)
C64	0.1962(7)	0.6581(6)	0.6812(5)	0.046(1)

7 Literatur

- ¹ (a) T. Grewer, *Thermal Hazards of Chemical Reactions, Industrial Safety Series 4*, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
(b) *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*. 5th ed.; Butterworth-Heinemann, **1995**.
- ² (a) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 509; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 511.
(b) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 443.
- ³ H. H. Michels, J. A. Montgomery, K. O. Christe, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 187.
- ⁴ T. M. Klapötke, A. Schulz, *Main Group Metal Chem.* **1997**, *20*, 2985.
- ⁵ (a) K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2004.
(b) T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2694; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2536.
- ⁶ W. Buder, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *415*, 263.
- ⁷ (a) A. Schmidt, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3923.
(b) W. Buder, A. Schmidt, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3812.
- ⁸ (a) H. W. Roesky, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, *6*, 637.
(b) P. Voglnandt, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *425*, 189.
- ⁹ D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *7*, 847.
- ¹⁰ W. Beck, W. Becker, K. F. Chew, W. Derbyshire, N. Logan, D. M. Revitt, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *7*, 245.

- ¹¹ H. G. Ang, W. L. Kwik, Y. W. Lee, S. Liedle, H. Oberhammer, *J. Mol. Struct.* **1992**, 268, 389.
- ¹² H. G. Ang, W. L. Kwik, Y. W. Lee, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4425.
- ¹³ T. M. Klapötke, P. Geißler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3365.
- ¹⁴ P. Geißler, T. M. Klapötke, H. J. Kroth, *Spectrochim. Acta* **1995**, 51A, 1075.
- ¹⁵ (a) U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 350, 113.
(b) A. Schmidt, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 31.
- ¹⁶ U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 388, 207.
- ¹⁷ D. F. Moser, I. Schranz, M. C. Gerrety, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 751.
- ¹⁸ G. Ferguson, F. C. March, D. R. Ridley, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1260.
- ¹⁹ J. Müller, U. Müller, A. Loss, J. Lorberth, H. Donath, W. Massa, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1320.
- ²⁰ G. Ferguson, D. R. Ridley, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 2221.
- ²¹ T. M. Klapötke, A. Schulz, J. McNamara, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2985.
- ²² T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **eingereicht**.
- ²³ T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2000**, 39, 2108.
- ²⁴ M. Witanowski, *M. J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5683.

- 25 T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 81.
- 26 J. Nelles, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1932**, 65, 1345.
- 27 *Covalent Inorganic Non-Metal Azides*, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, in: *Combustion Efficiency and Air Quality*, I. Hargittai, T. Vidoczy (Herausg.), Plenum Press, New York, **1995**, S. 51.
- 28 P. Buzek, P. v. Rague Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *J. Fluorine Chem.* **1993**, 65, 127.
- 29 (a) G. Baliman, P. S. Pregosin, *J. Mag. Res.* **1977**, 26, 283.
(b) C. Brevard, P. Granger, *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, J. Wiley, New York, Chichester, **1981**, S. 136-137.
(c) H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2921.
(d) M. F. A. Dove, J. C. P. Sanders, E. L. Jones, M. J. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1578.
- 30 M. Gerken, P. Kolb, A. Wegner, H. P. A. Mercier, H. Borrmann, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2813.
- 31 (a) J. Bacon, P. A. W. Dean, R. J. Gillespie, *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 1655.
(b) N. LeBlond, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2473.
- 32 (a) B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1792.
(b) W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 419.
- 33 J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York and London, **1987**.

- 34 (a) K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 410.
(b) K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 434, 5.
- 35 T. M. Klapötke, T. Schütt, *J. Fluorine Chem.* **im Druck**.
- 36 W. Beck, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, T. Schütt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 523.
- 37 M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, *Internet J. Vib. Spec.*(www.ijvs.com) **1999/2000**, 3(6), 3.
- 38 (a) R. D. Harcourt, *J. Mol. Struct.* **1993**, 300, 245.
(b) R. D. Harcourt, J. F. Sillitoe, *Aust. J. Chem.*, **1974**, 27, 691.
- 39 (a) R. D. Harcourt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1901.
(b) T. M. Klapötke, A. Schulz, R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, J. Wiley, New York, **1998**.
- 40 (a) W. Kutzelnigg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1984**, 23, 272.
(b) R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 539.
- 41 (a) W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, J. Kaub, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 789.
(b) A. T. Mohammed, U. Müller, *Acta Cryst.* **1985**, C41, 329.
(c) W. Czado, S. Rabe, U. Müller, *W. Z. Naturforsch.* **1998**, 54b, 288.
- 42 X. Zhang, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 491.
- 43 (a) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, **1972**.
(b) R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Prentice-Hall, New-Jersey, **1991**.
(c) R. J. Gillespie, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 21, 59.

- 44 A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4524; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4333.
- 45 D. Fenske, H.-D. Dörner, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 1301.
- 46 K. Polborn, E. Leidl, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1206.
- 47 W. Beck, W. P. Fehlhammer, K. Feldl, T. M. Klapötke, G. Kramer, P. Mayer, H. Piotrowski, P. Pöllmann, W. Ponikwar, T. Schütt, E. Schuirer, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **im Druck**.
- 48 R. Decrassain, R. Jakubas, G. Bator, J. Zaleski, J. Lefebvre, J. Kusz, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, *59*, 1487.
- 49 U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1584.
- 50 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH-Verlag Weinheim, **1988**.
- 51 (a) W. Schwarz, H.-J. Guder, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 485.
(b) H. Henke, E. Buschmann, H. Bärnighausen, *Acta Cryst.* **1973**, *B29*, 2622.
- 52 R. Minkwitz, J. Nowicki, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *596*, 93.
- 53 R. Minkwitz, H. Prenzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *534*, 150.
- 54 R. Minkwitz, F. Claus, M. Glaser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *506*, 178.
- 55 F. Claus, R. Minkwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *501*, 19.
- 56 R. Minkwitz, H. Prenzel, A. Schardey, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2730.
- 57 A. Müller, E. Niecke, B. Krebs, O. Glemser, *Z. Naturforsch.* **1968**, *23b*, 588.

- 58 A. Müller, B. Krebs, *J. Mol. Structure* **1968**, 2, 149.
- 59 H. Preiss, E. Alsdorf, A. Lehmann, *Carbon*, **1987**, 25, 727.
- 60 K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1978**, 14, 511.
- 61 E. L. Lines, L. F. Centofanti, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2269.
- 62 S. R. O'Neill, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1630.
- 63 K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1036.
- 64 T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- 65 G. A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy Vol. 18*, **1986**, Academic Press Inc. London.
- 66 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley, New York, **1986**.
- 67 M. Atam, U. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 435.
- 68 M. Webster, S. Keats, *J. Chem. Soc.* **1971**, A, 837.
- 69 P. W. Allen, L. E. Sutton, *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 46.
- 70 R. Jürgens, J. Almöf, *Chem. Phys. Letters* **1991**, 276, 263.
- 71 R. Ahlrichs, M. R. Bär, M. Häser, E. Sattler, *Chem. Phys. Letters* **1991**, 184, 353.
- 72 R. Hulme, J. C. Scruton, *J. Chem. Soc.* **1968**, A, 2448.
- 73 C. Aubauer, *Dissertation*, LMU-München, **2001**.

- 74 M. Broschag, T. M. Klapötke, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 443.
- 75 I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 407.
- 76 I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, T. S. Cameron, J. Valkonen, P. Rademacher, K. Kowski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 537.
- 77 I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, U. Behrens, P. S. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2055.
- 78 B. Hoge, J. A. Boatz, J. Hegge, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3143.
- 79 I. Lindqvist, G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 1753.
- 80 E. Allenstein, A. Schmidt, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1286.
- 81 K. Kawai, I. Kanetsaka, *Spectrochim. Acta*, **1969**, *25A*, 263.
- 82 M. Burgard, J. MacCordick, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1970**, *6*, 599.
- 83 T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, M. Warchold, *Z. Anorg. Allg. Chem.*
im Druck.
- 84 T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1994**.
- 85 T. M. Klapötke, A. Schulz, R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, J. Wiley, New York, **1998**, S. 89.
- 86 H. Davy, *Philos. Trans. Roy. Soc.* **1809**, *88*, 39.
- 87 H. Rose, *Poggendorfs Ann.* **1825**, *3*, 441.

- 88 E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1994**, 168.
- 89 H. Rose, *Poggendorfs Ann.* **1841**, 52, 57.
- 90 J. Bebendorf, U. Müller, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 927.
- 91 V. Gutmann, *Monatsh. Chem.* **1951**, 82, 473.
- 92 C. D. Schmulbach, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1232.
- 93 I. R. Beattie, T. Gibson, K. Livingston, V. Fawcett, G. A. Ozin, *J. Chem. Soc.* **1967**, A, 712.
- 94 R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1955**, 137.
- 95 C. K. Jorgensen, *Acta. Chem. Scand.* **1957**, 11, 166.
- 96 W. O Freitag, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 109.
- 97 J. K. Wilmshurst, *J. Mol. Spectrosc.* **1960**, 5, 343.
- 98 S. Parsons, persönliche Mitteilung.
- 99 R. Duthaler, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4969.
- 100 H. Binas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 352, 271.
- 101 A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- 102 A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735.
- 103 W. Czado, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 103.

- 104 J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39 b, 1252.
- 105 G. R. Willey, L. T. Daly, P. R. Meeham, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4045.
- 106 G. R. Willey, A. Asab, M. T. Lakin, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 365.
- 107 M. R. Churchill, A. G. Landers, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 849.
- 108 M. Hall, D. W. Sowerby, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 1134.
- 109 M. Hall, M. Nunn, M. J. Begley, D. W. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1239.
- 110 M. J. Begley, M. Hall, M. Nunn, D. W. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1735.
- 111 A. L. Rheingold, A. G. Landers, P. Dahlstrom, J. Zubieta, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 143.
- 112 F. D. Rogers, M. L. Jeze, *Acta Crystallogr.* **1994**, C 50, 1527.
- 113 T. M. Klapötke, T. Schütt, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 301.
- 114 M. Webster, S. Keats, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 863.
- 115 S. Haupt, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1778.
- 116 T. M. Klapötke, *Main Group Metal Chemistry.* **1997**, 20(2), 81.
- 117 J.-M. Le Carpentier, R. Weiss, *Acta Cryst.* **1972**, B28, 1421.
- 118 R. Gruner, *Zulassungsarbeit*, Universität Karlsruhe, **1973**.

- 119 J. Neubüser, H. Wondratschek, *Krist. Tech.* 1996, 1, 529.
- 120 T. M. Klapötke, P. Mayer, C. M. Rienäcker, T. Schütt, *Acta Cryst.* **eingereicht**.
- 121 H. Henke, *Acta Cryst.* **1980**, B36, 2001.
- 122 J. M. Adams, R. W. H. Small, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 2317.
- 123 R. Minkwitz, S. Schneider, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 229.
- 124 T. Schütt, *Diplomarbeit*, **1998**, LMU-München.
- 125 F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions* **1967**, 2nd ed.
J. Wiley, New York.
- 126 P. H. Kreutzer, K. T. Schorpp, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1975**, 30b, 544.
- 127 P. Haake, R. M. Pfeiffer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1330.
- 128 P. Haake, R. M. Pfeiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4996.
- 129 P. Haake, R. M. Pfeiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5243.
- 130 D. G. Cooper, J. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1102.
- 131 D. G. Cooper, J. Powell, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 1634.
- 132 R. Romeo, P. Uguagliati, U. Belluco, *J. Molec. Catal.* **1975/76**, 1, 325.
- 133 D. A. Redfield, L. W. Cary, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 50.
- 134 J. J. MacDougall, J. H. Nelson, *Inorg. Nucl. Letters* **1979**, 15, 315.

- 135 W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl;
Chem. Ber. **1967**, *100*, 2335; für homoleptische Azid-Komplexe:
H. H. Schmidke, D. Garhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1317.
- 136 C. J. Oetker, W. Beck, *Spectrochim. Acta* **1973**, *29A*, 1975.
- 137 B. Bendiksen, W. C. Riley, M. W. Babich, J. H. Nelson, R. A. Jacobson,
Inorg. Chim. Acta **1982**, *57*, 29.
- 138 T.M. Klapötke, K. Polborn, T. Schütt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1444.
- 139 (a) W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 143
(b) J. Strähle, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 295.
- 140 S. S. Massoud, F. A. Mautner, M. Aby-Youssef, N. M. Shuaib, *Polyhedron*, **1999**, *18*,
2287.
- 141 M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2339.
- 142 M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1805.
- 143 M. A. S. Goher, A. Escuer, M. Aby-Youssef, F. A. Mautner, *Polyhedron*, **1998**, *17*,
4265.
- 144 A. Escuer, R. Vicente, M. S. El Fallah, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.*
1998, *37*, 4466.
- 145 M. Herberhold, A. Dietel, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1885.
- 146 (a) J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo,
Coord. Chem. Rev. **1999**, *193-195*, 1027.
(b) M. Monfort, I. Resino, J. Ribas, H. Stoeckli-Evans, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 197.
(c) M. A. S. Goher, J. Cano, Y. Journaux, M. Aby-Youssef, F. A. Mautner, A. Escuer,
R. Vicente, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 778.

- (d) F. A. Mautner, S. Hanna, R. Cortes, L. Lezama, M. G. Barandika, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4647.
- (e) M. A. S. Goher, M. Aby-Youssef, F. A. Mautner, R. Vicente, A. Escuer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1819.
- ¹⁴⁷ M. Laubeneder, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2937.
- ¹⁴⁸ W. P. Fehlhammer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3377.
- ¹⁴⁹ (a) S. Schröder, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1757.
(b) S. Schröder, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1915.
- ¹⁵⁰ W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, R. S. Tobias, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, *2*, 467.
- ¹⁵¹ W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3903.
- ¹⁵² D. Herbison-Evans, R. E. Richards, *Mol. Phys.* **1964**, *7*, 515.
- ¹⁵³ J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *405*, 139.
- ¹⁵⁴ W. Fraenk, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2000**, 667.
- ¹⁵⁵ T. M. Klapötke, A. Schulz, R. D. Harcourt, *Quantum Chemical Methods in Main-Group Chemistry*, Wiley, **1998**, Kapitel 12.2, S. 170.
- ¹⁵⁶ (a) W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 419.
(b) W. Beck, T. M. Klapötke, P. Klüfers, G. Kramer, C. M. Rienäcker, *im Druck*.
- ¹⁵⁷ W. Rigby, P. M. Bailey, J. A. McCleverty, P. M. Mailtli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 371.
- ¹⁵⁸ W. Hiller, K. Hösler, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *553*, 7.

- ¹⁵⁹ S. Schlecht, N. Faza, W. Massa, S. Dapprich, G. Frenking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1011.
- ¹⁶⁰ Gaussian 98, Revision A.3,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb,
J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Jr. Montgomery, R. E. Stratmann,
J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain,
O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli,
C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,
K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman,
J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I.
Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y.
Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W.
Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A.
Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**
- ¹⁶¹ (a) C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
(b) J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 571.
(c) R. McWeeny, G. Dierksen, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 4852.
- ¹⁶² (a) C. W. Bauschlicher, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 231, 277.
(b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
(c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38 3098.
(d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, 37 785.
(e) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
(f) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200.
- ¹⁶³ (a) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431.
(b) P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd,
J. Chem. Phys. **1989**, 91, 1762.
- ¹⁶⁴ M. Kaupp, R. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**,
113, 1602.

- ¹⁶⁵ D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- ¹⁶⁶ G. Frenking, S. Fau, C. M. Marchand, H. Grützenmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6648.
- ¹⁶⁷ G. Brauer, *Handbuch der Präparativen und Anorganischen Chemie*, **1978**, F. Enke, Stuttgart.
- ¹⁶⁸ W. Fraenk, T. Habereeder, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1334.
- ¹⁶⁹ V. Gutmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, *266*, 331.
- ¹⁷⁰ K. O. Christe, W. W. Wilson, R. Bau, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3411.
- ¹⁷¹ J. G. Ballard, T. Birchall, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 2947.
- ¹⁷² K. Schwetlick, H. G. O. Becker, G. Domschke, F. Fanghänel, M. Fischer, G. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum*, 18. ber. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**.
- ¹⁷³ Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Siemens Analytical Instrument Division, Madison, WI, **1996**.
- ¹⁷⁴ G. Cascarano, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siliqi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *Acta Crystallogr.* **1996**, *A52*, C-79.
- ¹⁷⁵ G. M. Sheldrick, SHELXS97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.
- ¹⁷⁶ G. M. Sheldrick, SHELXL97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**.

CURRICULUM VITAE

Persönliche Daten

Name: Thomas Schütt
Geburtsdatum: 31. März 1971 in Wasserburg am Inn
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

09/1977 – 08/1981 Grundschole Wasserburg am Inn
09/1981 – 07/1991 Luitpold-Gymnasium Wasserburg am Inn
07/1991 allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr

10/1991 – 09/1992 Bundeswehrkrankenhaus München

Hochschulausbildung

10/1992 – 05/1996 Grundstudium Chemie (Diplom), Ludwig-Maximilians-Universität München
09.05.1996 Diplom-Vorprüfung
05/1996 – 09/1998 Hauptstudium Chemie (Diplom), Ludwig-Maximilians-Universität München
19.02.1998 Diplom-Hauptprüfung
04/1996 – 09/1998 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. T. M. Klapötke über Synthese und Charakterisierung neuer Azidverbindungen der Metalle Beryllium und Palladium
30.09.1998 Studienabschluß: Diplom-Chemiker (Univ.)
11/1998 – 06/2001 Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. T. M. Klapötke über Halogen, Azid- und Koordinationsverbindungen des Arsens und Antimons

Berufstätigkeit

03/1998 – 09/1998 studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München

11/1998 – wissenschaftlicher Mitarbeiter am Department Chemie der
Ludwig-Maximilians-Universität München

Mitgliedschaften

Gesellschaft Deutscher Chemiker (1998)

Publikationsliste

- [1] *Characterization of Palladium(II)azide. Characterization and Crystal Structure of Bis(pyridine)bis(azido)palladium and Palladium(tetraammin)tetraazidopalladat(II)*
W. Beck, T. M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, T. Schütt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 523.
- [2] *Synthesis and Spectroscopic Characterization of Beryllium azide and two Derivatives*
T. M. Klapötke, T. Schütt, *Main Group Metal Chem.* **1999**, 22/6, 357.
- [3] *Synthesis and Characterization of Bis(azido)bis(2-chloropyridine)palladium(II), Bis(azido)bis(3-chloropyridine)palladium(II) and Bis(azido)bis(quinoline)palladium(II), and the Crystal Structure of Bis(azido)bis(quinoline)palladium(II)*
T. M. Klapötke, K. Polborn, T. Schütt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1444.
- [4] *Tetraphenylphosphonium Hexaazidoarsenate(V) Containing the First Structurally Characterized Binary As^V Azide Species: [As(N₃)₆]⁻*
T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2000**, 39, 2108.
- [5] *Synthesis, Characterization, Crystal Structure and hybrid DFT Computation of Antimony(III) Chloride Diazide, SbCl(N₃)₂*
T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 81.
- [6] *Synthesis, Characterization, Crystal Structure and hybrid DFT Computation of the Chlorooxoarsenate(III), [NMe₄]₂[As₄O₂Cl₁₀] · 2CH₃CN*
T. M. Klapötke, T. Schütt, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 301.

- [7] *Synthesis and Characterization of the Lewis Acid-Base Complexes $SbCl_5 \cdot LB$ ($LB = ICN, BrCN, ClCN, ^{1/2}(CN)_2, NH_2CN, pyridine$) - a Combined Theoretical and Experimental Investigation. The Crystal Structures of $SbCl_5 \cdot NCCl$ and $SbCl_5 \cdot NCCN \cdot SbCl_5$*
T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, M. Warchold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck.
- [8] *The conversion of AsF_5 and SbF_5 into novel arsenic- and antimony(V) pseudohalogen species: Preparation, characterization and hybrid DFT computation of Lewis base stabilized $M(N_3)_5$ species ($M=As, Sb$)*
T. M. Klapötke, T. Schütt, *J. Fluorine Chem.* im Druck.
- [9] *Crystal Structures of $(PPh_3)_2Pd(N_3)_2$, $(AsPh_3)_2Pd(N_3)_2$, $(2\text{-chloropyridine})_2Pd(N_3)_2$, $[(AsPh_4)_2][Pd_2(N_3)_4Cl_2]$, $[(PNP)_2][Pd(N_3)_4]$, $[(AsPh_4)_2][Pt(N_3)_4] \cdot 2H_2O$ and $[(AsPh_4)_2][Pt(N_3)_6]$*
W. Beck, W. P. Fehlhammer, K. Feldl, T. M. Klapötke, G. Kramer, P. Mayer, H. Piotrowski, P. Pöllmann, W. Ponikwar, T. Schütt, E. Schuirer, M. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* im Druck.
- [10] *Anhydrous Ammonium Hexachloroantimonate(V) $NH_4^+SbCl_6^-$*
T. M. Klapötke, P. Mayer, C. M. Rienäcker, T. Schütt, *Acta Crystallogr.* eingereicht.
- [11] *Experimental and Theoretical Characterization of Cationic, Neutral and Anionic binary Arsenic- and Antimony Azide Species*
K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* eingereicht.
- [12] *Synthesis, Characterization and Crystal Structures of the Lewis Acid-Base Complexes $AsCl(N_3)_2 \cdot pyridine$ and $SbCl_2(N_3)_2 \cdot 2 pyridine$*
T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, in Vorbereitung.