

N–H-Bindungsaktivierung und C–N-Bindungsknüpfung durch Übergangsmetallkomplexe in der Gasphase

von

Diplom-Chemiker Robert Kretschmer

aus Zossen

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Martin Kaupp

Berichter: Prof. Dr. Drs. h.c. Helmut Schwarz

Berichter: Prof. Dr. Matthias Westerhausen

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. Juli 2012

Berlin 2012

D83

Für meine Eltern

„Der Erkenntnis ist es egal, wann man sie hat.“

Reinhard Aster

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem wissenschaftlichen Betreuer und Doktorvater, Herrn Professor Dr. Drs. h.c. Helmut Schwarz, für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung, die mir gewährten Freiräume, seine konstruktiven Anmerkungen zu meiner Arbeit und nicht zuletzt seine ansteckende Begeisterung für die vielfältigen Bereiche der Chemie.

Professor Dr. Matthias Westerhausen danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für seine stete Diskussionsbereitschaft. Von ihm habe ich während meines Studiums die Grundlagen der metallorganischen Chemie vermittelt bekommen, welche nun die Basis der vorliegenden Arbeit bildet.

Professor Dr. Martin Kaupp, der freundlicherweise den Vorsitz des Promotionsausschusses übernommen hat, danke ich für die inspirierende Zusammenarbeit und die mir gegebenen tieferen Einblicke in die theoretische Chemie.

Zu größtem Dank bin ich Frau Dr. Maria Schlangen verpflichtet, die mit mir nicht nur die ersten Schritte auf dem Gebiet der Gasphasenchemie unternahm, sondern auch das eine oder andere Manuskript in kontroverser Diskussion zur Vollendung brachte. Weiterhin gilt besonderer Dank Dr. Thomas Weiske, der nicht nur den „Gerätefuhrpark“ sowie das Computernetzwerk pflegte, sondern auch das ein oder andere Auge zudrückte, wenn meine Modifikationen am Gerät nicht ganz seinen Vorstellungen entsprachen.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Förderung meiner Dissertation durch ein *Kekulé*-Stipendium.

Andrea Beck danke ich besonders für die Abwicklung sämtlicher organisatorischer Dinge.

Thomas Burks, Dr. Burkhard Butschke, Nicolas Dietl, Jia-Bi Ma, Dr. Zhe-Chen Wang und Dr. Xinhao Zhang danke ich herzlich für die freundschaftliche und konstruktive Arbeitsatmosphäre sowie für die Hilfestellung bei der Entschlüsselung diverser Handschriften.

Ich danke Frau Dr. Heike Schreer, Herrn Tobias Kloubert und Herrn Dr. Sven Kriek für die freundlichen und anregenden Diskussionen.

Dem Institut für Mathematik der Technischen Universität Berlin und dem Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) danke ich für die Bereitstellung von Rechenressourcen, die für den theoretischen Teil der Arbeit unverzichtbar waren.

Ferner danke ich allen nichtgenannten Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Chemie, die durch ihre Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der abschließende und besonders herzliche Dank gilt schließlich meinen Freunden und meiner Familie, die mich stets unterstützt haben und auch hin und wieder ein Auge zudrückten, wenn ich mit zu großem Eifer der Wissenschaft nachging.

Zusammenfassung

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit stellen Studien zur Übergangsmetall-vermittelten N–H-Bindungsaktivierung von Ammoniak sowie zur C–N-Bindungsknüpfung dar, welche mit Hilfe von massenspektrometrischen Methoden und quantenchemischen Rechnungen untersucht wurden. Die Erzeugung der Übergangsmetallkationen erfolgte durch Elektrospray-Ionisierung (ESI), und die anschließende Untersuchung geschah mittels Tandem-Massenspektrometrie mit einer Quadrupol-Hexapol-Quadrupol-Anordnung. Die quantenchemischen Berechnungen wurden unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sowie der *Coupled-Cluster*-Theorie durchgeführt.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Bereiche: *i*) Untersuchungen zur N–H-Bindungsaktivierung von Ammoniak durch „nackte“ und ligierte Übergangsmetallkationen in den Oxidationsstufen I bis III sowie *ii*) Untersuchungen zur C–N-Bindungsknüpfung durch Spezies mit sowohl M–N- wie auch M–C-Bindungen in der Reaktion mit Kohlenwasserstoffen bzw. Ammoniak.

Im Gegensatz zu den unreaktiven „nackten“ 3d-Metallkationen sind die ligierten Spezies $[MX]^+$ ($M = \text{Sc} - \text{Ni}, \text{Zn}$; $X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{O}$) teilweise in der Lage, die N–H-Bindung von Ammoniak zu aktivieren. Durch Experimente und quantenchemische Rechnungen konnte die entscheidende Rolle der Ligand-Metall-Wechselwirkungen aufgezeigt werden.

Aus den C–N-Kupplungsprozessen in den Paaren $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_4$, $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_2$, $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+/\text{NH}_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) sowie $[\text{M}(\text{CH})]^+/\text{NH}_3$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) konnten interessante Erkenntnisse der zugrundeliegenden Mechanismen gewonnen werden. Die Reaktionen von $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) mit NH_3 stellen darüber hinaus ein Beispiel für eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion dar, in der ein neutrales Metallatom als Abgangsgruppe fungiert – ein bislang unbeobachteter Prozess.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
BDE	<i>bond dissociation energy</i> , Bindungsdissoziationsenergie
CID	<i>collision-induced dissociation</i> , stoßinduzierter Zerfall
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ESI	Elektrospray-Ionisierung
eV	Elektronenvolt, $1 \text{ eV} = 1.60 \cdot 10^{-22} \text{ kJ}$
HA	<i>hydrogen affinity</i> , Wasserstoffaffinität
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> , höchstes besetztes Molekülorbital
ICR	<i>ion-cyclotron resonance</i> , Ionenzyklotronresonanz
IE	Ionisierungsenergie
k	Geschwindigkeitskonstante
k_{rel}	relative Geschwindigkeitskonstante
KIE	<i>kinetic isotope effect</i> , kinetischer Isotopeneffekt
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
MKA	Methylokationenaffinität
MP2	Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung
MRCI	<i>multireference-configuration interaction</i> , Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung
MS	Massenspektrometrie
Ng	<i>noble gas</i> , Edelgas
NPA	<i>natural population analysis</i> , natürliche Populationsanalyse
p	Druck
PA	Protonenaffinität
PES	<i>potential energy surface</i> , Potentialhyperfläche
PV	Produktverhältnis
r	Bindungslänge
S	Spinquantenzahl
TS	<i>transition state</i> , Übergangsstruktur bzw. Übergangszustand
TSR	<i>two-state reactivity</i> , Zweizustandsreaktivität
$\angle$	Bindungswinkel

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Grundlagen und Methodik der Massenspektrometrie.....	7
2.1	ESI-Massenspektrometrie	7
2.2	Quadrupol-Massen-Analysator	9
2.3	VG-Bio Q (ESI-MS).....	11
2.4	Grundlagen von Gasphasenreaktionen	13
2.4.1	Allgemeine kinetische Grundlagen	13
2.4.2	Unimolekularer Zerfall.....	14
2.4.3	Ionen/Molekül-Reaktionen	17
2.4.4	Stoßinduzierter Zerfall (CID).....	18
2.4.5	Markierungsexperimente	19
2.4.6	Kinetische Isotopeneffekte	19
3.	Quantenchemische Methoden.....	21
3.1	Born-Oppenheimer-Näherung.....	21
3.2	Hartree-Fock-Modell.....	23
3.3	Roothan-Hall-Gleichung	24
3.4	Post-Hartree-Fock-Methoden	25
3.4.1	<i>Coupled-Cluster</i> -Theorie.....	25
3.5	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	26
4.	N-H-Aktivierung durch „nackte“ Übergangsmetallionen der Oxidationsstufe I.....	29
5.	N-H-Aktivierung durch ligierte 3d-Übergangsmetallionen der Oxidationsstufe II	43

5.1	Übergangsmetallhydride $[\text{MH}]^+$	44
5.2	Übergangsmetallhalogenide $[\text{MX}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	57
5.3	Übergangsmetallhydroxide $[\text{M}(\text{OH})]^+$	65
6.	N–H-Aktivierung durch Metalloxidkationen der ersten Übergangsreihe.....	83
7.	C–N-Kupplungsreaktionen	97
7.1	Reaktionen von $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ mit C_2H_4	101
7.2	Reaktionen von $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ mit C_2H_2	113
7.3	Reaktionen von $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) mit NH_3	117
7.4	Reaktionen von $[\text{M}(\text{CH})]^+$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) mit NH_3	133
8.	Zusammenfassung und Ausblick.....	149
9.	Anhang	155
9.1	Verwendete Chemikalien	155
9.2	Erzeugung der untersuchten Ionen.....	155
9.3	Bestimmung der Produktverhältnisse und der kinetischen Parameter	157
9.4	Protokoll der quantenchemischen Berechnungen	158
	Referenzen.....	161
	Publikationsliste	177

Bereits veröffentlichte Teile der vorliegenden Arbeit:

„Mechanistic Aspects and Elementary Steps of N–H Bond Activation of Ammonia and C–N Coupling Induced by Gas-Phase Ions: A Combined Experimental/Computational Exercise” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 40.

„Thermal Ammonia Activation by Cationic Transition-Metal Hydrides of the First Row – Small but Mighty” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 1214.

„Thermal Activation of N–H Bonds by Transition-Metal Oxide Cations: Does a Hierachy Exist in the First Row?” Robert Kretschmer, Xinhao Zhang, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3886.

„C–N and C–C Bond Formations in the Thermal Reactions of “Bare” Ni(NH₂)⁺ with C₂H₄: Mechanistic Insight on the Metal-mediated Hydroamination of an Unactivated Olefin” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3483.

„Efficient and Selective Gas-Phase Monomethylation versus N–H Bond Activation of ammonia by “Bare” Zn(CH₃)⁺: Atomic Zinc as a Leaving Group in an S_N2 Reaction” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5387.

„Atomic Metals as a Novel Leaving Group in Thermal Gas-Phase S_N2 Reactions: M(CH₃)⁺ + NH₃ → CH₃NH₃⁺ + M (M = Zn, Cd, Hg)” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Martin Kaupp, Helmut Schwarz, *Organometallics* **2012**, 31, 3816.

1. Einleitung

Bedingt durch ihr vielseitiges Vorkommen spielen Amine eine grundlegende Rolle in allen Bereichen des täglichen Lebens. So findet man sie als Basen der DNA, in Form von Aminosäuren als essentielle Bestandteile von Proteinen und Peptiden oder als Vorstufen in der Biosynthese von Hormonen und Vitaminen.^[1] Neben der vielfältigen biologischen Bedeutung gewinnen Amine auch zunehmend an wirtschaftlicher Relevanz. Dabei bilden sie u. a. die Grundlage für Agrochemikalien, Farb- und Kunststoffe sowie für Medikamente oder dienen als wertvolle Zwischenstufen in industriellen Prozessen.^[2] Trotz ihrer immensen Bedeutung erfolgt die Synthese von Aminen bzw. die Einführung von Aminogruppen typischerweise durch nukleophile Substitution guter Abgangsgruppen (z. B. Halogene oder Triflate), Abbau von Amiden und Hydraziden, Reduktion von Nitrogruppen und Nitrilen oder durch nukleophile Addition an Imine.^[3] Die beschriebenen Umwandlungen setzen die Funktionalisierung der Substrate voraus, was den synthetischen Aufwand stark erhöht. Die direkte Aminierung von C–H-Bindungen stellt daher eine interessante sowie herausfordernde Methode dar, welche sich jedoch gerade in ihren Anfängen als äußerst problematisch gestaltete. Die ersten Untersuchungen von Kwart und Kahn aus dem Jahre 1967 beruhten auf der Aminierung von Cyclohexan in Gegenwart von Kupfer, die jedoch zu einer Vielzahl von Produkten führten.^[4] Breslow und Sloan gelang die direkte Aminierung von Cyclohexan in 80%iger Ausbeute unter Verwendung von Sulfonylnitrenen und des Nachbarelements Zink.^[5] Turner und Mitarbeiter erreichten schließlich die Aminierung von 1,4-Dioxan unter Zuhilfenahme von Kupfer.^[6] Der Nachteil dieser ersten Reaktionen auf dem Gebiet der Aminierung von C–H-Bindungen ist der stöchiometrische Einsatz der Metalle Kupfer und Zink. Zu Beginn der 80er Jahre beobachteten Breslow und Gellman die katalytische Tosylamidierung mit Mangan(III)- bzw. Eisen(II)-porphyrin oder Rhodium(II)-acetat als Katalysatoren und Iodinanen als Nitrenquelle.^[7,8] Es dauerte weitere 20 Jahre, bis die Forschungen auf diesem

Gebiet intensiviert und derartige direkte Aminierungen ein integraler Bestandteil der Synthesechemie wurden.^[9-11] Die heute am häufigsten verwendeten Systeme zur C–N-Bindungsknüpfung basieren auf den Übergangsmetallen Kupfer, Iridium, Palladium und Rhodium.^[12-20] Für Rhodium-basierte Systeme wurden durch Liang et al. eine konzertierte Insertion des Metallnitrens in die C–H-Bindung postuliert; kooperative Effekte zwischen den enantiomerenreinen Sulfonamiden als Nitrenquelle und dem chiralen Katalysator ermöglichen hierbei eine Aminierung mit hoher Diastereoselektivität.^[12] Die Wichtigkeit derartiger, wie auch ähnlicher Funktionalisierungen, z. B. Hydroaminierungen,^[21,22] zeigt sich darin, dass sowohl die Anti-Markovnikov-Addition von NH_3 an Olefine, als auch die Synthese aromatischer Amine aus Ammoniak und Arenen durch Haggin als zwei der zehn größten Herausforderungen für die zeitgenössische Katalyse definiert wurden.^[23]

Die heute angewandten Methoden zur Aminierung von C–H-Bindungen gehen immer noch überwiegend von Ammoniakderivaten, wie z. B. Sulfonamiden, Sulfonimidamiden und Carbamaten aus.^[12-14,16-20,24] Ammoniak stellt aufgrund der geringen Kosten und der guten Verfügbarkeit (136 Millionen Tonnen NH_3 wurden im Jahre 2011 produziert)^[25] eine ideale Ausgangsverbindung für die Knüpfung von C–N-Bindungen dar. Jedoch ist die Anwendung von NH_3 in der homogenen Katalyse mit einigen Schwierigkeiten behaftet. So tendieren Übergangsmetallkomplexe eher zur Bildung von stabilen Lewis-Säure-Base-Komplexen, den sogenannten Werner-Komplexen,^[26] als eine Spaltung der N–H-Bindung zu vermitteln.^[27] Nur in wenigen Fällen wurde die Bildung von Amido-Komplexen durch Cluster- und Zweikernkomplexe, z. B. des Iridiums und Osmiums, beobachtet.^[28,29] Mit der Darstellung eines Amido-Hydrido-Iridium-Komplexes durch oxidative Addition von NH_3 an das Metallzentrum eines Ir-Pinzetten-Komplexes ist Zhao, Goldman und Hartwig ein bedeutender Schritt in Richtung einer direkten Nutzung von Ammoniak für Aminierungsreaktionen gelungen,^[30] hierdurch wurde der Grundstein für weitere Untersuchungen zur N–H-

Bindungsaktivierung durch Übergangsmetallkomplexe gelegt.^[31-36] Es sei ferner erwähnt, dass eine übergangsmetallfreie Aktivierung der N–H-Bindung durch die Verwendung von Alkylaminocarbenen^[37] und von Bisamidocarbenen^[38] gelang, was möglicherweise einmal eine Erweiterung der bislang auf Nebengruppenelemente beschränkten N-Funktionalisierung auf metallfreie Systeme erlaubt; bislang ist die N–H-Aktivierung durch metallfreie Carbene jedoch nur stöchiometrisch möglich.

Trotz der Tatsache, dass das Themenfeld der katalytischen Aminierung von C–H-Bindungen in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus der aktuellen Forschung gerückt ist, sind Studien, die Einblicke in die mechanistischen Aspekte der N–H-Bindungsaktivierung von Ammoniak wie auch zu C–N-Kupplungsprozessen liefern könnten, vergleichsweise selten,^[15,20,22,39-43] obwohl die daraus erzielbaren Erkenntnisse für die Verbesserung bestehender und die Entwicklung neuer katalytischer Systeme vermutlich unverzichtbar sind. Gasphasenexperimente (im Zusammenspiel mit quantenchemischen Rechnungen) eignen sich in besonderer Weise, die elementaren Schritte einer Reaktion auf strikt molekularer Ebene zu untersuchen, da diese nicht durch oft schlecht definierte Lösungsmittelleffekte, die Rolle von Gegenionen oder der von Packungseffekten beeinflusst sind.^[44,45] So konnten in den vergangenen Dekaden wertvolle mechanistische Einblicke in diverse Bindungsaktivierungs- und Bindungsknüpfungsprozesse gewonnen werden, die durch Untersuchungen in der kondensierten Phase nicht möglich waren.^[45-61] Die Abwesenheit der beschriebenen „Störfaktoren“ führt jedoch auch dazu, dass die „nackten“ Ionen in der Gasphase generell reaktiver sind als analoge Spezies in der kondensierten Phase; eine direkte Übertragung von Schlussfolgerungen ist daher nicht gerechtfertigt und muss in jedem Einzelfall genau überprüft werden.^[60] Beispielhaft sei hier erwähnt, dass durch massenspektrometrische

Untersuchungen und quantenchemische Rechnungen Hinweise für die Schlüsselrolle von CH_2NH im DEGUSSA-Prozess,^[62-64] d. h. der durch Platin katalysierten Kupplung von Ammoniak und Methan zu Blausäure,^[65] gewonnen werden konnten; die damals getroffenen Vorhersagen wurden später durch *in situ*-Photoionisationsexperimente bestätigt.^[66]

Im Gegensatz zur C-H-Bindungsaktivierung,^[45,46,57,60,67] die in der Gasphase sehr intensiv untersucht wurde, sind vergleichbare Studien zur N-H-Aktivierung von Ammoniak eher selten und beschränken sich, abgesehen von den Arbeiten über die „nackten“ 3d-Übergangsmetallionen, auf einige wenige Beispiele; ähnlich verhält es sich für C-N-Knüpfungsprozesse.^[68] Aus diesem Grund wurden beide Prozesse im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht. Im ersten Teil, d. h. den Kapiteln 4, 5 und 6 werden Aspekte der N-H-Bindungsaktivierung durch „nackte“ und ligierte Übergangsmetallkationen der Oxidationsstufen I, II und III besprochen. Das sich daran anschließende Kapitel 7 behandelt C-N-Kupplungsprozesse ausgehend von der Reaktion von M-N-Spezies, am Beispiel von $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$, mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Ethylen und Acetylen) sowie von Komplexen mit Metall-Kohlenstoffbindung, d. h. $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ (M = Zn, Cd, Hg) sowie $[\text{M}(\text{CH})]^+$ (M = Ni, Pd, Pt) mit Ammoniak. Die Arbeit beschränkt sich vor allem für den Teil der N-H-Aktivierung auf die Elemente der ersten Übergangsreihe, da diese ein niedrigerer Preis, eine geringere Toxizität und eine bessere Verfügbarkeit im Vergleich zu den schwereren Homologen kennzeichnet. Mit der katalytischen Anwendung von 3d-Metallen geht allerdings auch ein größerer Anspruch an die verwendeten Liganden einher, was sich wiederum auf die Ökonomie auswirkt. Daher wurden gezielt verschiedene Liganden untersucht, um so Aussagen über das Wechselspiel mit den Metallzentren zu gewinnen. Bezüglich der C-N-Bindungsknüpfung wurden die Untersuchungen auf 4d- und 5d-Elemente ausgedehnt, um so die unterschiedlichen Reaktionspfade, bedingt

durch die Stellung der Elemente im Periodensystem und den damit einhergehenden Veränderungen der elektronischen Struktur, zu studieren.

2. Grundlagen und Methodik der Massenspektrometrie

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente wurden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer des Typs *VG Bio-Q*, welches mit einer Elektrospray-Ionisierungsquelle (ESI) ausgestattet ist, durchgeführt. Eine knappe Darstellung der ihnen zugrundeliegenden Theorien, welche für das Verständnis der Befunde von Bedeutung sind, stellt den Inhalt dieses Kapitels dar. Für weiterführende Einzelheiten sei auf die zitierte Literatur verwiesen.

2.1 ESI-Massenspektrometrie

Im Rahmen dieser Arbeit kam die Elektrospray-Ionisation (ESI)^[69] zum Einsatz, welche den schonenden Transfer von in Lösung vorliegenden Ionen in die Gasphase ermöglicht und so deren Untersuchung unter definierten Bedingungen gestattet. Dazu werden stark verdünnte Lösungen der zu untersuchenden Spezies, im Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-6} mol L⁻¹, in einem geeigneten Lösungsmittel über eine Quarzkapillare und mittels Spritzenpumpe in die ESI-Quelle geleitet. An dieser Kapillare sowie einer Gegenelektrode, dem sogenannten Skimmer, liegt im Messzustand zusätzlich ein positives oder negatives elektrisches Potential von 2 - 5 keV an (Abbildung 2.1). Dies führt dazu, dass die aus der Kapillare austretende Flüssigkeit einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, was zu einer Ladungsseparierung und der Bildung des sogenannten Taylor-Kegels führt.^[70] An dessen Spitze bilden sich nun – bedingt durch Coulomb-Abstoßung und meist durch das verwendete Zerstäubergas Stickstoff unterstützt – feinste, geladene Analyttröpfchen, das Elektrospray.

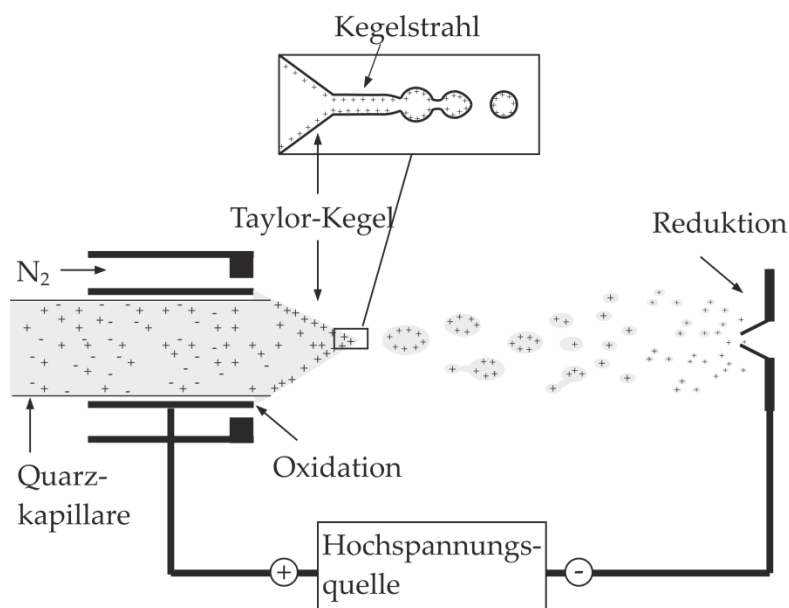


Abbildung 2.1 Prinzipieller Aufbau der verwendeten ESI-Quelle im Positiv-Ionen-Modus.

Der Grad der Zerstäubung hängt dabei von drei Parametern ab, und zwar von der Flussrate der Lösung und der des Zerstäubergases sowie von der Kapillarspannung.^[71] Wählt man Flussraten, die $10 \mu\text{L min}^{-1}$ übersteigen, so wird anstelle des Sprays ein Strom größerer Tropfen gebildet; ein zu starker Gasstrom führt zu Verwirbelungen in der Quelle und somit – wie auch im ersten Fall – zu einer verminderten Ionisierung. Eine gesteigerte Kapillarspannung würde zwar die Zerstäubung begünstigen, gleichzeitig käme es aber zu Koronaentladungen, welche wiederum die Sensitivität reduzieren. Die am häufigsten verwendete Modifikation stellt das druckluftgestützte ESI-Interface dar,^[72,73] welches auch für diese Arbeit verwendet wurde. Durch die Kombination des elektrischen Potentials und des koaxial um die Kapillare austretenden Zerstäubergases können höhere Flussraten toleriert und der Einfluss der Oberflächenspannung des verwendeten Lösungsmittels reduziert werden. Das Zerstäubergas beschleunigt den Verdampfungsprozess, welcher zu einer Verkleinerung der Tröpfchengröße führt; gleichzeitig nimmt aber die Ladungsdichte auf der Oberfläche der Tröpfchen zu. Unterschreitet der Tropfenradius das Rayleigh-Limit,^[74] dann kommt es aufgrund von Coulomb-Explosionen zu weiteren Zerfällen in noch kleinere Tröpfchen, Abbildung 2.2.

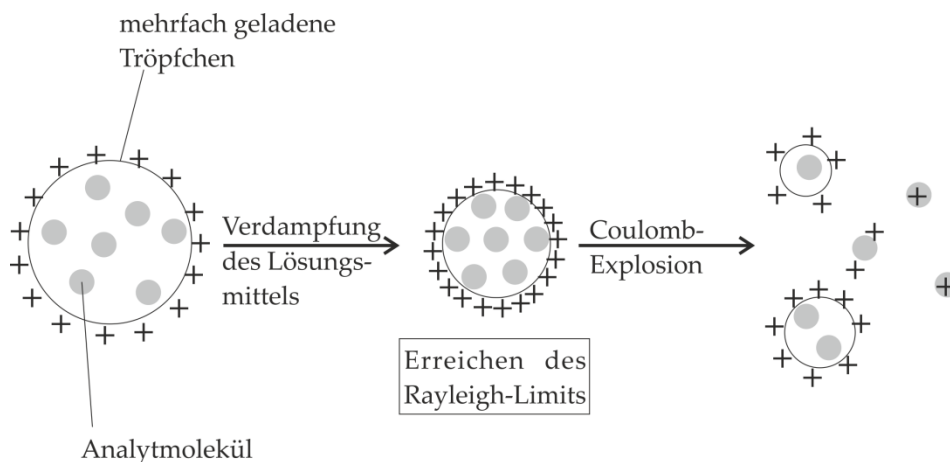


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung des ESI-Prozesses.

Für die Generierung bzw. Freisetzung freier Ionen aus den geladenen Tröpfchen existieren zwei Modellvorstellungen: *i)* das Modell des geladenen Rückstands (*charge-residue model*, CRM),^[75-77] welches von einer Reihe von Coulomb-Explosionen ausgeht, die ihrerseits zu einem Mikrotröpfchen führen, das dann nur noch ein einziges Analytmolekül enthält, oder *ii)* das Ionenevaporationsmodell (*ion-evaporation model*, IEM),^[78,79] bei dem von einer Ionenbildung aus größeren geladenen Tröpfchen ausgegangen wird. Die so erzeugten Ionen werden schließlich durch eine Potentialdifferenz zwischen Kapillare und Skimmer in das Massenspektrometer geleitet.

2.2 Quadrupol-Massen-Analysator

Im Quadrupol-Massen-Analysator erfolgt die Trennung geladener Teilchen durch elektrische Felder; die Grundlagen dafür legten Wolfgang Paul und Hans Dehmelt, denen für diese Arbeiten 1989 der Physik-Nobelpreis zusammen mit Norman Ramsey verliehen wurde.^[80] Dazu sind vier Metallstäbe parallel-symmetrisch zur z-Achse ausgerichtet, Abbildung 2.3. An jeweils gegenüberliegende Stäbe, welche elektrisch miteinander verbunden sind, werden nun eine Gleichspannung (U) sowie eine radiofrequenz-modulierbare Wechselspannung

(V) angelegt, was zu einem elektrischen Potential Φ_0 und somit zur Oszillation der Ionen in x- und y-Richtung führt, Gl. (2.1).^[81-83]

$$\Phi_0 = U + V \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

Entsprechend den Spannungsverhältnissen ist es nun für Ionen in Abhängigkeit von ihrer Masse m möglich, sich auf einer stabilen oder instabilen Bahn durch den Analysator zu bewegen, wobei der letztere Fall zu einer Neutralisierung an den Quadrupolstangen und somit zu einer Eliminierung der Ionen führt. Die Modulation der Gleich- und Wechselspannung unter Einhaltung eines bestimmten U/V -Verhältnisses ermöglicht bei konstanter Frequenz ω sowohl die Analyse von ganzen m/z -Bereichen wie auch die Massenselektion einzelner Ionen für Ionen/Molekül-Reaktionen. Die vielzähligen Vorteile der Quadrupol-Massen-Analysatoren, d. h. der geringe Preis, ein hoher Durchsatz und kurze Messzeiten, überwiegen den Nachteil der geringen Auflösung R , welche gemäß Gl. (2.2) nicht konstant ist.^[81]

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.2)$$

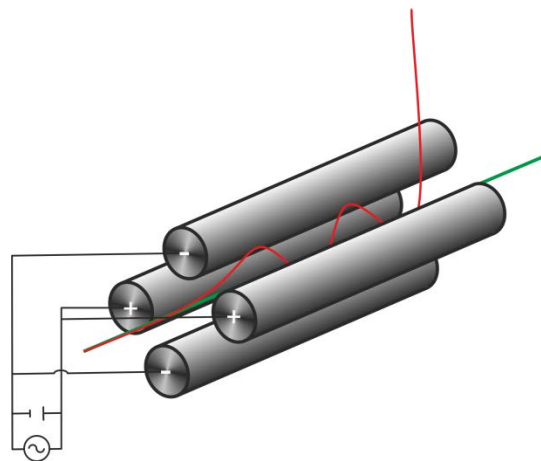


Abbildung 2.3 Schematischer Aufbau eines Quadrupols und Darstellung der Flugbahnen von Ionen auf stabiler (grün) und instabiler (rot) Bahn.

2.3 VG-Bio Q (ESI-MS)

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden an einem kommerziell erhältlichen VG Bio-Q-Massenspektrometer durchgeführt (Abbildung 2.4). Zur Erzeugung der Ionen wurden millimolare Analytlösungen mit einer Hamilton-Mikroliterspritze aufgezogen und über eine Quarzkapillare mittels Spritzpumpe (ca. $4 \mu\text{L min}^{-1}$) in die Ionenquelle geleitet. Die verwendeten Salze und Lösungsmittel sind in Kapitel 9.2 angegeben. Die Kapillare mündet in die Zerstäubungseinheit, wo durch Trocknungs- und Zerstäubergas (in beiden Fällen Stickstoff) das Elektrospray erzeugt wird.

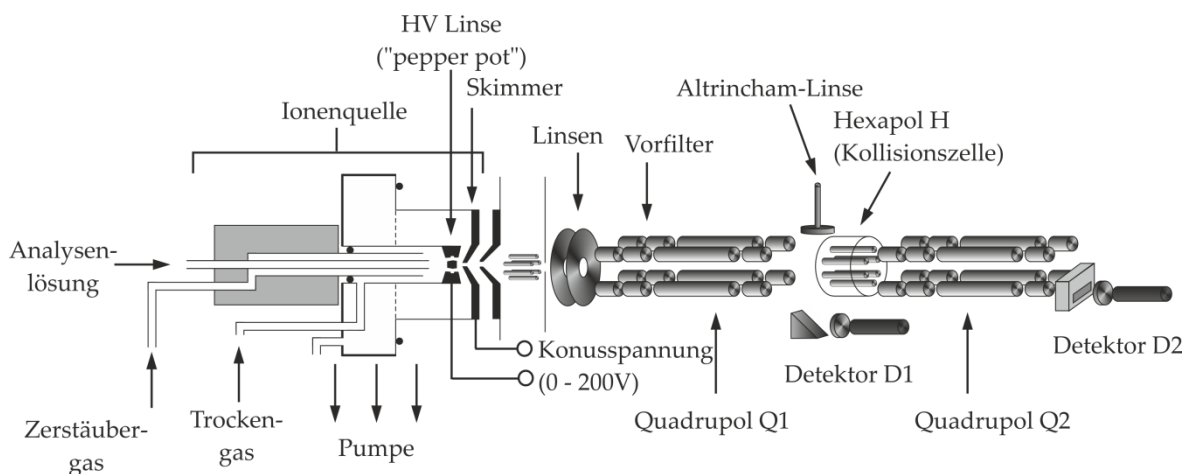


Abbildung 2.4 Schematischer Aufbau des VG Bio-Q.

Durch eine Ionenoptik werden die so erzeugten Ionen über zwei Vorfilter in den Massenanalysator transferiert, welcher eine QHQ-Konfiguration (Q: Quadrupol, H: Hexapol) aufweist. Im Detail besteht dieser aus einem durchstimbaren Quadrupol Q1, in dem die Vorläufer-Ionen massenselektiert werden können, einem Hexapol, der als Kollisionszelle fungiert, und einem zweiten Quadrupol Q2, der die Fragment- und Reaktions-Ionen selektiert. Die Detektion der Produkt-Ionen erfolgt schließlich in Detektor D2, der, wie D1, aus einem Dynolite TM-Detektionssystem, d. h. einem rauscharmen Sekundärelektronenvervielfacher mit einem Verstärkungsfaktor von 10^5 , besteht. Der Hexapol als reine Radiofrequenz-

Einheit ermöglicht zwar keine Massenselektion, kann jedoch den Ionenstrahl nach der Kollision bzw. Reaktion mit Neutralteilchen neu fokussieren. Die Verwendung von H und Q2 ist nicht zwingend erforderlich, die Ionen können auch mit einer Altrincham-Linse abgelenkt und durch Detektor D1 nachgewiesen werden; dies entspräche einem einfachen MS-Experiment. Die für die Experimente erforderlichen Hochvakuumbedingungen (10^{-4} - 10^{-6} mbar) werden durch Öldiffusions- sowie Turbopumpen gewährleistet. Der Druck in der Kollisionszelle wird über eine Edwards-PRL 10 Pirani-Messröhre sowie einen CMR 365-Aktivkapazitivtransmitter (Pfeiffer Vacuum) erfasst; aufgrund des geringeren Drucks kommt im Analysator eine Kaltkathoden-Gasentladungs-Messröhre zum Einsatz. Die Steuerung, Datenerhebung und Auswertung werden mit Hilfe des Programms MassLynx NT durchgeführt. Die Gase werden über ein Piezoelektrisches Ventil der Firma Oxford Applied Research in die Hexapol-Stoßzelle eingeleitet.

Die Experimente am VG Bio-Q können in verschiedenen Modi durchgeführt werden (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1 Übersicht der verschiedenen Betriebsmodi des VG Bio-Q.

Modus	Q1	D1	H	Q2	D2
„MS“	Scan	Detektion			
„Daughter“	Fixiert		Kollision/ Reaktion	Scan	Detektion
„Parent“	Scan		Kollision/ Reaktion	Fixiert	Detektion
„Neutral Gain“	Scan m/z		Kollision/ Reaktion	Scan $m/z + N$	Detektion
„Neutral Loss“	Scan m/z		Kollision/ Reaktion	Scan $m/z - N$	Detektion

Der „MS“-Modus ermöglicht die Aufnahme von Massenspektren von in der Ionenquelle erzeugten Spezies unter Durchstimmen von Q1 und Detektion mittels D1. Ionen/Molekül-Reaktionen (siehe Kapitel 2.4.3) sowie Experimente zum stoßinduzierten Zerfall (siehe Kapitel 2.4.4) werden im „Daughter“-Modus durchgeführt; dabei werden die gewünschten Ionen in Q1 massenselektiert und können im Hexapol mit dem zugeleiteten Gas kollidieren; das Verhältnis von Ausgangs- und Produkt-Ionen wird anschließend durch Q2 und D2 bestimmt. Aus welchen Ausgangs-Ionen die Produkt-Ionen schließlich gebildet werden, kann im „Parent“-Modus bestimmt werden, der vor allem zur Analyse der Vorläufer-Ionen verwendet wird; hier ist das m/z -Verhältnis in Q2 fixiert, und durch Variation von Q1 wird analysiert, welche Ionen zur Erzeugung des spezifizierten m/z -Verhältnisses erforderlich sind. In den Modi „Neutral Gain“ und „Neutral Loss“ werden schließlich sowohl Q1 wie auch Q2 variiert, um so die Ionen zu detektieren, deren Massen um einen bestimmten Wert (N) vergrößert (*gain*) oder verkleinert (*loss*) werden.

2.4 Grundlagen von Gasphasenreaktionen

2.4.1 Allgemeine kinetische Grundlagen

Da die Reaktionen im Massenspektrometer in einem Druckbereich von 10^{-4} mbar durchgeführt werden, kann von Einzelstoßbedingungen ausgegangen werden. Dabei wird angenommen, dass 95 % der Stöße eines Ions, welches mit einer Kollisionsquerschnittsfläche (*collision cross section*) von $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ eine Stoßregion mit der Länge von 1 cm passiert und für das eine Verringerung der Ionenintensität um 10 % erfolgt, als Einzelstöße zu betrachten sind.^[84]

Für die Kinetik von Ionen/Molekül-Reaktionen kann in erster Näherung die von Langevin^[85] erstmalig beschriebene und von Gioumouis und Stevenson^[86] weiterentwickelte Stoßtheorie angewendet werden. Durch Einführung der *average-*

dipole orientation-Theorie (ADO-Theorie)^[87] durch Su und Bowers wurde erstmalig das in polaren Molekülen vorhandene Dipolmoment berücksichtigt.

2.4.2 Unimolekularer Zerfall

Im Gegensatz zu Experimenten in der kondensierten Phase, wo die Reaktanten die überschüssige Energie durch Stöße mit z. B. Lösungsmittelmolekülen abgeben können, ist es aufgrund der Abwesenheit potentieller Stoßpartner in der Gasphase nicht möglich, die absorbierte Energie, welche durch Experimente zum stoßinduzierten Zerfall oder durch die Bildung von Ionen/Molekül-Komplexen gewonnen wurde, freizusetzen.^[44] Bedingt durch die von der Maxwell-Boltzmann-Verteilung abweichende Energetik sind klassische kinetische Gleichungssysteme nicht anwendbar. Für den mit einer Kollision eintretenden Prozess gelten folgende Annahmen:

- Strahlungslose Übergänge: ein Energieverlust durch Infrarot-Strahlung kann für „kleine“ Ionen aufgrund ihrer geringen Effizienz vernachlässigt werden.^[88,89]
- Ergodizität: Die Ionen werden als mikrokanonische Ensembles,^[90] d. h. als isolierte Systeme, in denen die Energie wahllos über alle Freiheitsgrade verteilt ist, betrachtet. Die Zeitskala zwischen Kollision und Fragmentierung ist ausreichend für eine statistische Energieverteilung.^[91]

Die Theorie des Quasi-Gleichgewichts (*quasi-equilibrium theory*, QET)^[92] sowie die von Marcus^[93-95] erweiterte Rice-Ramsperger-Kassel-Theorie^[96-98] erlauben eine allgemeine Beschreibung der Dynamik von Gasphasenreaktionen, die unter bestimmten Bedingungen auch für unimolekulare Zerfälle anwendbar ist.^[99]

Danach hängt die Geschwindigkeitskonstante $k(E)$ einer Fragmentierungsreaktion von der inneren Energie E wie folgt ab:

$$k(E) = \sigma \frac{G(E-E_0)}{h N(E)} \quad (2.3)$$

G entspricht dabei der Zustandsdichte der Rotations- und Schwingungszustände des aktivierten Komplexes mit der Energie E , N der Zustandsdichte des angeregten Ions, E_0 der Aktivierungsenergie für die betrachtete Fragmentierung, σ der zugehörigen Symmetriefunktion und h dem Planckschen Wirkungsquantum. Demnach ist die Kenntnis von sowohl der Energie E wie auch der strukturellen Parameter des aktivierten Komplexes und dessen Zustandsdichte unumgänglich. Entsprechende Informationen können aus quantenchemischen Berechnungen (siehe Kapitel 3) erhalten werden. Betrachtet man Gl. (2.3) unter rein qualitativen Gesichtspunkten, so ergeben sich die folgenden Aussagen: *i)* die Reaktionsgeschwindigkeit k ist gleich null, wenn die Aktivierungsenergie E_0 nicht erreicht wird und Tunneleffekte ausgeschlossen werden und *ii)* k steigt mit der Zustandsdichte G des aktivierten Komplexes an, was bei konkurrierenden Reaktionen mit unterschiedlichen Übergangszuständen zu Produktverhältnissen führt, die sich von der inneren Energie des angeregten Ions ableiten lassen. Aufgrund der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Geometrie des Übergangszustands werden diese in wenig (*loose*) und stark (*tight*) geordnete Übergangsstrukturen (TS) eingeteilt.^[100] Der erste Fall, welcher bei Dissoziationsreaktionen auftritt, ist durch eine Vielzahl niedrigliegender Rotations- und Schwingungszustände gekennzeichnet, was dazu führt, dass die Geschwindigkeit wenig oberhalb der zugehörigen Aktivierungsenergie E_0 mit E stark ansteigt. Für den zweiten Fall, welcher z. B. mit Umlagerungsreaktionen einhergeht, sind niedrigliegende Rotations- und Schwingungszustände aufgrund der eingefrorenen geometrischen Freiheitsgrade rar; damit ergibt sich für Energien,

die die Aktivierungsenergie übersteigen, nur eine geringe Anfangssteigung. Aufgrund der Tatsache, dass die Umlagerungsprodukte enthalpisch oft begünstigt sind, resultiert zusätzlich eine im Allgemeinen geringere Aktivierungsenergie im Vergleich zur Dissoziation.

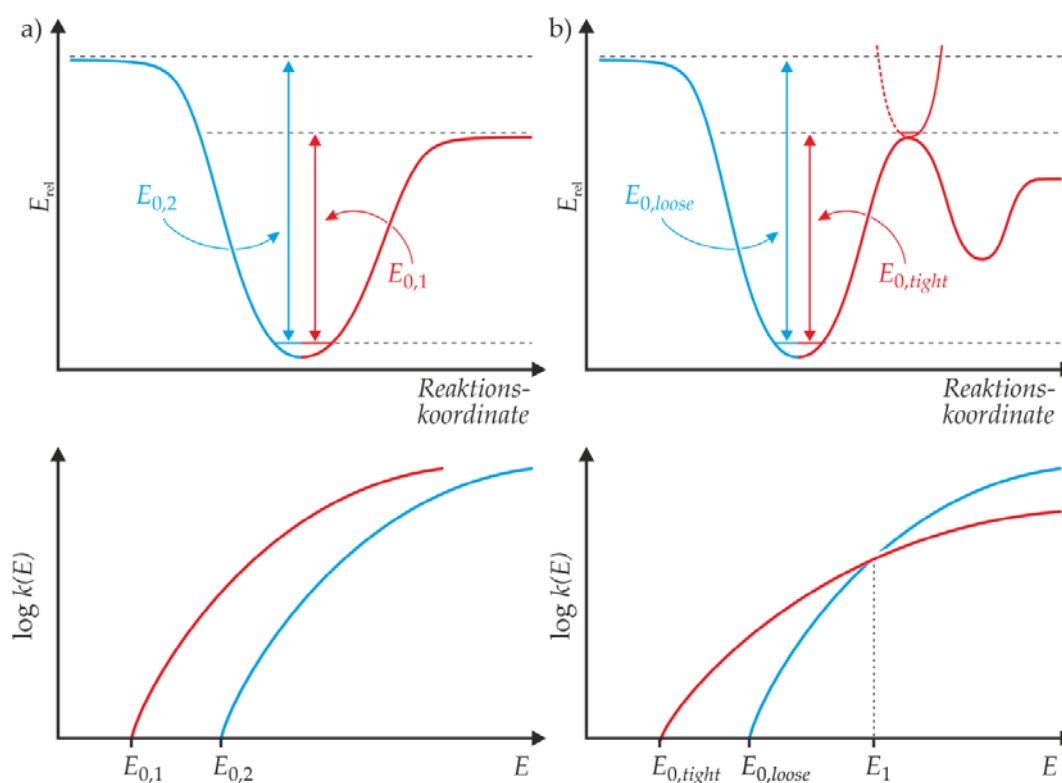


Abbildung 2.5 Energieabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ für konkurrierende unimolekulare Reaktionen für a) zwei wenig geordnete (*loose*) Übergangsstrukturen und b) für sowohl wenig (*loose*) wie auch stark (*tight*) geordnete Übergangsstrukturen, welche in blau bzw. rot dargestellt sind.

Wie Abbildung 2.5a zeigt, unterscheiden sich zwei direkte Bindungsdissoziationsprozesse in ihrer Geschwindigkeitskonstante, konvergieren jedoch mit höheren (Kollisions-)Energien. Handelt es sich hingegen bei einem der Prozesse um eine Umlagerungsreaktion, die mit einer stark geordneten Übergangsstruktur einhergeht, Abbildung 2.5b, so treten für Energien $E > E_{0,loose}$ beide Reaktionen in Konkurrenz zueinander, wobei die Dissoziation bis zum Erreichen von E_1 eine Nebenreaktion darstellt; oberhalb E_1 dominiert jedoch die Dissoziation.^[81]

2.4.3 Ionen/Molekül-Reaktionen

Bimolekulare Ionen/Molekül-Reaktionen lassen sich, wie in Abbildung 2.6 gezeigt, durch ein Doppelminimum-Potential beschreiben.^[101,102] Bei niedrigen Drücken bleibt die Gesamtenergie des Systems, wie bereits beschrieben, konstant; sie entspricht der Eintrittsenergie der ionischen Spezies $[A]^+$ und des neutralen Substrats B.

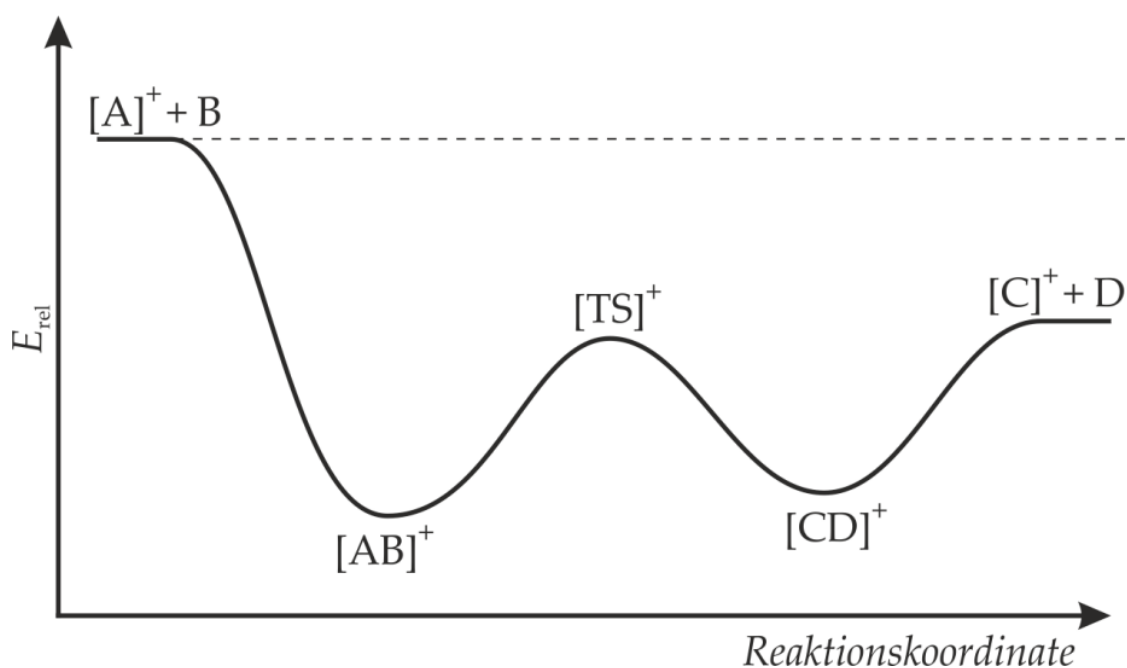


Abbildung 2.6 Schematisches Doppelminimum-Potential einer Ionen/Molekül-Reaktion.

Aufgrund von Ionen-Dipol- oder van-der-Waals-Wechselwirkungen bildet sich in einer stoßkontrollierten Reaktion je nach Substrat B der Begegnungskomplex $[AB]^+$; dieser verfügt somit zusätzlich über die gewonnene Komplexierungsenergie $\Delta H_{\text{kompl.}}$, Gl. (2.4).

$$\Delta H_{\text{kompl.}} = H_{[AB]^+} - H_{([A]^+ + B)} \quad (2.4)$$

Diese Energie kann nun in zweifacher Hinsicht benutzt werden: *i)* zur Rückdissoziation in die Bestandteile $[A]^+$ und B, was einem nichtproduktiven Prozess entspräche, oder *ii)* für die Bildung des Produktkomplexes $[CD]^+$ unter Durchlaufen der Übergangsstruktur (*transition state*, TS) und Dissoziation in die Produkte $[C]^+ + D$.

2.4.4 Stoßinduzierter Zerfall (CID)

In CID-Experimenten (*collision induced dissociation*) wird der Zerfall von Ionen durch Stöße mit einem Inertgas, in diesem Fall Xenon, induziert.^[103-106] Durch die Stöße werden die Ionen so hoch angeregt, dass diese (in Fragment-Ionen und Neutralteilchen) zerfallen, Abbildung 2.7. Aus diesem Grund wird durch eine hohe Stoßgasdichte in der Kollisionszelle versucht, möglichst viele Stöße zu erreichen. Der Grad der Fragmentierung hängt maßgeblich von der Geschwindigkeit der Stoßpartner ab und kann durch eine an die Kollisionszelle angelegte Spannung variiert werden; bei den hier durchgeführten Experimenten handelt es sich um einen *low-energy* CID, da die Stoßenergien in der Regel 100 eV nicht übersteigen.

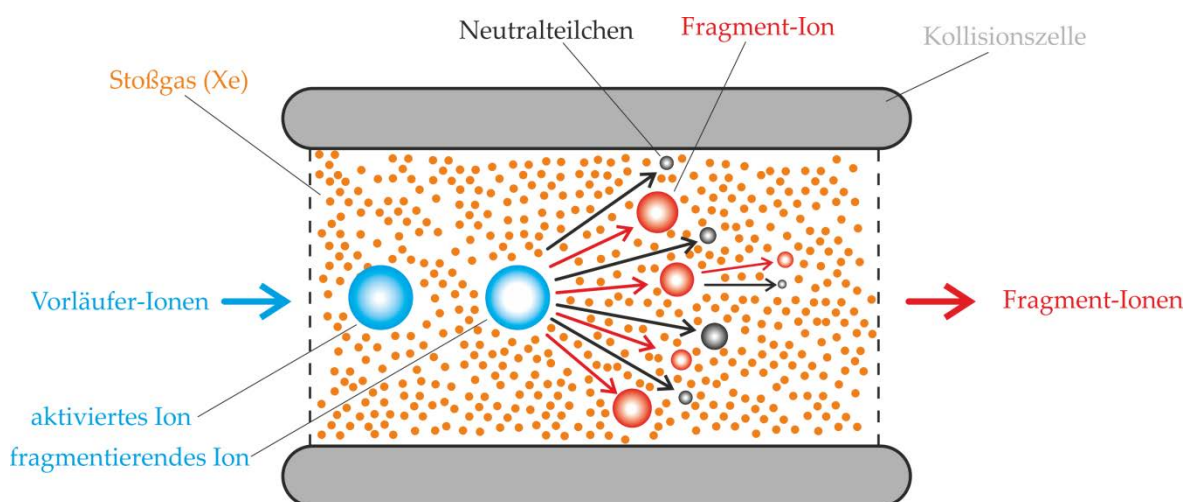


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung des stoßinduzierten Zerfalls (CID).

2.4.5 Markierungsexperimente

Da die Massenspektrometrie zunächst nur Angaben über das Masse-Ladungs-Verhältnis (m/z) liefert, ist eine definitive strukturelle Zuordnung einer bestimmten Summenformel für ein gegebenes Ion zunächst nicht immer gegeben. Zur Unterscheidung von Isomeren können Markierungsexperimente unter Verwendung von Isotopen (^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O) genutzt werden. Die beim Vergleich der unmarkierten und markierten Verbindung resultierende m/z -Differenz kann Aufschluss darüber geben, wie häufig ein Element in einer Verbindung vorhanden ist. Außerdem kann durch die Verwendung isotopologer Paare analysiert werden, ob die in den Ionen/Molekül-Reaktionen gebildeten Produkte, wie z. B. H_2 , aus einem oder beiden Reaktanten entstammen.

2.4.6 Kinetische Isotopeneffekte

Zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen hat sich eine besondere Variante der Substituenteneffekte, nämlich der Austausch eines Atoms durch eines seiner Isotope, bewährt.^[107-109] Dabei wird davon ausgegangen, dass die Auswirkung auf den Reaktionspfad vernachlässigbar klein ist, während die Reaktionsgeschwindigkeit variiert. Dies ist prinzipiell für alle Isotopologen möglich, findet jedoch hauptsächlich für Wasserstoff Anwendung, da die Zunahme der Masse beim Wechsel zu Deuterium (^2H) oder Tritium (^3H) am stärksten ausgeprägt ist. Kinetische Isotopeneffekte (*kinetic isotope effects*, KIEs) lassen sich in zwei Klassen einteilen, und zwar in primäre und in sekundäre. Beim primären kinetischen Isotopeneffekt geht man davon aus, dass sich ein Bindungsbruch vollzieht, welcher maßgeblich von der Schwingungsenergie und damit von der Masse der schwingenden Atome abhängt. Der Beitrag des schweren Isotops zur Gesamtenergie des Moleküls im Grundzustand, der Nullpunktsenergie, ist dabei geringer als der des leichteren. Somit wird die Nullpunktsenergie durch eine Deuterierung herabgesetzt. Im Gegensatz dazu ist die Energie im

Übergangszustand, bedingt durch Umwandlung eines Schwingungsfreiheitsgrades in einen Freiheitsgrad der Translation, identisch. Daraus resultiert eine größere Energiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand und somit eine größere Aktivierungsenergie für die Reaktion mit einem schwereren Isotop. Das Maß der Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Art des Übergangszustands ab und ist am größten, wenn das betreffende Atom gleichmäßig an zwei Atome gebunden ist. Ähneln diese hingegen mehr den Edukten oder Produkten, so verringert sich der Wert des KIE. Wird bei Raumtemperatur ein $\text{KIE} > 7$ beobachtet, so kann im Allgemeinen davon ausgegangen werden, dass am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Tunneleffekte beteiligt sind.^[110]

Zusätzlich können sekundäre kinetische Isotopeneffekte auch dann auftreten, wenn das substituierte Atom nicht direkt an der Reaktion beteiligt ist. Diese, in der Regel deutlich kleineren Effekte ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0.7 - 1.5$) werden je nach Position des Isotopologen relativ zum Reaktionszentrum mit α , β etc. bezeichnet und in inverse ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} < 1$, Zunahme der Koordination im Übergangszustand) und normale ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} > 1$, Abnahme der Koordination im Übergangszustand) KIE unterteilt. Die Ursachen dieser Unterschiede liegen in der Tatsache begründet, dass im Übergangszustand die entsprechende Bindung gelockert oder gefestigt wird, wobei die Auswirkungen für eine C–H-Bindung aufgrund der längeren Bindung größer sind als für eine C–D-Bindung.

3. Quantenchemische Methoden

Die Grundlagen der modernen Quantenmechanik wurden in den 20er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt; sie basieren im Wesentlichen auf zwei verschiedenen Ansätzen: *i)* Der Matrizenmechanik von Heisenberg, Born und Jordan, welche ausschließlich von physikalisch beobachtbaren Größen ausgeht und diese bestimmten Matrizen zuordnet,^[111,112] sowie *ii)* der Wellenmechanik von Schrödinger,^[113,114] auf der Grundlage des von de Broglie entdeckten Welle-Teilchen-Dualismus.^[115]

Die Basis der Quantenmechanik bilden Postulate als unbeweisbare, aufeinander nicht zurückführbare Annahmen, von denen quantitative Beziehungen abgeleitet werden können, die mit den Ergebnissen physikalischer Beobachtungen übereinstimmen.^[116]

3.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Aus der Tatsache, dass der Hamilton-Operator der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung einen elektronischen und einen nukleonischen Teil enthält,

$$\hat{H} = \hat{T}_{nu} + \hat{T}_{el} + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3.1)$$

leiteten Born und Oppenheimer einen entscheidenden Beitrag zur Vereinfachung der Schrödinger-Gleichung ab.^[117] Durch die deutlich höhere Masse von Atomkernen - im Vergleich zu den Elektronen - ist deren Geschwindigkeit vernachlässigbar klein, weshalb man die Elektronen als sich bewegende Teilchen in einer Umgebung von festen Atomkernen beschreiben und so die Schrödinger-Gleichung in einen Ausdruck für Atomkerne und Elektronen auftrennen kann. Im elektronischen Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (3.2)$$

finden sich neben reinen Elektronenanteilen auch die Elektronen-Kern-Wechselwirkung und als Konstante die Kern-Kern-Wechselwirkung. Schließlich ergibt sich die elektronische Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(r, \bar{R}) = E_{el}\Psi_{el}(r, \bar{R})\Psi_{nu} \quad (3.3)$$

Diese liefert Eigenfunktionen $\Psi_j(r, \bar{R})$, welche von den Elektronenkoordinaten (r) abhängen und wegen der vorgegebenen Festlegung in $\hat{H}$ die Kernabstände R nur als Parameter enthalten, wodurch die Eigenwerte ebenfalls als Parameter von R abhängig werden.

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \bar{R})\Psi_j(\vec{r}, \bar{R}) = E_j(\bar{R})\Psi_j(\vec{r}, \bar{R}) \quad (3.4)$$

Zur Ermittlung der Kernbewegung muss somit zunächst die elektronische Schrödinger-Gleichung gelöst werden. Da dies analytisch nicht möglich ist, erfolgt dies „punktweise“ für eine Vielzahl von Kernanordnungen R und führt zu den Funktionen $E_j(\bar{R})$, mit denen man die Kerngleichung annähern kann. Diese, als Potentialflächen oder Potentialhyperflächen (*potential energy surfaces*, PESs) bezeichneten Funktionen $E_j(\bar{R})$, sind ein Maß für die Anwendbarkeit der Born-Oppenheimer-Näherung; nähern sich die Potentialflächen für den Grund- sowie den angeregten Zustand, bedeutet dies, dass die Trennung von Kern- und Elektronenbewegung nicht möglich ist. In allen anderen Fällen stellt sie jedoch eine gute Näherung dar.

3.2 Hartree-Fock-Modell

Als *ab initio* Methode basiert das Hartree-Fock-Modell auf drei grundlegenden Komponenten, nämlich einer Wellenfunktion, einem Operator und einem numerischen Verfahren. Das Verfahren geht dabei von der elektronischen Schrödinger-Gleichung aus und sieht vor, dass die Zustandswellenfunktion eines Moleküls durch ein Produkt aus quadratisch integrierbaren Einelektronenfunktionen φ_i , so genannten Slaterdeterminanten, dargestellt werden kann:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \approx |\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N)| \quad (3.5)$$

Der Fock-Operator ist wie folgt definiert:

$$\vec{F}_i = \sum_i^N \hat{h}_i + \sum_i^N (J_i - K_i) \quad (3.6)$$

Der Coulomb-Operator J entspricht der klassischen elektrostatischen Wechselwirkung eines Elektrons im gemittelten Potential aller anderen Elektronen, während für den Austausch-Operator K kein klassisches Analogon existiert. Die Lösung der Gleichung wird dadurch erzeugt, in dem man das effektive Potential in den Operator integriert und diesen damit in einen Pseudo-Einteilchen-Operator umwandelt. Zur iterativen Optimierung der Wellenfunktion wird das Variationsprinzip angewandt,^[118] da der Eigenwert der Wellenfunktion immer über der exakten Energie des Systems liegen wird.

3.3 Roothan-Hall-Gleichung

Da zu Beginn der Berechnung die Orbitale φ_i nicht bekannt sind, wird die Wellenfunktion in eine Linearkombination bekannter Basisfunktionen umgewandelt:

$$\varphi_i = \sum c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (3.7)$$

Setzt man diese in die Hartree-Fock-Gleichung ein, so erhält man die Roothan-Hall-Gleichung:

$$FC = SC\varepsilon \quad (3.8)$$

Dadurch wird das Gleichungssystem in ein Matrixgleichungssystem überführt, welches numerisch handhabbar ist;^[119] F stellt die Fockmatrix, S die Überlappmatrix und ε die Matrix der Energieeigenwerte dar. Die Koeffizienten C werden wiederum durch das Variationsverfahren bestimmt.

Durch den Ansatz, dass die Eielektronenfunktionen durch eine Entwicklung von Basisfunktionen ausgedrückt werden können, ist nur garantiert, dass eine unendlich große Basis ein solches Molekülorbital bestmöglich approximiert. In der Realität wird jedoch mit endlichen Basen gearbeitet, welche so gewählt werden müssen, dass sie die gesuchten Eigenschaften optimal wiedergeben. Es existieren zwei Arten von Orbitalen, Slater- und Gauss-Orbitale, wobei letztere aufgrund ihrer mathematischen Eigenschaften fast ausschließlich Anwendung finden.

3.4 Post-Hartree-Fock-Methoden

Die Hartree-Fock-Näherung beschreibt die Wechselwirkung eines Elektrons im gemittelten Feld der übrigen Elektronen. Somit wird die Korrelationsenergie der Elektronen nicht erfasst, weshalb die berechneten Energien nur eine obere Schranke der tatsächlichen Energie darstellen. Daraus folgt, dass sich die exakte Grundzustandsenergie eines Moleküls aus dem Energiebetrag der Hartree-Fock-Näherung und dem der Elektronenkorrelation zusammensetzt:

$$E_{ex} = E_{HF} + E_{korr} \quad (3.9)$$

Um die Korrelationsenergie zu berechnen, wurden diverse Post-Hartree-Fock-Methoden entwickelt, in denen der Beitrag der Elektronenkorrelation zur Gesamtenergie besser beschrieben wird: Diese sind z. B.

- *Configuration-Interaction*-Methoden,
- *Coupled-Cluster*-Methoden,
- Störungstheoretische Methoden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit fand lediglich die *Coupled-Cluster*-Methode Anwendung, welche im Folgenden beschrieben wird.

3.4.1 *Coupled-Cluster*-Theorie

Die *Coupled-Cluster*-Theorie geht davon aus, dass die (exakte) Wellenfunktion durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\Psi = e^T \Psi_{HF} \quad (3.10)$$

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + T_n \quad (3.11)$$

Dabei stellt der Cluster-Operator T die Summe der Operatoren dar, die eine Linearkombination aus einfachen (*singles*), zweifachen (*doubles*), dreifachen (*triples*) oder n -fachen Anregungen bilden, wobei n der Anzahl der berücksichtigten Elektronen entspricht.^[120] Unter Anregungen versteht man hierbei das Austauschen besetzter Spinorbitale durch unbesetzte oder virtuelle Spinorbitale, um so verschiedene Konfigurationen zu erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass der CC-Formalismus mit Einfach- und Zweifachanregungen (CCSD) ein Zweielektronensystem exakt beschreibt. Für Mehrelektronensysteme spielen jedoch Dreifachanregungen eine entscheidende Rolle und können deshalb nicht ohne weiteres vernachlässigt werden. Der Nachteil der CCSDT-Methode ist jedoch, dass der Rechenbedarf mit der achten Potenz der Systemgröße skaliert, und sie damit für „größere“ Systeme praktisch unbenutzbar wird. Eine effiziente, aber mit deutlich geringerer Rechenkapazität verbundene Methode, die ebenfalls Dreifachanregungen berücksichtigt, stellt das von Raghavachari eingeführte CCSD(T)-Modell dar, wobei der Anteil der Dreifachanregungen durch eine störungstheoretische Behandlung bestimmt wird.^[121]

3.5 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

In Dichtefunktional-Methoden wird, wie bei den Post-Hartree-Fock-Methoden, die Elektronenkorrelation berücksichtigt. Die Grundlage dafür bildet das durch Kohn und Hohenberg gelieferte Theorem, dass sich die Energie eines Elektronensystems näherungsweise als Funktion der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ formulieren lässt.^[122] Das Energiefunktional kann nun als Summe der drei Terme der kinetischen Energie, der Elektron-Kern- und Elektron-Elektron- Wechselwirkung betrachtet werden:

$$E = E[\rho] = T_S[\rho] + V_{e,N}[\rho] + V_{e,e}[\rho] \quad (3.12)$$

Der $V_{e,e}[\rho]$ -Term kann, wie beim Hartree-Fock-Ansatz, wiederum in einen Coulomb- und einen Austausch-Korrelations-Anteil, $J[\rho]$ und $E_{xc}[\rho]$, aufgeteilt werden. Hierin liegt dann auch eines der größten Probleme der Dichtefunktionaltheorie, nämlich: da die explizite Form des Austausch-Korrelations-Terms nicht bekannt ist, können nur Näherungslösungen verwendet werden; diese Näherungsansätze bilden dann die Basis der verschiedenen DFT-Methoden.

Kohn und Sham gelang es, eine Anwendung der Dichtefunktionaltheorie für chemische Systeme zu implementieren, indem die Elektronendichte in Termen von Einelektronen-Orbitalen betrachtet wird:^[123]

$$\rho[r] = \sum_1^N |\varphi_i[r]|^2 \quad (3.13)$$

Nach diesem Formalismus ergibt sich die Grundzustandsenergie wie folgt:

$$E[\rho] = \min_{\Psi} \langle \Psi | T + V_{e,e} | \Psi \rangle + \int \rho[r] V_{e,N} d^3r \quad (3.14)$$

Heute hat sich die Dichtefunktionaltheorie für quantenchemische Berechnungen insofern bewährt, als sie einen guten Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Rechengenauigkeit darstellt.^[124,125] Betrachtet man die verschiedenen DFT-Ansätze, so liefert das B3LYP-Funktional, welches Beckes nichtlokales Austauschpotential^[126] mit dem nichtlokalen Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr verbindet,^[127] qualitativ insgesamt zufriedenstellende Ergebnisse für Untersuchungen von Ionen/Molekül-Reaktionen in der Gasphase.^[124] Aus diesem Grund basieren die in dieser Arbeit vorgestellten theoretischen Untersuchungen hauptsächlich auf dem B3LYP-Funktional in Verbindung mit den in Kapitel 9.4 angegebenen Basissätzen.

4. N-H-Aktivierung durch „nackte“ Übergangsmetallionen der Oxidationsstufe I

Zur N-H-Aktivierung von Ammoniak mit „nackten“ Metallionen der ersten Übergangsreihe existieren bereits eine Reihe von experimentellen^[128-135] und theoretischen^[136-145] Arbeiten, welche die periodischen Trends sehr gut beschreiben. Ausgehend vom „heißen“ Begegnungskomplex $[M(NH_3)]^+$ (**1**) sind mehrere Reaktionen möglich, welche maßgeblich vom Metall selbst und der zur Verfügung stehenden Energie abhängen: *i*) Zerfall zu den Edukten, *ii*) direkte Dissoziation unter Freisetzung von H, H₂ oder NH₂ aus angeregten Schwingungszuständen von **1** oder *iii*) oxidative Insertion in die N-H-Bindung (**1** → **2**) gefolgt vom dissoziativen Zerfall, Abbildung 4.1.

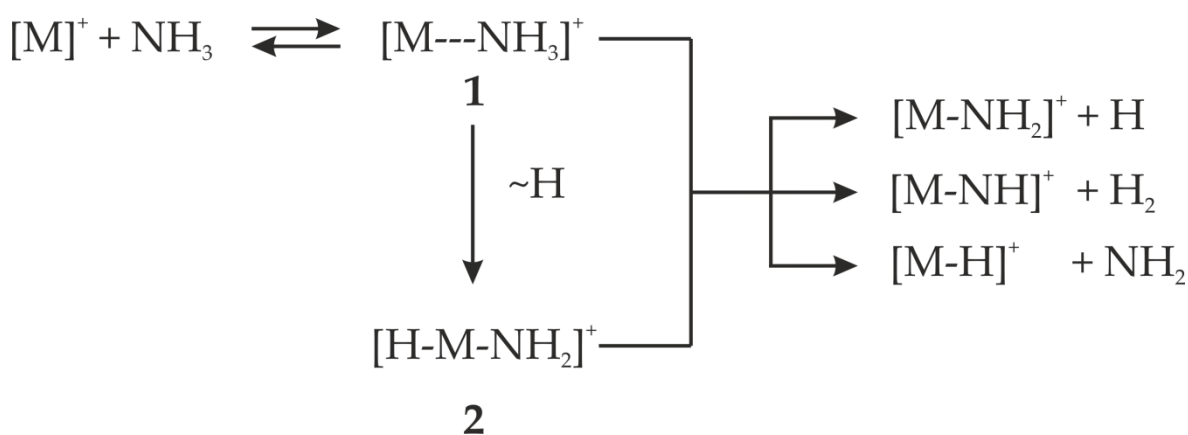


Abbildung 4.1 N-H-Bindungsaktivierung von NH₃ durch „nackte“ Metallionen [M]⁺.

Während für die frühen Übergangsmetallkationen [Sc]⁺ und [Ti]⁺ eine Dehydrierung und Bildung von $[M(NH)]^+$ unter thermischen Bedingungen beobachtet wird,^[131,133,134] ist für [Cr]⁺,^[128] [Fe]⁺,^[135] [Co]⁺,^[129,132] [Ni]⁺^[132] und [Cu]⁺^[131] lediglich die Adduktbildung (**1**) beschrieben worden; die besondere Rolle des [V]⁺/NH₃-Paars wird weiter unten besprochen. Die Bildung der Produktpaare $[M(NH_2)]^+/H$ sowie $[MH]^+/NH_2$ ist hingegen für alle untersuchten Ionen

endotherm. Führt man die Reaktionen jedoch mit angeregten Ionen durch, so würde für translatorisch angeregtes $[\text{Cr}]^+$ die Bildung von $[\text{Cr}(\text{NH}_2)]^+/\text{H}^{[128,140]}$ und für elektronisch angeregte $[\text{M}]^+$ -Ionen ($\text{M} = \text{Fe} - \text{Cu}$), die gleichzeitige Bildung von $[\text{MH}]^+/\text{NH}_2$ sowie $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+/\text{H}$ beobachtet.^[132,135] Im letzteren Fall zeigt sich allerdings, dass die Rückdissoziation zu $[\text{M}]^+$ trotz der thermodynamischen Begünstigung von $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ aufgrund der Beschränkungen des Drehimpulses bei höheren Bewegungsenergien überwiegt; Dehydrierung, unter Bildung von $[\text{M}(\text{NH})]^+$, wird jedoch in keinem der Fälle beobachtet.

Die besondere Rolle der unterschiedlichen elektronischen Zustände der frühen Übergangsmetalle Sc - V zeigt sich auch in den experimentellen Befunden. Für die genannten Ionen ist der angeregte *low spin*-Zustand deutlich reaktiver als der entsprechende *high spin*-Grundzustand.^[130,131] Die Ursache dafür liegt in der Tatsache begründet, dass für die Bildung von Intermediat **2** unter thermischen Bedingungen ein *low spin*-Zustand zwingend erforderlich und somit ein Spinzustandswechsel vonnöten ist.

Aspekte dieser Zweizustandsreaktivität (*two-state reactivity*, TSR)^[146-149] wurden auch in theoretischen Arbeiten aufgegriffen und sind in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt. Während der *high spin*-Zustand für alle drei Metalle den Grundzustand der Edukte wie auch des Ion-Dipol-Komplexes **1** darstellt, ändert sich dies für den ersten Übergangszustand $\text{TS}_{1/2}$. Da dieser und die folgenden Intermediate im *high spin*-Zustand sich energetisch ausnahmslos über dem Eintrittskanal befinden, ist ein Spinzustandswechsel für das Ablaufen der Reaktionen unter thermischen Bedingungen unabdingbar. Das so gebildete Intermediat **2** reagiert dann über einen viergliedrigen zyklischen Übergangszustand ($\text{TS}_{2/3}$) zum Komplex **3**, welcher schließlich zum entsprechenden Metallimid und zu molekularem Wasserstoff dissoziiert.

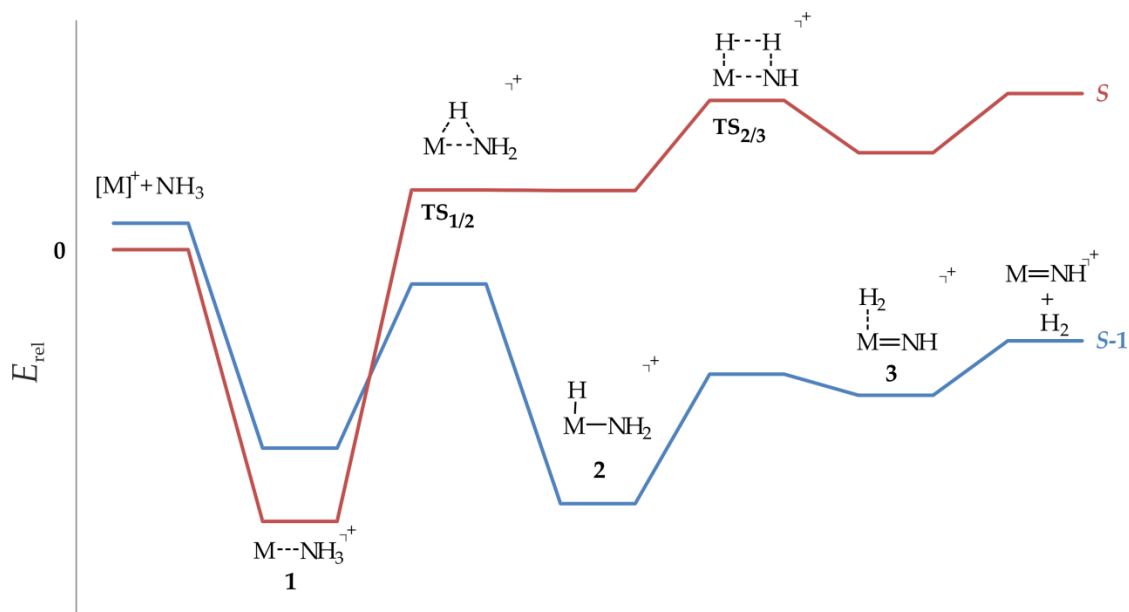


Abbildung 4.2. Schematische Darstellung der *low spin* (blau) und *high spin* (rot) Potentialhyperflächen für die Reaktionen von $[\text{Sc}]^+$ ($S = 1$), $[\text{Ti}]^+$ ($S = 1.5$) und $[\text{V}]^+$ ($S = 2$) mit NH_3 . Die Daten wurden der Literatur entnommen.^[138-140]

Die Reaktionsenthalpien für die mittleren und späten Metalle der ersten Übergangsreihe ($[\text{Cr}]^+ - [\text{Cu}]^+$) wurden für alle in Abbildung 4.1 dargestellten Produktkanäle als endotherm berechnet,^[137,138,141,142,144,145] weshalb diese Produkte unter thermischen Bedingungen auch nicht zugänglich sind. Wie in theoretischen Arbeiten gezeigt werden konnte, entstehen sowohl $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ wie auch $[\text{MH}]^+$ durch N-H-Bindungsbruch aus vibratorisch angeregten $[\text{M}(\text{NH}_3)]^+$ -Ionen ($\text{M} = \text{Co} - \text{Cu}$).^[137,138] Diese Ergebnisse legen nahe, dass neben $[\text{M}(\text{NH}_3)]^+$ auch das isobare $[\text{HM}(\text{NH}_2)]^+$ vorliegen könnte. Dass für $[\text{Co}]^+$ bei höheren Energien von einer Koexistenz von $[\text{HCo}(\text{NH}_2)]^+$ und dem kollisionsstabilisierten, isomeren Addukt komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^+$ ausgegangen werden kann, belegt eine Analyse der Lebensdauer und deren Vergleich mit theoretischen Befunden;^[129,132] gemäß letzteren ist die Bildung von $[\text{HCo}(\text{NH}_2)]^+$ zwar kinetisch gehindert (29 kJ mol^{-1}), führt aber zu einem stabilen Intermediat.^[137] Im Gegensatz dazu konnte ein solches Intermediat für die Metalle Nickel und Kupfer nicht beobachtet werden; die Ursache dafür liegt in der geringeren Stabilität relativ zu Kobalt (Ni : 57.9 kJ mol^{-1} , Cu : $115.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) und, daraus resultierend, der kürzeren Lebensdauer dieser

Ionen.^[132] Wie schon bei den frühen Übergangsmetallen beobachtet wurde, ist auch für die mittleren und späten Übergangsmetalle das Auftreten einer Zweizustandsreaktivität^[146-149] bei der Bildung des Insertionsproduktes $[\text{H-M-NH}_2]^+$ (**2**) essentiell.^[141,142,144,145]

Vergleicht man die Reaktionen von $[\text{M}]^+$ mit CH_4 und NH_3 , so zeigt sich, dass „nackte“ Metallkationen $[\text{M}]^+$ der ersten und zweiten Übergangsreihe nicht in der Lage sind, Methan zu aktivieren. Einige der 5d-Elemente, wie z. B. $[\text{Ta}]^+$, $[\text{W}]^+$, $[\text{Os}]^+$, $[\text{Ir}]^+$ und $[\text{Pt}]^+$ sind jedoch befähigt, CH_4 gemäß Gl. (4.1) zu dehydrieren.^[45,48,150-152]

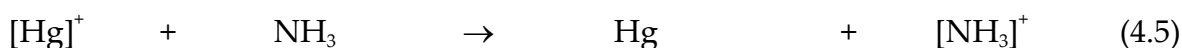


Im Gegensatz zu den zahlreichen Studien zur Methanaktivierung durch $[\text{M}]^+$ lagen zu Beginn dieser Arbeit nur wenige experimentelle Untersuchungen zur Aktivierung von NH_3 durch 4d- und 5d-Übergangsmetallkationen, wie z. B. $[\text{M}]^+$ ($\text{M} = \text{Y, Zr, Nb, La, Ta}$)^[128] und $[\text{Os}]^+$ ^[150], vor. In jüngerer Zeit haben Böhme und Mitarbeiter die Reaktivitäten aller „nackten“ Übergangsmetallkationen (mit Ausnahme von Tc) gegenüber Ammoniak systematisch untersucht.^[153] Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst und werden im Folgenden diskutiert.

Wie in Tabelle 4.1 gezeigt, können die „nackten“ Übergangsmetallkationen $[\text{M}]^+$ mit NH_3 vier verschiedene Produkte bilden, Gln. (4.2) - (4.5). Während sowohl die Dehydrierung nach Gl. (4.2) wie auch die Adduktbildung, Gl. (4.3), für eine Vielzahl von Ionen beobachtet wird, erfolgt die Bildung des entsprechenden Metallamids nur für Iridium, Gl. (4.4), und der Ladungstransferprozess gemäß Gl. (4.5) bleibt auf Quecksilber beschränkt.

Tabelle 4.1 Reaktionen der „nackten“ Übergangsmetallkationen $[M]^+$ mit Ammoniak (gemäß Referenz [153]). Grüne Felder repräsentieren den Dehydrierungsprozess, Gl. (4.2), gelbe entsprechen der Adduktbildung, Gl. (4.3), blaue der Bildung des Metallamids, Gl. (4.4), und orange dem Elektronentransferprozess, Gl. (4.5). Zusätzlich sind die Effizienzen sowie die Grundzustandskonfigurationen der Kationen angegeben.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sc 14 %	Ti 11 %	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
d^1s^1	d^2s^1	d^4	d^5	d^5s^1	d^6s^1	d^8	d^9	d^{10}	$d^{10}s^1$
Y 55 %	Zr 20 %	Nb 27 %	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
s^2	d^2s^1	d^4	d^5	d^5s^1	d^7	d^8	d^9	d^{10}	$d^{10}s^1$
La 17 %	Hf 55 %	Ta 80 %	W 48 %	Re	Os 33 %	Ir 21 %	Pt	Au	Hg
d^2	d^1s^2	d^3s^1	d^4s^1	d^5s^1	d^6s^1	d^7s^1	d^9	d^{10}	$d^{10}s^1$



Vergleicht man die in Tabelle 4.1 dargestellten Reaktionen mit den bereits erwähnten Ergebnissen der frühen 3d-Übergangsmetalle, so fällt für $[\text{V}]^+$ ein Widerspruch auf: Während Buckner, Gord und Freiser in einem *FT-ICR*-Experiment eine, wenn auch wenig effiziente Dehydrierung (5 %) beobachteten,^[128] konnte die Böhme-Gruppe unter Verwendung einer *selected-ion flow tube* (SIFT)-Maschine lediglich Adduktbildung feststellen.^[153] Dieser Befund wird durch die Untersuchungen von Marinelli und Squires unterstützt, welche unter Verwendung eines *flowing afterglow*-Instruments ebenfalls keine Bildung von $[\text{V}(\text{NH})]^+$ beobachten konnten.^[154] Das Nichtauftreten der Reaktion, obwohl diese

exotherm sein sollte,^[130] impliziert das Vorhandensein einer kinetischen Barriere. Ein weiteres Indiz dafür liefert auch die Beobachtung, dass $[\text{V}(\text{NH}_3)]^+$ durch stoßinduzierten Zerfall lediglich unter Bruch der V–N-Bindung reagiert, Gl. (4.6).^[128]



Vergleicht man die Reaktionen der anderen Übergangsmetallkationen mit den Literaturdaten,^[128-135] so stimmen diese überein, und für $[\text{Ti}]^+$ entspricht die von Böhme erhaltene Effizienz den bereits früher ermittelten Werten.^[133,134]

Für die 4d- und 5d-Übergangselemente fallen neben den Dehydrierungsreaktionen der frühen Übergangsmetallkationen $[\text{M}]^+$ mit $\text{M} = \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{La}, \text{Hf}$ und Ta ^[128] die Reaktionen der mittleren 5d-Elemente W, Os und Ir sowie der Elektronentransfer auf $[\text{Hg}]^+$ auf. Während sich der Elektronentransfer im Fall von Quecksilber durch die außergewöhnlich hohe Ionisierungsenergie $IE(\text{Hg}) = 1007.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ im Vergleich zu $IE(\text{NH}_3) = 971.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ erklären lässt,^[155,156] haben sich für ein tieferes Verständnis der Dehydrierungsreaktionen von $[\text{W}]^+$ und $[\text{Os}]^+$ sowie zur Erklärung der Bildung von $[\text{Ir}(\text{NH}_2)]^+$ genauere Betrachtungen als unumgänglich herausgestellt. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Thermochemie der einzelnen Prozesse mittels quantenchemischer Methoden untersucht, und die Ergebnisse sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Aufgrund der Tatsache, dass nur wenige Basissätze verfügbar sind, die für alle 3d-, 4d- und 5d-Elemente vergleichbar gut geeignet sind, wurde in dieser Arbeit als Basissatz def2-QZVP zusammen mit den entsprechenden effektiven Kernpotentialen verwendet.^[157,158] Anhand der experimentell ermittelten

thermochemischen Daten für $[\text{Sc}(\text{NH})]^+$, $[\text{Ti}(\text{NH})]^+$ und $[\text{V}(\text{NH})]^{+ [130,131]}$ wurde die Qualität des Protokolls überprüft, und die Bindungsdissoziationsenergien $BDE(\text{M}^+-\text{NH})$, mit $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}$ und V , konnten innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen reproduziert werden. Ferner wurde in systematischen Studien bereits früher gezeigt, dass die mit B3LYP/def2-QZVP erhaltenen Bindungsdissoziationsenergien $BDE(\text{M}^+-\text{CH}_2)$ und $BDE(\text{M}^+-\text{O})$ mit experimentellen Daten gut übereinstimmen.^[159,160]

Die berechneten Werte für die Übergangsmetallkationen $[\text{Sc}]^{+ [138,139]}$, $[\text{Ti}]^{+ [140]}$, $[\text{V}]^{+ [140]}$, $[\text{Cr}]^{+ [140]}$, $[\text{Mn}]^{+ [141,142]}$, $[\text{Co}]^{+ [137,144,145]}$, $[\text{Ni}]^{+ [138]}$ und $[\text{Cu}]^{+ [138]}$ stimmen mit den bereits publizierten Ergebnissen qualitativ überein und ergeben für $[\text{Sc}(\text{NH})]^+$ und $[\text{Ti}(\text{NH})]^+$ Energien unterhalb des Eintrittskanals; für die $[\text{M}(\text{NH})]^+/\text{H}_2$ -Paare ($\text{M} = \text{V} - \text{Zn}$) resultieren höhere Energien im Vergleich zu den isolierten Reaktanten. Sowohl für $[\text{Sc}]^+$ wie auch für $[\text{Ti}]^+$ ist ein Spinzustandswechsel vonnöten, damit die Reaktion unter thermischen Bedingungen ablaufen kann; die berechneten Werte stimmen mit experimentell ermittelten Energien ($94.6 \pm 16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $62.8 \pm 11.7 \text{ kJ mol}^{-1 [131]}$) gut überein. Die Bildung von $[\text{V}(\text{NH})]^+$ sollte nach den experimentellen Daten exotherm sein ($-2.0 \text{ kJ mol}^{-1 [146]}$); nach den Rechnungen ergibt sich allerdings, dass dieser Prozess mit 3.6 kJ mol^{-1} endotherm ist. Diese Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie wurde bereits von Sicilia und Russo beobachtet, und sie erklärt sich durch die mit B3LYP verbundenen Nachteile bei der Beschreibung der Elektronenstruktur von „nackten“ Atomen.^[161]

Tabelle 4.2 Mit B3LYP/def2-QZVP berechnete Energien (in kJ mol⁻¹) für die [M]⁺/NH₃-Paare der 3d-Übergangsmetalle, sowie für die dazugehörigen Produkt-Paare [M(NH)]⁺/H₂ und [M(NH₂)]⁺/H.

	2S+1	[M] ⁺ + NH ₃	[M(NH)] ⁺ + H ₂	{2S+1}	[M(NH ₂)] ⁺ + H
Sc	1	25.1	-98.1	2	52.5
	3	0.0	75.4	4	279.4
Ti	2	52.6	-67.0	1	187.8
	4	0.0	111.3	3	76.8
V	1	119.9	38.3	2	173.9
	3	89.4	3.6	4	137.6
	5	0.0	152.9	6	276.8
Cr	4	160.4	123.1	3	324.9
	6	0.0	249.0	5	184.1
Mn	5	115.6	171.8	4	317.5
	7	0.0	223.5	6	167.2
Fe	4	0.0	122.7	3	195.4
	6	17.7	133.8	5	123.3
Co	1	70.2	292.4	2	193.7
	3	0.0	191.9	4	149.0
	5	70.3	140.4	6	346.2
Ni	2	0.0	223.2	2	271.0
	4	119.1	167.0	4	164.0
Cu	1	0.0	253.9	1	204.9
	3	272.1	206.2	3	501.3
Zn	2	0.0	219.6	2	214.1
	4	1315.8	278.1	4	269.8

Die Bildung der Metallamide [M(NH₂)]⁺ ist, wie erwartet, endotherm; im Experiment wird diese Reaktion auch nicht beobachtet. Für die Elemente Mn - Cu ergeben sich vergleichbare Endothermizitäten für die Bildung von [M(NH)]⁺ und [M(NH₂)]⁺; diese Ähnlichkeit ist bei Eisen und Kupfer besonders ausgeprägt. Es ist jedoch zu beachten, dass für die berechneten Reaktionsenergien im Vergleich zu den experimentell ermittelten thermochemischen Daten geringere Werte resultieren. Dies wurde bereits von Michelini, Russo und Sicilia gezeigt;^[144] offensichtlich werden die M–N-Bindungsenergien durch B3LYP unterbewertet.

Tabelle 4.3 Mit B3LYP/def2-QZVP berechnete Energien (in kJ mol⁻¹) für die [M]⁺/NH₃-Paare der 4d-Übergangsmetalle sowie für die dazugehörigen Produkt-Paare [M(NH)]⁺/H₂ und [M(NH₂)]⁺/H.

	2S+1	[M] ⁺ + NH ₃	[M(NH)] ⁺ + H ₂	{2S+1}	[M(NH ₂)] ⁺ + H
Y	1	0.0	-118.5	2	17.4
	3	9.2	41.3	4	307.0
Zr	2	31.9	-156.8	1	25.5
	4	0.0	41.7	3	9.2
Nb	1	92.2	-78.0	2	175.3
	3	59.5	-150.2	4	47.8
	5	0.0	74.4	6	261.5
Mo	2	169.3	60.9	1	224.2
	4	119.3	-36.6	3	194.1
	6	0.0	205.8	5	115.2
Tc	3	200.9	54.6	2	228.9
	5	36.1	71.4	4	188.9
	7	0.0	197.0	6	124.2
Ru	2	80.2	112.5	1	205.4
	4	0.0	109.3	3	186.1
	6	103.4	133.0	5	156.4
Rh	1	51.7	198.5	2	182.4
	3	0.0	190.7	4	206.4
	5	192.2	168.9	6	479.3
Pd	2	0.0	204.4	1	187.1
	4	280.6	188.2	3	198.1
Ag	1	0.0	319.6	2	267.2
	3	444.9	267.0	4	645.4
Cd	2	0.0	260.1	1	290.4
	4	1352.7	302.7	3	531.7

Bei den „nackten“ 4d-Kationen ist die Bildung der [M(NH)]⁺/H₂-Paare für M = Y - Mo thermochemisch möglich; für die schwereren Elemente liegt dieser Produktkanal aber um mindestens 50 kJ mol⁻¹ über dem Eintrittskanal und ist folglich energetisch nicht zugänglich. Dass die Bildung von [Mo(NH)]⁺ im Experiment trotz einer berechneten Exothermie von ca. 37 kJ mol⁻¹ nicht beobachtet wird, lässt auf das Vorhandensein einer kinetischen Barriere schließen. Betrachtet man die Bindungsenergien der isoelektronischen Metalloxidkationen

$BDE(M^+-O)$ für Cr, Mo und W, so fällt ein kontinuierlicher Anstieg von $358.9 \pm 11.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ über $488.3 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu $694.6 \pm 42 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf.^[162-164] Nimmt man für $BDE(M^+-NH)$ einen ähnlichen Trend an, dann weist die berechnete Thermochemie auf eine ausgeprägte Stabilisierung der M-N-Bindung hin.

Bei den Dehydrierungsreaktionen durch $[Y]^+$, $[Zr]^+$ und $[Nb]^+$ fällt auf, dass der Grundzustand von Yttrium sowohl auf der Edukt- wie auch auf der Produktseite durch einen *low spin*-Singulettzustand beschrieben wird. Dies könnte darauf hinweisen, dass ein Spinwechsel im Laufe der Reaktion unterbleibt, was die im Experiment beobachtete, vergleichsweise hohe Effizienz erklären würde. Für Zirkonium und Niob hingegen ist ein Spinwechsel im Zuge der (deutlich weniger effizienten) Reaktionen unabdingbar. Vergleicht man die mit der Bildung von $[M(NH)]^+$ verbundenen Energien der 3d- und 4d-Übergangsmetalle miteinander, so ergeben sich für Y - Ru geringere Energien als für Sc - Fe; für die Elemente Rh - Cd bzw. Co - Zn kehrt sich dieser Trend um.

Die mit der Bildung der Metallamide verknüpften Reaktionsenthalpien liegen auch für die Ionen der zweiten Übergangsreihe oberhalb des Eintrittskanals. Ähnliche Endothermizitäten für die Amid- und Imidbildung werden hier für die Elemente von Ruthenium bis Zink beobachtet.

Bei den Metallkationen der dritten Übergangsreihe ist unter thermochemischen Gesichtspunkten die Imidbildung für $[La]^+$, $[Hf]^+$, $[Ta]^+$, $[W]^+$ und $[Os]^+$ möglich, wobei, mit Ausnahme von $[Hf]^+$, ein Wechsel des Spinzustands erforderlich ist. Vergleicht man die Reaktionseffizienzen innerhalb der dritten Gruppe, d. h. von $[Sc]^+$, $[Y]^+$ und $[La]^+$, so korrelieren diese zwar nicht mit der Exothermie, nach der ein kontinuierlicher Anstieg innerhalb der Gruppe zu erwarten gewesen wäre, sie stehen jedoch in Einklang mit dem für Scandium und Lanthan notwendigen

Spinwechsel. Die Dehydrierung wird von La - Ta zunehmend exothermer, nimmt aber von $[\text{Ta}]^+$ zu $[\text{W}]^+$ und $[\text{Os}]^+$ ab; dies spiegelt sich qualitativ in den experimentellen Daten wider. Für die fünf Elemente bleibt lediglich bei Hafnium der Spin im Zuge der Reaktion erhalten, für alle anderen hingegen ist ein Spinwechsel unvermeidbar. Die dennoch höheren Effizienzen von $[\text{Hf}]^+$ und $[\text{Ta}]^+$, verglichen mit den jeweiligen 3d- und 4d-Elementen, lassen sich dadurch erklären, dass die ausgeprägte Spin-Bahn-Wechselwirkung zu einer Durchmischung der elektronischen Zustände führt und einen effizienten Spinwechsel erleichtert;^[119] ähnliche Beobachtungen wurden bereits für die Reaktivitäten der $[\text{M}]^+/\text{CH}_4$ -Paare gemacht.^[165]

Betrachtet man schließlich auch für die dritte Übergangsreihe die Amidbildung, so fallen zwei Ergebnisse auf: Zum einen ergeben sich für $[\text{M}]^+ = \text{Hf}$ und W Energien, die unterhalb des Eintrittskanals liegen, zum anderen sollte die Bildung von $[\text{Ir}(\text{NH}_2)]^+$ aus thermochemischen Gründen nicht möglich sein. Während für viele Reaktionen die Ionenintensitäten als Funktion des Ammoniakpartialdrucks bekannt sind, so fehlen diese Daten für Hafnium, Wolfram und Iridium.^[153] Für $[\text{Hf}]^+$ und $[\text{W}]^+$ wird ohne weitere Angaben bloß die Bildung von $[\text{M}(\text{NH})]^+$ beschrieben. Entsprechend der um 155.9 bzw. 181.9 kJ mol⁻¹ deutlich geringeren Exothermie des Wasserstoffverlusts verglichen mit der der H₂-Abspaltung, ist die Erzeugung von $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ auch nicht zwingend zu erwarten; sollte dieser Prozess jedoch ablaufen, dann mit einer wesentlich geringeren Effizienz.

Ein umgekehrtes Bild ergibt sich für die im Experiment beobachtete Entstehung von $[\text{Ir}(\text{NH}_2)]^+$, obwohl dieser Prozess stark endotherm ist. Selbst wenn man die Fehlergrenzen von B3LYP berücksichtigt, lässt sich dieser Befund nicht erklären. Auch andere mögliche Isomere von $[\text{Ir},\text{N},\text{H}_2]^+$ wurden berechnet, ohne dass Strukturen gefunden wurden, deren Bildung energetisch möglich wäre. Ggf.

entsteht $[\text{Ir,N,H}_2]^+$ in einer Sekundärreaktion; eine detaillierte Analyse ist aufgrund mangelnder Daten nicht möglich.

Als genereller Trend lässt sich, wie in analoger Weise auch schon für $[\text{MO}]^+$ und $[\text{M}(\text{CH}_2)]^+$ beobachtet,^[159,160,166] ableiten, dass die Elemente der dritten Übergangsreihe stärkere M–N-Bindungen ausbilden und demzufolge auch reaktiver sind als die 3d- und 4d-Elemente. Sowohl die Lanthanoidkontraktion wie auch relativistische Effekte beeinflussen die Orbital-größe und -stabilität, was zu einer besseren Überlappung der bindenden Orbitale führt.^[167-170] Die relative Größe der für die Bindung in Betracht kommenden s- und d-Orbitale wird durch die Lanthanoidkontraktion stark beeinflusst.^[171] Während die Größe der d-Orbitale, wie erwartet, in der Reihe $3d < 4d < 5d$ zunimmt, folgen die s-Orbitale einem anderen Trend, nämlich $4s \approx 6s < 5s$.^[169] Daraus resultiert, dass die Größen der 6s- und 5d-Orbitale recht ähnlich sind; hierdurch wird eine effektivere sd-Hybridisierung ermöglicht.^[152]

Tabelle 4.4 Mit B3LYP/def2-QZVP berechnete Energien (in kJ mol⁻¹) für die [M]⁺/NH₃-Paare der 5d-Übergangsmetalle sowie für die dazugehörigen Produkt-Paare [M(NH)]⁺/H₂ und [M(NH₂)]⁺/H.

	2S+1	[M] ⁺ + NH ₃	[M(NH)] ⁺ + H ₂	{2S+1}	[M(NH ₂)] ⁺ + H
La	1	5.2	-155.6	2	33.2
	3	0.0	52.6	4	312.1
Hf	2	0.0	-162.7	1	-6.8
	4	32.6	51.2	3	14.8
Ta	1	53.5	-196.7	2	14.4
	3	35.1	-202.2	4	8.7
	5	0.0	47.2	6	272.8
W	2	126.2	-149.4	1	77.4
	4	78.3	-199.5	3	43.4
	6	0.0	93.5	5	-17.6
Re	3	285.0	34.5	2	319.3
	5	128.2	47.8	4	176.1
	7	0.0	50.7	6	129.5
Os	2	125.7	-6.6	3	280.8
	4	73.2	16.6	5	91.5
	6	0.0	50.7	7	252.4
Ir	3	12.8	28.8	2	114.5
	5	0.0	39.1	4	151.6
Pt	2	0.0	100.9	1	95.1
	4	74.1	90.9	3	87.0
Au	1	0.0	240.1	2	177.4
	3	217.4	190.9	4	422.1
Hg	2	0.0	240.8	1	293.0
	4	1111.6	287.9	3	279.0

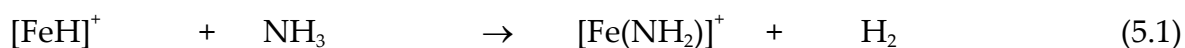
5. N-H-Aktivierung durch ligierte 3d-Übergangsmetallionen der Oxidationsstufe II

Wie bereits erwähnt, sind die „nackten“ 3d-Übergangsmetallkationen nicht befähigt, Methan unter thermischen Bedingungen zu aktivieren. Ligierte Systeme sind hingegen durchaus in der Lage, die C-H-Bindung von Methan zu aktivieren; zwei verschiedene Ligandenklassen können dabei unterschieden werden: *i*) geschlossenschalige, koordinierende Liganden, welche die Oxidationszahl des Metallzentrums nicht ändern (z. B. CO und H₂O), sowie *ii*) offenschalige, kovalent-gebundene Liganden, die die Oxidationszahl entsprechend anheben (z. B. H, OH, O). Aufgrund der isoelektronischen Eigenschaften von Methan und Ammoniak sind Studien zur N-H-Aktivierung naheliegend.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich kovalent-gebundene Liganden untersucht. Die Systeme $[M(L)]^+$ mit L = H, F, Cl, Br, I, und OH, für welche die formale Oxidationsstufe II resultiert, werden in diesem Kapitel besprochen, während $[MO]^+$ -Ionen, d. h. Metallzentren in der formalen Oxidationsstufe III, in Kapitel 6 behandelt werden.

5.1 Übergangsmetallhydride $[MH]^+$

Hydride stellen aufgrund der Tatsache, dass sie lediglich zwei Elektronen tragen, die einfachsten Liganden dar, und sie finden in der modernen anorganischen wie auch der Organometallchemie eine breite Anwendung.^[172-178] Die Geschichte dieser augenscheinlich einfachen Verbindungen beginnt 1931 mit der Synthese von $[H_2Fe(CO)_4]$ durch Hieber und Leutert,^[179] einem Ereignis, welches die Chemie der folgenden Dekaden nachdrücklich prägte. 1955 lieferten Wilkinson und Birmingham mit der Synthese von Biscyclopentadienylrheniumhydrid, dem ersten CO-freien Übergangsmetallhydrid,^[180] einen entscheidenden Beitrag auf diesem Gebiet. Eine weitere Klasse, nämlich die der Dihydridkomplexe, wurde schließlich durch die Entdeckung der Komplexe $[M(CO)_3(PR_3)_2(H_2)]$ ($M = Mo, W$), in denen molekularer Wasserstoff als σ -Donor fungiert, von Kubas et al. etabliert.^[181] Später konnten einfache kationische und neutrale Metallhydride als reaktive Intermediate in so verschiedenen Bereichen, wie denen der Astrophysik und der Oberflächenchemie beobachtet werden.^[166,182,183] Wie bereits erwähnt, sind die „nackten“ 3d-Übergangsmetalle nicht in der Lage, starke C-H-Bindungen bei Raumtemperatur zu aktivieren;^[45] kationisches Nickelhydrid $[NiH]^+$ reagiert hingegen bereits bei einer Temperatur von 80 K mit Methan.^[184,185] Für $[FeH]^+$ konnte zwar lediglich eine Aktivierung von höheren Alkanen ($> C_3H_8$) beobachtet werden,^[186] jedoch wird Ammoniak bei Raumtemperatur unter Bildung von $[Fe(NH_2)]^+$ und H_2 aktiviert, Gl. (5.1).^[186,187]



Auch für die kationischen Hauptgruppenhydride $[GeH]^+$ ^[188] und $[PH]^+$ ^[189,190] konnte die Bildung von $[Ge(NH_2)]^+$ bzw. $[P(NH_2)]^+$ nachgewiesen werden; einen wichtigen Prozess stellt zudem der Protonentransfer unter Bildung von $[NH_4]^+$ dar. Um tiefere Einblicke in die den Reaktionen zugrundeliegenden Mechanismen

zu erhalten, wurden in dieser Arbeit die Reaktionen der kationischen 3d-Übergangsmetallhydride $[\text{MH}]^+$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{Cr} - \text{Ni}, \text{Zn}$) mit Ammoniak in einer experimentellen/theoretischen Studie untersucht. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel}) und die Produktverhältnisse (PV) sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Drei Arten von Reaktionen wurden beobachtet:



N-H-Aktivierung unter Verlust von molekularem Wasserstoff, Gl. (5.2), findet für alle $[\text{MH}]^+/\text{NH}_3$ -Systeme, mit Ausnahme von $[\text{ZnH}]^+$ statt. Ein Ligandenaustauschprozess, gemäß Gl. (5.3), erfolgt lediglich für $[\text{CrH}]^+$, $[\text{CoH}]^+$ sowie $[\text{NiH}]^+$, und der Protonentransfer, Gl. (5.4), beschränkt sich auf die mittleren und späten Metallhydride $[\text{MH}]^+$ ($\text{M} = \text{Mn} - \text{Ni}, \text{Zn}$).

Tabelle 5.1 Relative Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel} , in %) und Produktverhältnisse (PV, in %) für die Reaktionen der kationischen 3d-Übergangsmetallhydride $[\text{MH}]^+$ mit Ammoniak.

$[\text{MH}]^+$	$k_{\text{rel}}^{\text{[a]}}$	Primärprodukte	PV
$[\text{ScH}]^+$	100.0	$[\text{Sc}(\text{NH}_2)]^+$	100
$[\text{TiH}]^+$	- ^[b]	$[\text{Ti}(\text{NH}_2)]^+$	100
$[\text{CrH}]^+$	58.1	$[\text{Cr}(\text{NH}_2)]^+$	62
		$[\text{Cr}(\text{NH}_3)]^+$	38
$[\text{MnH}]^+$	4.6	$[\text{NH}_4]^+$	61
		$[\text{Mn}(\text{NH}_2)]^+$	39
$[\text{FeH}]^+$	5.3	$[\text{NH}_4]^+$	87
		$[\text{Fe}(\text{NH}_2)]^+$	13
$[\text{CoH}]^+$	21.6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)]^+$	47
		$[\text{NH}_4]^+$	31
		$[\text{Co}(\text{NH}_2)]^+$	22
$[\text{NiH}]^+$	79.0	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^+$	77
		$[\text{NH}_4]^+$	18
		$[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$	5
$[\text{ZnH}]^+$	14.2	$[\text{NH}_4]^+$	100

[a] k_{rel} bezieht sich auf $k([\text{ScH}]^+/\text{NH}_3) = 100$; [b] aufgrund einer isobaren Überlappung von $[\text{}^{48}\text{TiH}]^+$ und $[\text{}^{49}\text{Ti}]^+$ konnte dieser Wert nicht bestimmt werden.

Zum Verständnis dieser experimentellen Befunde sind in Abbildung 5.1 die Bindungsdissoziationsenergien ($BDEs$) für $[\text{MH}]^+$,^[191-198] $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ ^[130-132,162] sowie für $[\text{M}(\text{NH}_3)]^+$ ^[199] wiedergegeben. Betrachtet man zudem noch die Bindungsdissoziationsenergien von Ammoniak ($446.4 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[200] und die von Wasserstoff ($432.1 \pm 0.004 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[201], so zeigt sich, dass aufgrund der Unterschiede von $BDE(\text{M}^+-\text{H})$ und $BDE(\text{M}^+-\text{NH}_2)$, die Erzeugung von H_2 , Gl. (5.2), für $[\text{ScH}]^+$ bis $[\text{CuH}]^+$ exotherm verläuft. Für $[\text{Zn}(\text{NH}_2)]^+$ scheint keine experimentell ermittelte Bindungsdissoziationsenergie zu existieren, die ungünstige Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des NH_2 -Fragments mit den gefüllten d-Orbitalen des Metalls lässt aber vermuten, dass $BDE(\text{Zn}^+-\text{NH}_2)$ geringer ist als $BDE(\text{Zn}^+-\text{H})$.

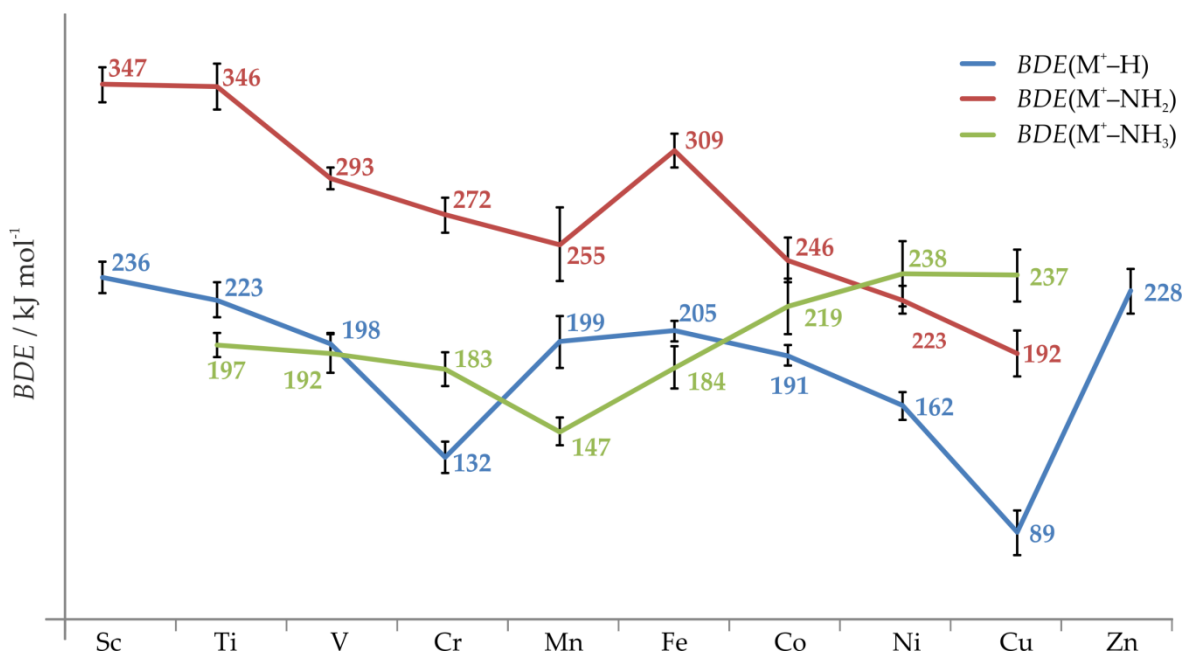


Abbildung 5.1 Bindungsdissoziationsenergien ($BDEs$) inklusive Fehlerbalken für $[MH]^+$,^[191-198] $[M(NH_2)]^+$ ^[130-132,162] und $[M(NH_3)]^+$.^[199]

Für Chrom, Kobalt und Nickel übersteigt $BDE(M^+-NH_3)$ die Werte von $BDE(M^+-H)$; dieses Ergebnis korreliert mit den experimentellen Beobachtungen. Vergleicht man für Eisen, Kobalt und Nickel das Produktverhältnis von $[M(NH_2)]^+$ zu $[M(NH_3)]^+$, so gewinnt die Ligandenaustauschreaktion, Gl. (5.3), zunehmend an Bedeutung (0 %, 47 % und 77 %); dies entspricht der Zunahme von $BDE(M^+-NH_3)$ relativ zu $BDE(M^+-NH_2)$ in dieser Reihenfolge.

Zur Erklärung des Protonentransferprozesses, Gl. (5.4), sind in Abbildung 5.2 die Protonenaffinitäten (PA) der 3d-Übergangsmetalle der Protonenaffinität von Ammoniak gegenübergestellt. Demnach ist für die mittleren und späten Übergangsmetalle Cr - Zn ein solcher Prozess unter thermochemischen Gesichtspunkten möglich.^[202] Für die frühen Elemente Sc, Ti und V gilt allerdings $PA(M) > PA(NH_3)$; folglich sollte ein Protonentransfer bei Raumtemperatur unterbleiben. Da für das Paar $[CrH]^+/NH_3$ die Bildung von Cr und $[NH_4]^+$ möglich sein sollte, lässt das Nichtauftreten dieses Reaktionskanals auf eine kinetische

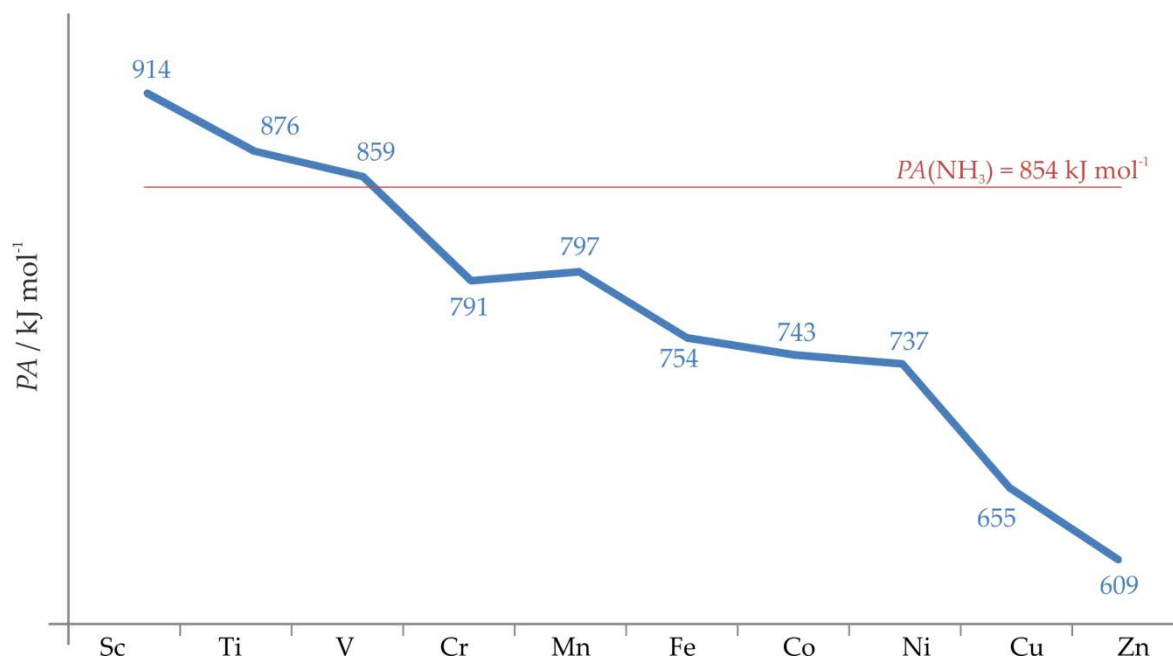
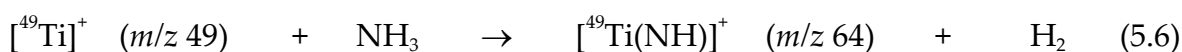
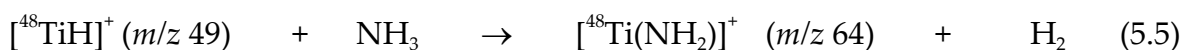


Abbildung 5.2 Protonenaffinitäten (PAs) der 3d-Übergangsmetalle M (blau) und NH₃ (rot).^[202]

Barriere schließen; alternativ könnten effizientere Konkurrenzreaktionen den Protonentransfer unterdrücken. Betrachtet man die relativen Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel}), so ergibt sich kein ersichtlicher Trend. Ausgehend vom höchsten Wert, für $[\text{ScH}]^+$, erfolgt eine kontinuierliche Abnahme von $[\text{CrH}]^+$ über $[\text{MnH}]^+$ zu $[\text{FeH}]^+$, gefolgt von einem Anstieg um die Faktoren 4 bzw. 16 für $[\text{CoH}]^+$ und $[\text{NiH}]^+$, während für $[\text{ZnH}]^+$, als letzten Vertreter der ersten Übergangsreihe, mit 14.2 % wiederum ein geringerer Wert resultiert.

Um weitere Einblicke in die den Reaktionen zugrundeliegenden Mechanismen zu gewinnen, wie auch zur Bestätigung der Zuordnung der Reaktionskanäle gemäß den Gln. (5.2) - (5.4), wurden Markierungsexperimente unter Verwendung von $[\text{MH}]^+/\text{ND}_3$ sowie $[\text{MD}]^+/\text{NH}_3$ durchgeführt. In der N-H-Aktivierung, Gl. (5.2), liefern beide Paare nahezu ausschließlich den Verlust von HD; Austauschprozesse erfolgen nicht, so dass von einer irreversiblen σ -Bindungsmetathese ausgegangen werden kann. Die für die $[\text{MH}]^+/\text{ND}_3$ -Paare beobachteten schwachen Signale für

$[M(\text{NHD})]^+$ sind auf einen ineffizienten H/D-Austausch von ND_3 mit Hintergrundwasser zurückzuführen. Für Titan wurde das Isotop mit der größten relativen Häufigkeit, d. h. ^{48}Ti , zur Massenselektion verwendet. Hier wurden die isotopomeren Paare verwendet, um zwischen einem Dehydrierungsprozess, ausgehend von $[^{48}\text{TiH}]^+$ bzw. $[^{49}\text{Ti}]^+$ zu unterscheiden, da beide unter Verwendung von NH_3 isobare Produkt-Ionen liefern, Gln. (5.5) - (5.6).



Auch für die in Gl. (5.5) beschriebene Reaktion konnte kein Austauschprozess beobachtet werden; dies weist ebenfalls auf den Mechanismus einer σ -Bindungsmetathese hin; eine Kaskade von oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung ist auszuschließen. Darüber hinaus konnten schwache Signale gemäß den Gln. (5.7) und (5.8) für $M = \text{Mn} - \text{Ni}$ beobachtet werden, die auf einen ineffektiven H/D-Austausch hinweisen.



Die schematischen Potentialhyperflächen (*potential energy surfaces*, PESs) für die Primärreaktionen, Gln. (5.2) - (5.4), sind in Abbildung 5.3 dargestellt; die dazugehörigen Energien und ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 5.2 und den Abbildungen 5.4 und 5.5 zusammengefasst.

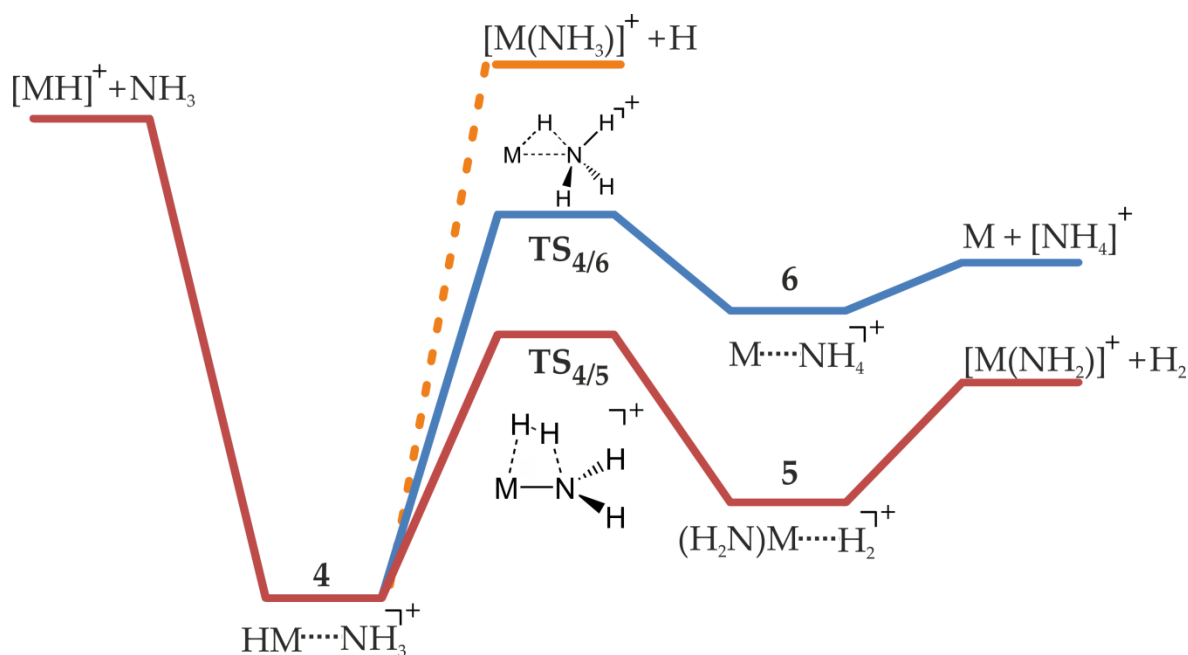


Abbildung 5.3 Generalisierte Potentialhyperflächen für die Reaktionen der kationischen 3d-Übergangsmetallhydride $[MH]^+$ ($M = \text{Sc} - \text{Zn}$) mit Ammoniak. Die dazugehörigen relativen Energien finden sich in Tabelle 5.2.

Wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, bilden die Hydridkationen $[MH]^+$ mit NH_3 in einem ersten Schritt das Lewis-Addukt $[MH(\text{NH}_3)]^+$ (4); der damit verbundene Energiegewinn beläuft sich auf $169.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (für Titan) und steigt auf $263.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (für Zink). Ausgehend von 4 unterscheiden sich die Reaktionspfade der drei Reaktionen, Gln. (5.2) - (5.4). Zur N-H-Aktivierung, Gl. (5.2), wird ein Wasserstoffatom des Ammoniaks in einer konzertierten Reaktion auf den Hydridliganden transferiert, d. h. die M-H- und N-H-Bindungen werden, simultan zur Knüpfung der M-N- und H-H-Bindungen, gebrochen ($\text{TS}_{4/5}$). Für Scandium bis Kupfer liegt $\text{TS}_{4/5}$ energetisch unterhalb des Eintrittskanals und hat lediglich für Zink mit 46.1 kJ mol^{-1} eine höhere Energie als die isolierten Reaktanten. Diese σ -Bindungsmetathese führt zu $[M(\text{NH}_2)(\text{H}_2)]^+$ (5), und Verlust des schwach gebundenen Wasserstoffs liefert die entsprechenden Amidkationen $[M(\text{NH}_2)]^+$. Während diese Reaktionssequenz der N-H-Aktivierung für die Hydridkationen von Scandium bis Kupfer exotherm und durch Barrieren unterhalb des Eintrittskanals gekennzeichnet ist, verhindern sowohl eine

kinetische Barriere als auch die Thermochemie diese Reaktion für das $[\text{ZnH}]^+/\text{NH}_3$ -System.

Da in Studien zur Aktivierung von Methan durch $[\text{NiH}]^+$ gezeigt wurde, dass ein Spinzustandswechsel unabdingbar ist,^[185] wurde für alle untersuchten Spezies neben dem Grundzustand auch die Reaktion für den ersten angeregten Zustand berechnet, um so Aussagen bezüglich des Auftretens einer Zweizustandsreaktivität^[146-149] zu treffen. Betrachtet man die relativen Energien der in Tabelle 5.2 gegebenen Spezies, so sind die Unterschiede zwischen den *high spin*- und *low spin*-Zuständen für die meisten Metalle ziemlich deutlich. Für Eisen, Kobalt und Nickel hingegen liegen beide Zustände dicht beieinander und für Nickel kann sogar eine Kreuzung beider Potentialhyperflächen beobachtet werden. In diesem Fall entspricht das energetische Minimum von $\text{TS}_{4/5}$ dem Singulettzustand, während für **4** und **5** sowie für die Reaktant- und Produkt-Ionen der Triplettzustand energetisch begünstigt ist. Da jedoch die Intermediate und Übergangsstrukturen beider Potentialhyperflächen unterhalb des Eintrittskanals liegen, ist ein TSR-Szenario^[146-149] für die Bildung der Amidkationen $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ nicht zwingend erforderlich; die Möglichkeit eines Spinzustandswechsels hängt hauptsächlich von der Effizienz der Spin-Bahn-Kopplung ab.

Tabelle 5.2 Relative Energien (in kJ mol⁻¹) aller in Abbildung 5.3 dargestellten Spezies; der Grundzustand ist in fett und der erste angeregte Zustand in normalen Typen angegeben.

	2S+1	[MH] ⁺ +NH ₃	4	TS _{4/5}	5	[M(NH ₂) ⁺ +H ₂	TS _{4/6}	6	M+[NH ₄] ⁺	2S+1	[M(NH ₂) ⁺ +H]
Sc	2	0.0	-179.7	-108.1	-160.2	-136.4	[a]	33.9	75.1	1	127.1
	4	237.0	62.8	[a]	78.8	90.5	[a]	91.3	161.9	3	66.7
Ti	1	174.3	-76.9	-73.4	-142.7	-30.6	[a]	168.0	204.0	2	26.0
	3	0.0	-169.1	-112.7	-175.4	-141.5	[a]	^a	60.0	4	76.7
	5	248.9	24.9	[a]	35.8	54.6	[a]	[a]	60.7	6	[a]
V	2	179.9	-106.9	-17.0	-57.5	-50.8	[a]	105.3	212.8	1	134.1
	4	0.0	-193.0	-86.7	-155.0	-87.1	[a]	-6.0	46.8	3	90.6
	6	182.7	1.0	[a]	12.2	52.2	56.1	-26.0	28.5	5	17.3
Cr	3	130.5	-7.2	38.0	-13.4	37.2	[a]	95.9	217.1	2	245.8
	5	0.0	-209.8	-79.3	-137.8	-103.6	20.0	-42.7	16.0	4	98.6
	7	127.8	-56.5	[a]	-43.6	-3.9	-43.5	-101.8	-42.6	6	-35.1
Mn	4	184.8	-32.7	118.9	77.6	87.8	79.3	69.2	157.7	5	78.1
	6	0.0	-202.0	-13.0	-102.4	-62.5	-41.5	-90.4	-33.8	7	56.7
Fe	3	137.0	-131.8	17.1	-71.5	-15.0	88.8	-9.5	51.6	4	12.5
	5	0.0	-156.8	-41.4	-133.3	-87.1	-57.2	-97.5	-40.0	6	105.6
Co	2	57.7	-185.5	-37.6	-135.3	-70.2	-57.5	-60.3	-48.5	1	12.8
	4	0.0	-191.8	-67.0	-173.9	-114.9	-83.7	-99.2	-75.1	3	-50.5
Ni	1	75.2	-202.7	-36.8	-66.3	12.7	-49.1	-59.3	-71.0	2	-67.6
	3	0.0	-222.7	-30.5	-131.0	-94.4	-88.8	-157.3	-84.6	4	97.1
Cu	2	0.0	-228.7	-45.6	-190.2	-122.5	-131.5	-228.3	-148.8	1	-130.2
	4	379.7	144.1	[a]	173.8	173.9	232.3	258.2	373.4	3	207.0
Zn	1	0.0	-263.9	46.1	-46.1	5.5	-53.9	-235.7	-159.8	2	34.3
	3	35.9		[a]	58.5	61.2	101.9	91.9	234.2	4	[a]

a) Diese Struktur konnte auf der Potentialhyperfläche nicht lokalisiert werden.

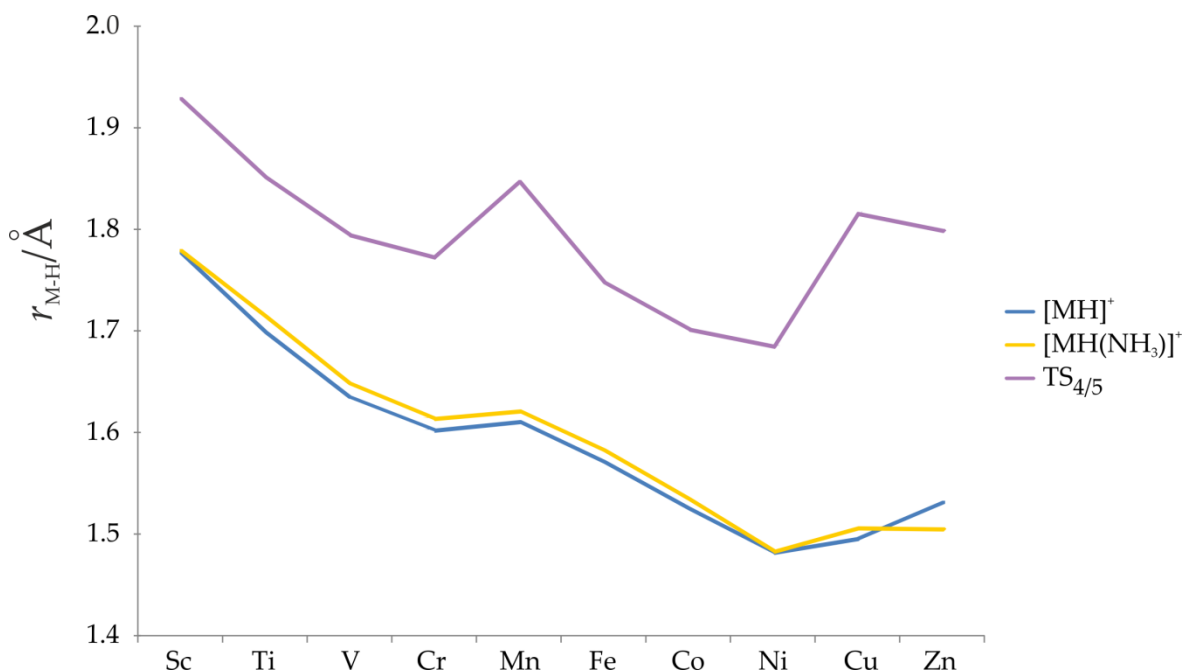


Abbildung 5.4 Ausgewählte M-H-Bindungslängen für die Grundzustandsstrukturen der in Abbildung 5.3 dargestellten Spezies.

Im Folgenden sollen die strukturellen Parameter der an den Reaktionen (5.2) - (5.4) beteiligten Spezies sowie die Auswirkungen der Orbitalbeteiligung der 3d-Übergangsmetalle besprochen werden. Wie in mehreren Arbeiten gezeigt wurde, sind unterschiedliche Orbitale an der Ausbildung der kovalenten M-H-Bindung der kationischen 3d-Metallhydride $[MH]^+$ beteiligt.^[169,203-212] Für $[ScH]^+$ bis $[CrH]^+$ ist auf Seiten des Metalls ein sd-Hybridorbital involviert, wobei für $[CrH]^+$ ein größerer d-Charakter berechnet wurde. Für die mittleren und späten Metallhydride mit $M = Mn - Zn$ ist lediglich das s-Orbital des Metalls an der Ausbildung der Bindung beteiligt.^[212]

Das Schrumpfen der s- und d-Orbitale beim Übergang von frühen zu späten Elementen des Periodensystems spiegelt sich in den abnehmenden M-H-Bindungslängen der Metallhydridkationen wider;^[169] die berechneten Werte stimmen gut mit den verfügbaren experimentellen Daten überein.^[213] Die etwas größere Bindungslänge für $[MnH]^+$, im Vergleich zu $[CrH]^+$, resultiert aus einer

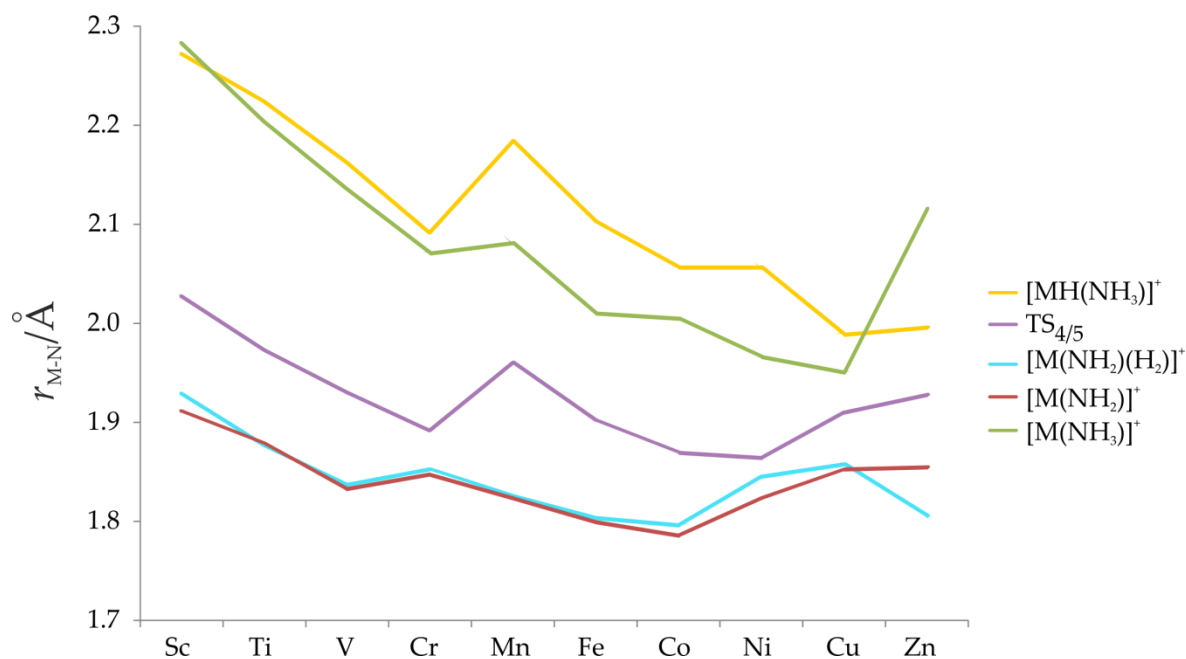


Abbildung 5.5 Ausgewählte M–N-Bindungslängen für die Grundzustandsstrukturen der in Abbildung 5.3 dargestellten Spezies.

Abstoßung des halbgefüllten, nichtbindenden d_{σ} -Orbitals und des hauptsächlich s-Charakter besitzenden Bindungsorbitals.^[209] Wie in Abbildung 5.4 gezeigt, setzt sich dieser Trend auch bei der M–H-Bindungslänge des Adduktkomplexes **4**, sowie im Übergangszustand $\text{TS}_{4/5}$ fort. Während für **4** keine bemerkenswerten Abweichungen in den M–H-Bindungslängen relativ zu $[\text{MH}]^+$ beobachtet werden, sind diese Bindungen in $\text{TS}_{4/5}$ um ca. 0.15 Å verlängert. Gemäß dem Mechanismus einer σ -Bindungsmetathese geht die Aufweitung der M–H-Bindung mit einer Verkürzung der M–N-Bindung einher, Abbildung 5.5. Die strukturellen Eigenschaften von $\text{TS}_{4/5}$ entsprechen eher denen von **5** als von **4**, was auf einen späten Übergangszustand schließen lässt.

Die Unterschiede in den M–N-Bindungslängen von **5** und den entsprechenden kationischen Metallamiden $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ sind vernachlässigbar klein. Wie Hendrickx und Clima zeigten, unterscheidet sich die Bindungssituation in $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ für die frühen und mittleren 3d-Übergangsmetalle von denen der späten.^[214] Obwohl für

alle Komplexe, ausgenommen Zink, π -Bindungen existieren, unterscheiden sie sich doch in den Details ihrer elektronischen Strukturen. Für Sc - Co wird ein Elektronentransfer, ausgehend vom 3d-Orbital des Metalls auf das $2p_{\pi}$ -Orbital der NH_2 -Einheit, angenommen. Für Ni und Cu hingegen spiegelt das bindende π -Orbital, bedingt durch eine Stabilisierung der 3d-Schale innerhalb der ersten Übergangsreihe, vornehmlich den Charakter des d_{yz} -Orbitals der Metalle wider.^[214] Die nicht-planare Struktur von $[\text{Zn}(\text{NH}_2)]^+$ spricht für eine Zn-N-Einfachbindung, die durch Wechselwirkung des 4s-Metallorbitals und des sp^3 -Orbitals der NH_2 -Einheit gebildet wird; Hinweise für das Vorliegen einer π -Bindung existieren nicht.

Wie bereits erwähnt, sind ausgehend vom Adduktkomplex **4** zwei weitere Reaktionskanäle zugänglich. Nach den DFT-Rechnungen ist unter thermochemischen Gesichtspunkten ein Ligandenaustausch, Gl. (5.3), für die kationischen Metallhydride von Chrom, Kobalt, Nickel und Kupfer möglich; dieser Kanal ist für Sc, Ti, V, Mn, Fe und Zn endotherm. Diese Befunde entsprechen den experimentellen Beobachtungen. Vergleicht man die Produktverhältnisse beider Prozesse, d. h. N-H-Aktivierung und Ligandenaustausch, für $[\text{CrH}]^+/\text{NH}_3$ (62 % und 38 %) und $[\text{NiH}]^+/\text{NH}_3$ (77 % und 5 %) miteinander, so scheinen diese qualitativ mit der Energiedifferenz zwischen der Reaktionsenthalpie für den Ligandenaustauschprozess, Gl. (5.3), und der Barrierenhöhe von $\text{TS}_{4/5}$ zu korrelieren. Dementsprechend sollte dann für das $[\text{CoH}]^+/\text{NH}_3$ -System der Produktanteil von $[\text{Co}(\text{NH}_2)]^+$ den von $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^+$ übersteigen, was jedoch nicht der Fall ist. Diese Abweichung kann durch entropische Faktoren erklärt werden: Eine direkte Dissoziation von **4** zu $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^+/\text{H}$ erfordert im Gegensatz zur Übergangsstruktur $\text{TS}_{4/5}$ keine rigide Anordnung und ist somit begünstigt.

Der dritte Reaktionskanal entspricht dem Protonentransfer, Gl. (5.4). Ausgehend von **4** wird das Proton via $\text{TS}_{4/6}$ auf das Stickstoffzentrum übertragen; der Begegnungskomplex **6** zerfällt schließlich zu $[\text{NH}_4]^+$ sowie dem entsprechenden neutralen Metall. In Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Protonenaffinitäten, Abbildung 5.2, ist die Bildung der $\text{M}/[\text{NH}_4]^+$ -Paare für die frühen Übergangsmetalle, d. h. Scandium, Titan und Vanadium endotherm und deshalb unter thermischen Bedingungen nicht möglich.^[215] Für die Paare $[\text{CrH}]^+/\text{NH}_3$ bis $[\text{ZnH}]^+/\text{NH}_3$ ist der Protonentransfer exotherm, und der damit assoziierte Übergangszustand $\text{TS}_{4/6}$ liegt für die Metalle Chrom bis Nickel unterhalb des Eintrittskanals. Während für die Elemente Mangan bis Zink kein Spinzustandswechsel nötig ist, um die Reaktion ablaufen zu lassen, ist für die Bildung von neutralem Chrom ein Wechsel vom Quintettgrundzustand von $[\text{CrH}]^+$ zum Septettgrundzustand des neutralen Chroms unabdingbar. Somit ist der Protonentransfer für $\text{M} = \text{Cr}$ spinverboten; dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass dieser Prozess im Experiment nicht beobachtet wird.

Wie bereits erwähnt, verläuft die N-H-Aktivierung, Gl. (5.2), ohne H/D-Austausch. Dies ist eine unmittelbare Folge der Tatsache, dass $\text{TS}_{4/5}$ für alle Übergangsmetalle energetisch über dem Austrittskanal liegt und somit eine Rückreaktion verhindert. Die Energie der Übergangsstruktur des Protonentransferprozesses, $\text{TS}_{4/6}$, liegt für $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni allerdings unterhalb des Austrittskanals; dies erklärt die beobachteten H/D-Austauschprozesse, Gln. (5.7) und (5.8), für die $[\text{MH}]^+/\text{ND}_3^-$ bzw. $[\text{MD}]^+/\text{NH}_3$ -Paare ($\text{M} = \text{Mn} - \text{Ni}$). Dass diese Prozesse für Chrom nicht beobachtet werden, resultiert wiederum daraus, dass auch die Bildung von $\text{TS}_{4/6}$ unter thermischen Bedingungen einen Spinwechsel erfordert.

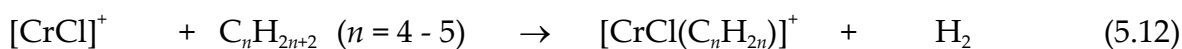
5.2 Übergangsmetallhalogenide $[MX]^+$ (X = F, Cl, Br, I)

Neben den in Kapitel 5.1 besprochenen Hydridkationen stellen Halogenverbindungen eine weitere Klasse wichtiger, diatomarer Ionen dar, in denen das Metallatom die formale Oxidationsstufe II trägt. Im Gegensatz zum Hydridliganden, welcher als reiner σ -Donor fungiert, zeichnet die Halogenide ein mehr oder weniger stark ausgeprägter π -Donorcharakter aus. Dabei verhalten sich σ -Donor- und π -Donorcharakter invers, d. h. während die σ -Donorstärke in der Reihe $I > Br > Cl > F$ abnimmt, steigt die π -Donorstärke in umgekehrter Reihenfolge gemäß $I < Br < Cl < F$ an.^[216] Dieser Trend, d. h. eine Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum, wurde unter anderem durch spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen an $[RuHX(CO)(P\text{-}tert\text{-}Bu_2Me)_2]$,^[217,218] *trans*- $[MX(CO)(PPh_3)_2]$ (M = Rh, Ir)^[219] und $[(Cp)ReX(NO)(R)]$ (R = CO, PPh_3)^[220] sowie durch ESR- und elektronenspektroskopische Studien an $[(Cp^*)_2TiX]$ ^[221] belegt (X repräsentiert hierbei den Halogenidliganden). Der Einfluss von π -Wechselwirkungen ist jedoch innerhalb der ersten Übergangsreihe aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der d-Orbitale höchst verschieden. So führt ein π -Donoreffekt an Metallzentren mit einem freien d-Orbital geeigneter Symmetrie (d. h. d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}) zu einer Stabilisierung, an Zentren mit vollbesetzten Orbitalen hingegen zu einer Destabilisierung der Bindung. Im Gegensatz zum *hard and soft acids and bases* (HSAB)-Prinzip,^[222] nach dem harte Spezies Bindungen zu harten Verbindungen und weiche Spezies Bindungen zu weichen Verbindungen bevorzugen,^[223] beobachtet man für Übergangsmetallhalogenide hart/weich-Wechselwirkungen.^[224,225] Hierzu sei erwähnt, dass die relative Polarisierbarkeit bzw. Weichheit sowohl innerhalb einer Gruppe von oben nach unten, wie auch innerhalb einer Übergangsreihe des Periodensystems der Elemente von links nach rechts zunehmen.^[171] Der Einfluss von Halogenidliganden auf die Reaktivität von Übergangsmetallen bezüglich der Aktivierung von C-H-Bindungen wurde bereits in mehreren Studien beschrieben.^[226-233] Am Beispiel von $[NiX]^+$ (X = F, Cl, Br, I) konnte exemplarisch

gezeigt werden, wie sich die oben beschriebenen Effekte in der Reaktivität widerspiegeln: Während kationisches Nickelfluorid Methan aktiviert und die entsprechende $[\text{Ni}(\text{CH}_3)]^+$ -Spezies gebildet wird, sind $[\text{NiX}]^+$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I , gegenüber CH_4 inert.^[231] Mit den höheren Alkanen Ethan, Propan und *n*-Butan reagieren sämtliche Nickelhalogenide, führen jedoch zu unterschiedlichen Produktverhältnissen. Beispielhaft seien hier die Reaktionen von $[\text{NiF}]^+$ und $[\text{NiI}]^+$ mit Ethan genannt. So reagiert ersteres nahezu ausschließlich (95 %) unter Abspaltung von Fluorwasserstoff, während für das letztere Ion Dehydrierung zu beobachten ist, Gl. (5.9) und (5.10). Ferner sei bemerkt, dass die größte relative Geschwindigkeitskonstante in den Reaktionen mit C_2H_6 , C_3H_8 und *n*- C_4H_{10} für $[\text{NiBr}]^+$ beobachtet wurde.



Unterschiedliche Produkte entstehen ebenfalls in den Reaktionen der kationischen Chloride von Chrom, Mangan und Eisen mit Propan, *n*-Butan, 2-Methylpropan sowie 2,2-Dimethylpropan, und auch hier kommt das Zusammenspiel von Metall und Halogenidligand eindrucksvoll zum Zug: $[\text{FeCl}]^+$ ist inert gegenüber den untersuchten Alkanen, für $[\text{MnCl}]^+$ wird in allen Fällen ein Ligandenaustausch gemäß Gl. (5.11) beobachtet, und $[\text{CrCl}]^+$ reagiert schließlich mit *n*- C_4H_{10} , *iso*- C_4H_{10} und *neo*- C_5H_{12} unter Abspaltung von molekularem Wasserstoff, Gl. (5.12), dehydriert also die Substrate.^[228] Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass sowohl für $[\text{MnCl}]^+$ als auch für $[\text{FeCl}]^+$ keine freien Orbitale für eine oxidative Addition verfügbar sind, während für $[\text{CrCl}]^+$ aufgrund der Bindungssituation ein Diradikalcharakter angenommen wird.^[228]



Neben der beschriebenen Fähigkeit zur Aktivierung von C–H-Bindungen sind einige Übergangsmetallfluoride, d. h. $[\text{CrF}]^+$ und $[\text{FeF}]^+$, in der Lage, andere Element-Wasserstoff-Bindungen, wie die von H_2O ^[234-236] oder PH_3 ^[237] zu aktivieren, Gln. (5.13) und (5.14).



Aufgrund dieser Befunde sind entsprechende Studien zur N–H-Aktivierung von Ammoniak naheliegend und wurden deshalb im Rahmen dieser Arbeit für die Übergangsmetallhalogenide $[\text{MX}]^+$ (M = Sc - Ni, Zn; X = F, Cl, Br, I) durchgeführt; die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 dargestellt. $[\text{TiI}]^+$, $[\text{VF}]^+$, $[\text{VI}]^+$ sowie die Kupferhalogenide konnten trotz Variation der Vorläuferverbindungen nicht erzeugt werden. Für $[\text{CrBr}]^+$ und $[\text{CrI}]^+$ kam es zu isobaren Überlappungen, weshalb Aussagen bezüglich der Reaktivitäten nicht möglich sind.

Wie in Tabelle 5.3 gezeigt, werden für die untersuchten Metallhalogenide $[\text{MX}]^+$ (M = Sc - Ni, Zn; X = F, Cl, Br, I) im Allgemeinen drei verschiedene Reaktionen beobachtet: *i*) Die Bildung der jeweiligen Metallamide unter Abspaltung von Halogenwasserstoff, Gl. (5.15), *ii*) ein Ligandenaustausch, Gl. (5.16), sowie *iii*) die Bildung eines Addukt-Komplexes, Gl. (5.17). Für die Halogenidkationen des Titans, $[\text{TiF}]^+$, $[\text{TiCl}]^+$ und $[\text{TiBr}]^+$, wurden weitere Reaktionskanäle beobachtet,

welche mit der Abspaltung von molekularem und atomarem Wasserstoff aus dem Substrat, Gln. (5.18) und (5.19), einhergehen.



Betrachtet man die untersuchten Halogenidkationen der frühen Übergangsmetalle Scandium, Titan und Vanadium, so gehen lediglich die Titanspezies eine Reaktion mit Ammoniak ein, während für die Scandium- und Vanadiumkomplexe keine Produkte oberhalb des Detektionslimits zu erkennen sind. Der Hauptkanal für die drei Titanspezies $[\text{MX}]^+$ ($\text{M} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) entspricht einer Dehydrierung des Substrats unter Bildung der jeweiligen Halogenometallimide $[\text{TiX}(\text{NH})]^+$ und H_2 . Im Fall von $[\text{TiF}]^+$ und $[\text{TiCl}]^+$ wird zudem noch das Produktpaar $[\text{TiX}(\text{NH}_2)]^+/\text{H}$ gebildet, Gl. (5.19), wobei der Anteil von 7 % für das Fluorid auf unter 1 % für kationisches Titanchlorid absinkt; für $[\text{TiBr}]^+$ konnte ein solches Produkt nicht beobachtet werden. Ein umgekehrtes Verhalten findet man für die Bildung des Adduktcomplexes gemäß Gl. (5.17), dessen Anteil von $[\text{TiBr}]^+$ (13 %) zu $[\text{TiCl}]^+$ (< 1 %) fällt, und das für $[\text{TiF}]^+$ schließlich nicht mehr beobachtet wird.

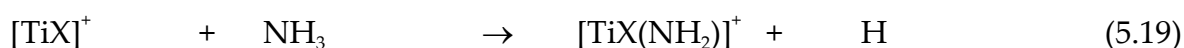
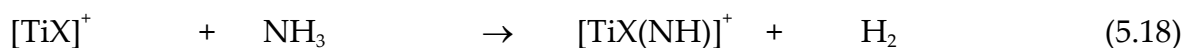


Tabelle 5.3 Relative Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel} in fett gedruckt und in % angegeben) und Produktverhältnisse (in %) für die Reaktionen der kationischen 3d-Übergangsmetallhalogenide $[\text{MX}]^+$ mit Ammoniak.

	$[\text{ScX}]^+$	$[\text{TiX}]^+$	$[\text{VX}]^+$	$[\text{CrX}]^+$	$[\text{MnX}]^+$	$[\text{FeX}]^+$	$[\text{CoX}]^+$	$[\text{NiX}]^+$	$[\text{ZnX}]^+$
$k_{\text{rel}} ([\text{MF}]^+)$	0	3.8	^[a]	15.7	4.6	31.2	34.5	46.1	61.6
$[\text{MF}(\text{NH}_3)]^+$							36	<1	
$[\text{M}(\text{NH}_3)]^+ + \text{F}$								3	
$[\text{M}(\text{NH}_2)]^+ + \text{HF}$				100	100	100	64	97	100
$[\text{MF}(\text{NH})]^+ + \text{H}_2$		93							
$[\text{MF}(\text{NH}_2)]^+ + \text{H}$		7							
$k_{\text{rel}} ([\text{MCl}]^+)$	0	2.9	0	12.9	0	0	23.7	43.8	0.5
$[\text{MCl}(\text{NH}_3)]^+$		<1							42
$[\text{M}(\text{NH}_3)]^+ + \text{Cl}$								60	
$[\text{M}(\text{NH}_2)]^+ + \text{HCl}$				100			100	40	58
$[\text{MCl}(\text{NH})]^+ + \text{H}_2$		>98							
$[\text{MCl}(\text{NH}_2)]^+ + \text{H}$		<1							
$k_{\text{rel}} ([\text{MBr}]^+)$	0	2.7	0	^[b]	0	0	0.6	100.0	0
$[\text{MBr}(\text{NH}_3)]^+$		13					13		
$[\text{M}(\text{NH}_3)]^+ + \text{Br}$							87	100	
$[\text{M}(\text{NH}_2)]^+ + \text{HBr}$									
$[\text{MBr}(\text{NH})]^+ + \text{H}_2$		87							
$k_{\text{rel}} ([\text{MI}]^+)$	0	^[a]	^[a]	^[b]	0.7	1.0	46.7	85.0	0.5
$[\text{MI}(\text{NH}_3)]^+$									
$[\text{M}(\text{NH}_3)]^+ + \text{I}$					100	100	100	100	100
$[\text{M}(\text{NH}_2)]^+ + \text{HI}$									

[a] Ion konnte nicht erzeugt werden; [b] aufgrund isobarer Überlappungen konnten die Reaktionen nicht untersucht werden.

Für die mittleren und späten Übergangsmetallhalogenide werden die Reaktionskanäle stark durch den Halogenidliganden beeinflusst. So wird für die kationischen Iodide $[\text{MI}]^+$ ausschließlich ein Ligandenaustausch gemäß Gl. (5.16) beobachtet, wobei die relative Geschwindigkeitskonstante von Mangan zu Nickel um mehr als den Faktor 100 ansteigt und für Zink schließlich in noch stärkerem Maße wieder abfällt. Die Bromide von Mangan, Eisen und Zink zeigen keine

Reaktion mit NH_3 , und die beobachteten Reaktionen von $[\text{CoBr}]^+$ sowie $[\text{NiBr}]^+$ führen nahezu ausschließlich zu $[\text{M}(\text{NH}_3)]^+/\text{Br}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$); nur für $[\text{CoBr}]^+$ konnte zusätzlich der Addukt-Komplex $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)]^+$ beobachtet werden. Betrachtet man die relativen Geschwindigkeitskonstanten, so verläuft der mit $[\text{NiBr}]^+$ verbundene Ligandenaustausch am schnellsten und dient als interne Normierung mit k_{rel} (100 %); die besondere Reaktivität von $[\text{NiBr}]^+$ wurde bereits in den Arbeiten zur C-H-Aktivierung kleinerer Alkane beobachtet.^[231] Beim Wechsel vom Bromid- zum Chloridliganden entspricht für $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$ und Zn die Bildung von $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ unter Abspaltung von Chlorwasserstoff dem Hauptkanal; nur für $[\text{NiCl}]^+$ findet zusätzlich ein Ligandenaustausch statt, der mit 60 % den Hauptkanal darstellt. Für das $[\text{ZnCl}]^+/\text{NH}_3$ -Paar liefern die Prozesse (5.15) und (5.17) die beiden Hauptprodukte. Die Chloride von Mangan und Eisen gehen keine Reaktion mit Ammoniak ein. Die Fluoridkationen $[\text{MF}]^+$ ($\text{M} = \text{Cr} - \text{Ni}, \text{Zn}$) reagieren schließlich ausnahmslos mit NH_3 , wobei die Amidbildung gemäß Gl. (5.15) in allen sechs Fällen dem Hauptkanal, und für Chrom, Mangan, Eisen sowie Zink auch dem einzig beobachteten Produkt entspricht. Lediglich $[\text{CoF}]^+$ und $[\text{NiF}]^+$ liefern $[\text{CoF}(\text{NH}_3)]^+$, $[\text{NiF}(\text{NH}_3)]^+$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^+$ als Nebenprodukte. Die Reaktivität der Fluoride, ausgedrückt durch k_{rel} , nimmt innerhalb der ersten Übergangsreihe von Chrom zu Mangan ab, um dann schließlich bis zu Zink wieder zuzunehmen.

Betrachtet man sämtliche untersuchte Übergangsmetallhalogenide, so lassen sich aus kinetischer Sicht keine generellen Trends, weder innerhalb der ersten Übergangsreihe noch beim Wechsel der Halogenidliganden ableiten; die Reaktionskanäle und relativen Geschwindigkeitskonstanten scheinen vielmehr aus einem Wechselspiel von Metallzentrum und Ligand zu resultieren.

Tabelle 5.4 Zusammenstellung der berechneten (blau) und experimentell ermittelten (rot) Bindungsdissoziationsenergien (in kJ mol^{-1}) für $[\text{MF}]^+$,^[238,239] $[\text{MCl}]^+$,^[239-241] $[\text{MBr}]^+$,^[239] $[\text{MI}]^+$,^[242] $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ ^[130-132,162] sowie $[\text{M}(\text{NH}_3)]^+$ ^[199] für $\text{M} = \text{Sc} - \text{Ni}$.

	$[\text{ScX}]^+$	$[\text{TiX}]^+$	$[\text{VX}]^+$	$[\text{CrX}]^+$	$[\text{MnX}]^+$	$[\text{FeX}]^+$	$[\text{CoX}]^+$	$[\text{NiX}]^+$
$[\text{MF}]^+$	586	544	485	364	385	435		
$[\text{MCl}]^+$	439	406	385	222		339	294 ± 12	198 ± 10
$[\text{MBr}]^+$						267		
$[\text{MI}]^+$							212 ± 8	
$[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$	347 ± 10	346 ± 13	293 ± 6	272 ± 10	255 ± 21	309 ± 10	246 ± 13	223 ± 8
$[\text{M}(\text{NH}_3)]^+$		197 ± 7	192 ± 11	183 ± 10	147 ± 8	184 ± 12	219 ± 16	238 ± 19

In Tabelle 5.4 sind die berechneten und experimentellen Bindungsdissoziationsenergien von $[\text{MF}]^+$,^[238,239] $[\text{MCl}]^+$,^[239-241] $[\text{MBr}]^+$ ^[239] und $[\text{MI}]^+$ ^[242] ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Ni}$) denen von $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ ^[130-132,162] und $[\text{M}(\text{NH}_3)]^+$ ^[199] gegenübergestellt. $BDE(\text{H}_2\text{N}-\text{H})$ übersteigt mit $446.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ die Bindungsdissoziationsenergien von HCl ($445.6 \text{ kJ mol}^{-1}$), HBr ($378.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) und HI ($308.0 \text{ kJ mol}^{-1}$), unterschreitet aber $BDE(\text{F}-\text{H}) = 590.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[243,244] Folglich ist die Aktivierung von Ammoniak durch die frühen Übergangsmetallhalogenide $[\text{MF}]^+$ und $[\text{MCl}]^+$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) aus thermochemischen Gründen nicht realisierbar. Hingegen ist für die Fluoridkationen $[\text{MF}]^+$ der mittleren Übergangsmetalle Chrom, Mangan und Eisen die Bildung des entsprechenden Metallamids nach Gl. (5.15) möglich; auch für $[\text{CrCl}]^+$ ist dieser Prozess energetisch zugänglich, während für $[\text{FeCl}]^+$ und $[\text{CoCl}]^+$ die $\text{M}-\text{Cl}$ -Bindung wiederum zu stark ist, um diesen Prozess ablaufen zu lassen. Aufgrund der relativ geringen $\text{Ni}-\text{Cl}$ -Bindungsenergie und der Tatsache, dass $BDE(\text{Ni}^+-\text{NH}_3) > BDE(\text{Ni}^+-\text{NH}_2)$, ist neben dem Prozess der N-H-Aktivierung auch ein Ligandenaustausch gemäß Gl. (5.16) energetisch erlaubt.

Geht man davon aus, dass aufgrund der zunehmenden Stabilität der Radikale $X^\bullet$ $F < Cl < Br < I$ die M-X-Bindungsdissoziationsenergien in dieser Reihenfolge abnehmen,^[245] so erklärt sich, dass der Ligandenaustauschprozess bei den Fluoriden, wo er nicht beobachtet wird, über die Chloride (mit $[NiCl]^+$) zu den Bromiden (Kobalt und Nickel) und Iodiden (Cr - Ni, Zn) zunehmend an Bedeutung gewinnt. Daraus ergibt sich, dass die Bindungsdissoziationsenergien der $[M(NH_3)]^+$ -Komplexe über denen der Metallhalogenide liegen und somit $BDE(M^+-NH_3)$ als obere Schranke für $BDE(M^+-X)$ fungiert. Es ergeben sich folgende Werte: $BDE(Co^+-Br) < 219 \pm 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, $BDE(Ni^+-Br) < 238 \pm 19 \text{ kJ mol}^{-1}$, $BDE(Mn^+-I) < 147 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $BDE(Fe^+-I) < 184 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$, $BDE(Co^+-I) < 219 \pm 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $BDE(Ni^+-I) < 238 \pm 19 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aufgrund der ausgeprägten Unterschiede von $BDE(Br-H)$ sowie $BDE(I-H)$ auf der einen und $BDE(H_2N-H)$ auf der anderen Seite, lassen die so erhaltenen Schranken aber noch immer keine Aussage zu, ob das Ausbleiben der Aktivierung der N-H-Bindung, Gl. (5.15), durch eine kinetische Barriere oder durch thermochemische Aspekte bedingt ist.

5.3 Übergangsmetallhydroxide $[M(OH)]^+$

Übergangsmetallhydroxide spielen in der metallorganischen Chemie eine wichtige Rolle als Intermediate katalytischer und enzymatischer Reaktionen. In der durch die Carboanhydrase katalysierten Umwandlung von CO_2 und H_2O zu $[HCO_3]^-$ und $[H]^+$ fungieren z. B. $Zn-OH$ -Spezies als reaktive Zwischenstufen, und Dihydroxydimangankomplexe werden als Intermediate der enzymatischen Wasseroxidation angenommen.^[246] Neben diesen enzymatischen Prozessen wurde das Auftreten von Komplexen mit OH-Liganden auch in industriell wichtigen Reaktionen, wie dem *Wacker*-Prozess, postuliert.^[247] Auch in der Gasphase stellen kationische Übergangsmetallhydroxide $[M(OH)]^+$ häufig beobachtete Produkte dar, welche durch Wasserstoffatomtransferprozesse in Reaktionen von kationischen Übergangsmetalloxiden mit Kohlenwasserstoffen gebildet werden, Gl. (5.20).^[45,60,248,249]



Obwohl $[M(OH)]^+$ -Ionen relativ einfach aus „nackten“ Übergangsmetallkationen durch Reaktion mit Nitromethan zugänglich sind, Gl. (5.21), sind nur wenige Beispiele zur C-H-Aktivierung von Alkanen durch derartige Spezies publiziert.^[232,250,251] Die Reaktivität gegenüber Alkanen nimmt in der Reihe $[Fe(OH)]^+ < [Co(OH)]^+ < [Ni(OH)]^+$ zu; $[Fe(OH)]^+$ reagiert lediglich mit Hexan, für $[Co(OH)]^+$ konnten Reaktionen mit C_nH_{2n+2} ($n = 3 - 6$) beobachtet werden, und $[Ni(OH)]^+$ ist schließlich sogar in der Lage, Ethan zu aktivieren.^[250,251]

Tabelle 5.5 Relative Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel} , in %) und Produktverhältnisse (PV, in %) für die Reaktionen der kationischen 3d-Übergangsmetallhydroxide $[M(\text{OH})]^+$ mit Ammoniak.

$[M(\text{OH})]^+$	$k_{\text{rel}}^{[a]}$	Primärprodukte	PV
$[\text{Sc}(\text{OH})]^+$	0.0	-	
$[\text{Ti}(\text{OH})]^+$	1.4	$[\text{Ti}(\text{OH})(\text{NH}_3)]^+$	70
		$[\text{Ti}, \text{O}, \text{N}, \text{H}_2]^+$	30
$[\text{V}(\text{OH})]^+$	1.5	$[\text{V}(\text{OH})(\text{NH}_3)]^+$	85
		$[\text{V}, \text{O}, \text{N}, \text{H}_2]^+$	15
$[\text{Cr}(\text{OH})]^+$	12.9 ^[b]	$[\text{Cr}(\text{NH}_2)]^+$	100
$[\text{Mn}(\text{OH})]^+$	8.0	$[\text{Mn}(\text{NH}_2)]^+$	100
$[\text{Fe}(\text{OH})]^+$	32.1	$[\text{Fe}(\text{NH}_2)]^+$	83
		$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{NH}_3)]^+$	17
$[\text{Co}(\text{OH})]^+$	100.0	$[\text{Co}(\text{NH}_2)]^+$	99
		$[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)]^+$	1
$[\text{Ni}(\text{OH})]^+$	^[c]	$[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$	
		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^+$	
$[\text{Zn}(\text{OH})]^+$	28.4	$[\text{Zn}(\text{NH}_2)]^+$	100

[a] k_{rel} bezieht sich auf $k([\text{Co}(\text{OH})]^+/\text{NH}_3) = 100$; [b] zur Vermeidung isobarer Überlagerungen mit $[\text{}^{53}\text{CrO}]^+$ wurde $[\text{Cr}(\text{OD})]^+$ verwendet; [c] k_{rel} und PV konnten aufgrund isobarer Überlagerungen nicht bestimmt werden.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit von $[M(\text{OH})]^+$ -Ionen in einem ESI-Prozess, nämlich ausgehend von wässrigen Lösungen von Übergangsmetallsalzen (Halogenide, Sulfate),^[252-257] sowie der N-H-Aktivierung durch $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ und $[\text{Co}(\text{OH})]^+$, Gl. (5.22),^[258,259] wurden die Reaktionen der Hydroxidkationen der ersten Übergangsreihe mit Ammoniak untersucht; $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ konnte nicht untersucht werden, da es nicht gelang, diese Spezies in einem ESI-Prozess in ausreichender Intensität zu erzeugen. Die relativen Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel}) und Produktverhältnisse (PV) sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Wie ersichtlich, können drei Arten von Reaktionen beobachtet werden: *i*) N-H-Aktivierung begleitet von dem Verlust von Wasser, Gl. (5.22); diese Reaktion findet für die $[M(\text{OH})]^+/\text{NH}_3$ -Systeme $M = \text{Cr} - \text{Zn}$, statt. *ii*) Adduktbildung, Gl. (5.23), wird für $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$, $[\text{V}(\text{OH})]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ sowie $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ beobachtet, und *iii*) der Ligandenaustauschprozess, Gl. (5.24), bleibt auf $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ beschränkt.



Für $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ sowie $[\text{V}(\text{OH})]^+$ erfolgt zusätzlich eine Dehydrierung, die auch bereits für $[\text{TiX}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) in Kapitel 5.2 beschrieben worden ist, Gln. (5.25).



Zum Verständnis der experimentellen Befunde sind in Abbildung 5.6 die Bindungsdissoziationsenergien (*BDEs*) für $[\text{M}(\text{OH})]^+$,^[162,260-263] $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ ^[130-132,162] sowie für $[\text{M}(\text{NH}_3)]^+$ ^[199] zusammengestellt; für $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_2)]^+$ fehlen entsprechende Literaturdaten. Berücksichtigt man die Bindungsdissoziationsenergien von Ammoniak ($446.4 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[200] und von Wasser ($491.9 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[264], so sollte aufgrund der Unterschiede von $BDE(\text{M}^+-\text{OH})$ und $BDE(\text{M}^+-\text{NH}_2)$, die Erzeugung der $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+/\text{H}_2\text{O}$ -Paare, Gl. (5.22), für $[\text{Cr}(\text{OH})]^+$, $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ und $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ exotherm verlaufen. Für Mangan und Eisen sollte dieser Prozess schon aus thermochemischen Gründen nicht möglich sein; betrachtet man jedoch die experimentellen Fehlergrenzen^[162] und die Tatsache, dass $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ mit NH_3 reagiert,^[258,259] so ist eine Aussage ausschließlich anhand der Bindungsdissoziationsenergien an dieser Stelle nicht möglich. Aufgrund der sonst hohen Energieunterschiede ist ein Ligandenaustausch, Gl. (5.24), nur für $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ thermochemisch möglich.

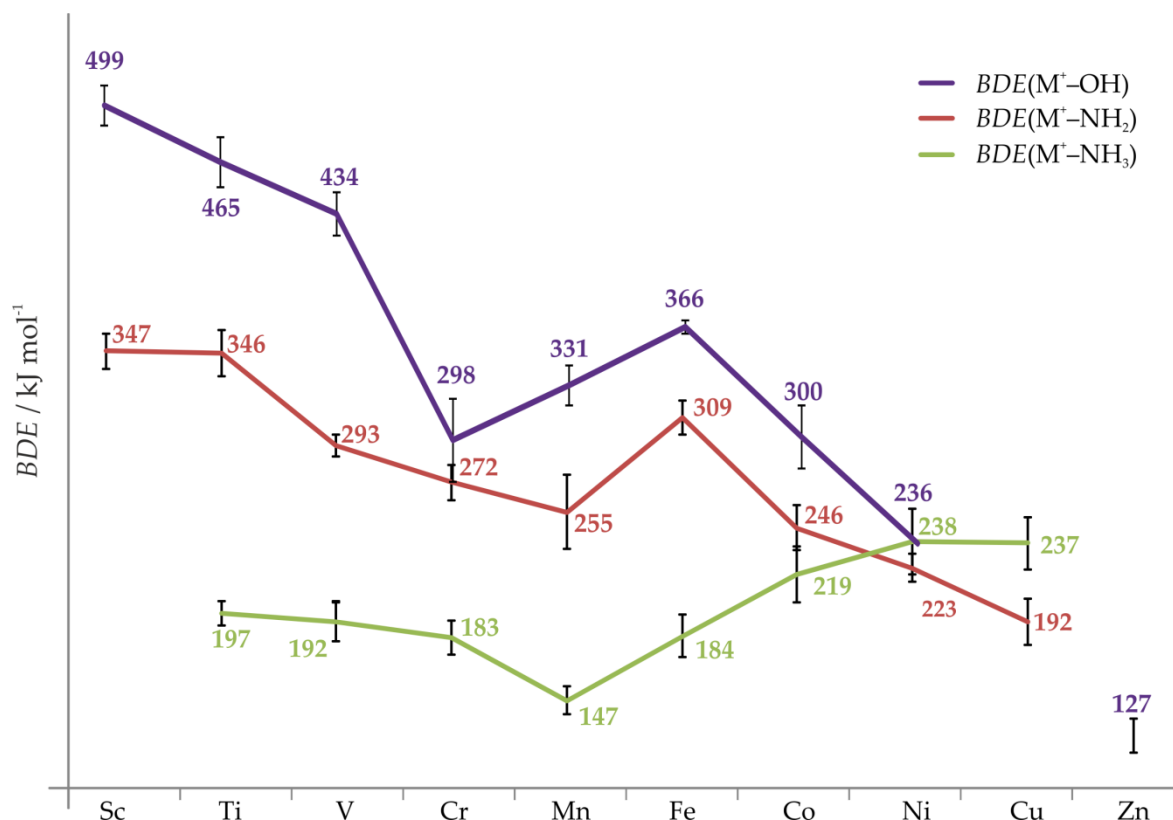


Abbildung 5.6 Bindungsdissoziationsenergien ($BDEs$) inklusive Fehlerbalken für $[M(OH)]^+$,^[162,260-263] $[M(NH_2)]^+$ ^[130-132,162] und $[M(NH_3)]^+$ ^[199].

Für Kupfer und Zink sollten angesichts der elektronischen Konfiguration, d. h. der gefüllten d-Orbitale, geringere Bindungsdissoziationsenergien als für die Komplexe der Elemente Sc - Ni resultieren; die Annahme wird durch die in einem CID-Experiment ermittelte $BDE(Zn^+-OH)$,^[263] sowie dem berechneten Wert für $BDE(Cu^+-OH) = 127.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ unterstützt.^[265] Somit sollte für Kupfer die Amidbildung, Gl. (5.22), exotherm sein; auch für Zink kann dies erwartet werden, da die Orbitalabstoßung für das NH_2 -Fragment mit einem freien Elektronenpaar geringer ausfallen müsste als für das OH-Fragment mit zwei freien Elektronenpaaren.

Bezüglich der Bildung von $[M(H_2O)]^+$ -Komplexen sei angemerkt, dass die Bindungsdissoziationsenergien der hydratisierten Ionen $BDE(M^+-OH_2)$ für $M = Ti - Cu$ ^[263,266,267] kleiner sind als $BDE(M^+-NH_3)$,^[199] deshalb ist die Bildung von $[M(H_2O)]^+$ in thermischen oder quasi-thermischen Reaktionen nicht möglich.

Für Titan ergibt sich eine weitere Besonderheit: Während die anderen Übergangsmetallchloride MCl_x ($M = Sc, V - Zn$; $x = 2 - 3$) sich gut in Wasser lösen, zersetzt sich $TiCl_4$ zu unlöslichem Titandioxid.^[155] Da die Verwendung methanolischer Metallsalzlösungen eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von $[M(OH)]^+$ -Ionen darstellt^[251,268,269] und das Reaktionsprodukt, Tetramethoxytitan, ebenfalls löslich ist, wurde diese Methode angewandt. Im Gegensatz zu den aus wässrigen Lösungen erzeugten Ionen, welche durch stoßinduzierten Zerfall von hydratisierten Metallionen $[M(H_2O)_x]^+$ in der Quelle entstehen und deren Zerfallswege bekannt sind,^[253-255] müssen für $[Ti,O,H]^+$ die in Frage kommenden Isomere berücksichtigt werden. Zwar ist $[Ti(OH)]^+$ gemäß MRCI-Rechnungen um 68.2 kJ mol^{-1} stabiler als $[HTiO]^+$, jedoch sind beide Verbindungen durch eine energetisch anspruchsvolle Barriere separiert, welche dazu führt, dass $[HTiO]^+$ „isolierbar“ sein sollte.^[270] Bedingt durch die recht starke Ti–OH-Bindung im Vergleich zur schwächeren TiO–H-Bindung^[160,260] kommen CID-Experimente zur Unterscheidung der Isomere allerdings nicht in Betracht, da in beiden Fällen ein Wasserstoffatomverlust zu erwarten ist. Daher ist eine sorgfältige Auswahl der Vorläuferverbindungen in Verbindung mit *parent-ion scans* unabdingbar. Erzeugt man $[Ti,O,H]^+$ aus $Ti(OCH_3)_4$ in Methanol, so bildet sich das Ion aus $[Ti,O_2,C,H_3]^+$; die Massendifferenz ($\Delta m = 30$) lässt den Verlust von Formaldehyd vermuten.^[271] Ausgehend von $Ti(OCH_3)_4$ sind für $[Ti,O_2,C,H_3]^+$ wiederum drei Isomere denkbar, nämlich die beiden Titan(IV)-Spezies $[OTi(OCH_3)]^+$ und $[OTiH(OCH_2)]^+$ sowie die Titan(II)-Verbindung $[Ti(OH)(OCH_2)]^+$. Führt man mit $[Ti,O_2,C,H_3]^+$ CID-Experimente durch, so erfolgen zwei ausgeprägte Fragmentierungen mit $\Delta m = 30$ und $\Delta m = 31$. In Anbetracht der vorhandenen Elemente deuten diese auf die Verluste von CH_2O und OCH_3 hin. Dieser Befund legt den Schluss nahe, dass $[Ti,O_2,C,H_3]^+$ in mindestens zwei isomeren Formen ko-existiert; die Abspaltung von OCH_3 weist auf $[OTi(OCH_3)]^+$ als ein mögliches Isomer hin. Da β -Wasserstoffverschiebungen eine der wichtigsten Isomerisierungsreaktionen der Organometallchemie darstellen^[247,272] und auch in der Gasphase, für beispielsweise

$[M(OCH_3)]^+$ -Spezies, beobachtet wurden,^[273-281] erscheint dieser Prozess naheliegend. Ausgehend von $[OTi(OCH_3)]^+$ kann der Wasserstofftransfer von der Methoxygruppe auf das Metallzentrum selbst oder auf das zweite Sauerstoffatom erfolgen. Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, ist eine definitive Unterscheidung von $[M(OCH_3)]^+$ und $[HM(CH_2O)]^+$ unter Verwendung von CID- und Neutralisations-Reionisations-Experimenten nicht möglich;^[276,282] überträgt man diese Erkenntnisse auf den vorliegenden, komplexeren Fall, so ist dies ebenfalls zutreffend. Mittels quantenchemischen Berechnungen können jedoch die relativen Energien der einzelnen Isomere sowie die mit einer Isomerisierung verbundenen Übergangszustände untersucht, und so qualitative Aussagen über mögliche intramolekulare Isomerisierungsprozesse gewonnen werden.^[269,283,284] Die Ergebnisse der DFT-Studien zur Isomerisierung von $[OTi(OCH_3)]^+$ (**7**) sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Wie dort gezeigt ist, wurden zwei Arten einer Wasserstoffverschiebung untersucht; die Übertragung auf das zweite Sauerstoffatom verläuft über $TS_{7/8}$ und führt zur Titan(II)-Spezies **8**, während aus der Wasserstoffübertragung auf das Titanzentrum ($TS_{7/9}$) der Titan(IV)-Komplex **9** resultiert. Betrachtet man die Potentialhyperflächen, so ist festzustellen, dass es sich bei **8** zwar um das thermodynamisch stabilere Produkt handelt, kinetisch aber die Bildung von **9**, mit einer um ca. 50 kJ mol⁻¹ geringeren Barriere, bevorzugt ist. Das **8** thermodynamisch begünstigt ist resultiert aus der Tatsache, dass in **9** ein π -Elektron der Ti–O-Bindung für die Wechselwirkung mit dem Wasserstoffatom zur Verfügung gestellt werden muss und so die starke Ti–O-Bindung in stärkerem Maße geschwächt wird. Für **9** konnte keine stabile Struktur auf der Triplett-Potentialhyperfläche lokalisiert werden.

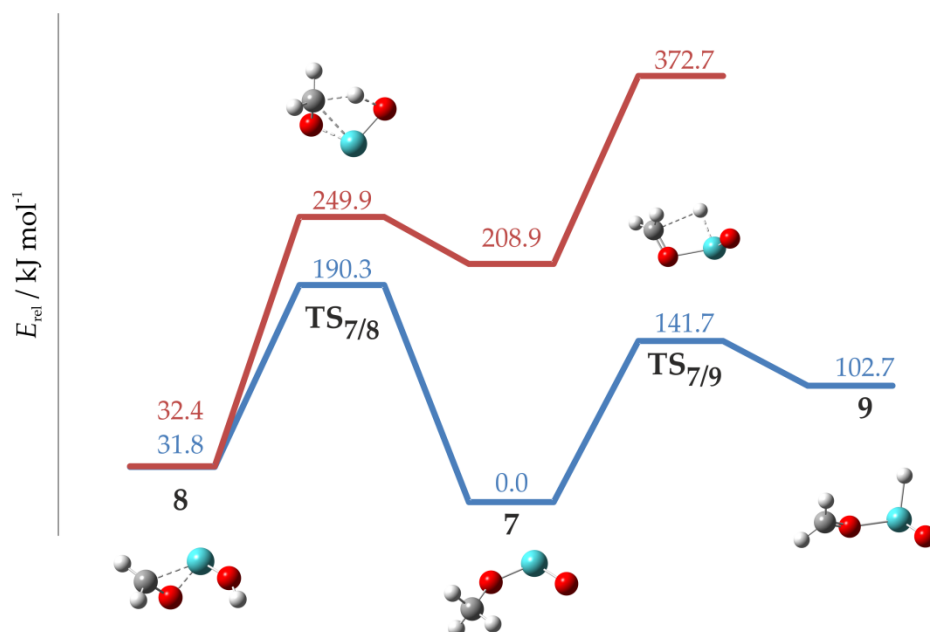


Abbildung 5.7 CID-Umlagerungsprozesse für $[\text{OTi}(\text{OCH}_3)]^+$ berechnet auf B3LYP/def2-QZVP-Niveau. Zur besseren Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ●, O ●, Ti ●.

Neben diesen theoretischen Befunden wird die Bildung von $[\text{HTiO}]^+$ auch dadurch bekräftigt, dass in der Reaktion mit Methan $[(\text{CH}_3)\text{TiO}]^+$ und H_2 gebildet werden, wobei ein Wasserstoffatom dem Ion und eines dem Substrat entstammen; diese Reaktion ist gemäß quantenchemischen Rechnungen nur für $[\text{HTiO}]^+$ möglich, während sie für das $[\text{Ti}(\text{OH})]^+/\text{CH}_4$ -Paar endotherm ist.^[285]

Zur Erzeugung von $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ wurde eine andere Verfahrensweise gewählt: Titan(IV)-Ionen liegen in saurer Lösung (H_2SO_4 , HClO_4) in Form von $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ - und $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^+$ -Ionen vor, welche mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von $[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OH})]^+$ reagieren, in denen die Peroxogruppe *side-on* an das Titanzentrum gebunden ist.^[155] Da die Ti–OH-Bindung in diesem Komplex bereits vorgebildet ist und außerdem eine geladene Spezies vorliegt, erscheint diese Verbindung zur Generierung von $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ in einem ESI-Prozess geeignet.

Betrachtet man die relativen Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel}), so wird der größte Wert für $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ beobachtet; für $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ konnte aufgrund isobarer Überlagerungen keine Reaktionskinetik bestimmt werden. Im Gegensatz dazu sind die Reaktionen der frühen Übergangsmetallhydroxide Titan und Vanadium weniger effizient; $[\text{Sc}(\text{OH})]^+$ ist gänzlich unreaktiv. Von $[\text{V}(\text{OH})]^+$ zu $[\text{Cr}(\text{OH})]^+$ steigt k_{rel} von 1.5 % auf 12.9 % an, sinkt für Mangan aber wieder auf 8.0 %. Die Reaktivität nimmt dann für $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ um den Faktor vier und für $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ um den Faktor zwölf zu; für kationisches Zinkhydroxid entspricht k_{rel} etwa einem Drittel des Wertes von $[\text{Co}(\text{OH})]^+$.

Beim Vergleich der Reaktivitäten von $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ ($k_{\text{rel}} = 1.4 \%$) und $[\text{HTiO}]^+$ ($k_{\text{rel}} = 14.1 \%$), ist zu erkennen, dass $[\text{HTiO}]^+$ um den Faktor zehn reaktiver ist als das isomere $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$. Die Bildung von $[\text{Ti}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2]^+$ stellt für $[\text{HTiO}]^+$ den einzigen Reaktionskanal dar, während diese Reaktion für $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ mit 30 % nur eine Nebenreaktion darstellt; hier wird hauptsächlich Adduktbildung, Gl. (5.23), beobachtet. Die Besprechung möglicher Isomere von $[\text{Ti}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2]^+$ anhand quantenchemischer Berechnungen erfolgt weiter unten, da in der Literatur keine Daten zu dieser Spezies gefunden wurden.

Um weitere Details über die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen zu gewinnen und zur Bestätigung der Zuordnung der Reaktionskanäle gemäß den Gln. (5.22) - (5.24), wurden Markierungsexperimente unter Verwendung der $[\text{M}(\text{OH})]^+/\text{ND}_3^-$ sowie $[\text{M}(\text{OD})]^+/\text{NH}_3$ -Paare durchgeführt. H/D-Austauschprozesse, Gln. (5.26) und (5.27), konnten für $\text{M} = \text{Sc} - \text{V}$ beobachtet werden; für die mittleren und späten Übergangsmetallhydroxide sind derartige Aussagen aufgrund der isobaren Überlagerung von $[\text{M}(\text{OD})]^+$ und $[\text{M}(\text{ND}_2)]^+$ in den $[\text{M}(\text{OH})]^+/\text{ND}_3^-$ -Systemen nicht möglich. In den $[\text{M}(\text{OD})]^+/\text{NH}_3$ -Paaren ($\text{M} = \text{Cr} - \text{Ni}$,

Zn) führen die in den Gln. (5.28) und (5.29) dargestellten H/D-Austauschprozesse zu einer isobaren Überlagerung von $[M(OH)]^+$ und $[M(NHD)]^+$; ein H/D-Austausch wird folglich zwar beobachtet, kann den Reaktionen (5.26) - (5.29) jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Das Ablaufen dieser Prozesse deutet darauf hin, dass die Aktivierung der N-H-Bindung, Gl. (5.22), über eine reversible σ -Bindungsmetathese verläuft und dass die Reaktionen von Scandium, Titan und Vanadium lediglich aus thermochemischen, nicht aber aus kinetischen Gründen unterbleiben.



Die $[M(OH)]^+/ND_3$ -Paare wurden zudem verwendet, um die Bildung von $[M(ND_3)]^+$ zu untersuchen, welche jedoch nur für $[Ni(OH)]^+$ beobachtet werden kann.

Zur Aufklärung der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen wurden für die Reaktionen (5.22) - (5.24) quantenchemische Berechnungen durchgeführt (Abbildung 5.8); die entsprechenden Energien sind in Tabelle 5.6 und die Bindungslängen sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 dargestellt.

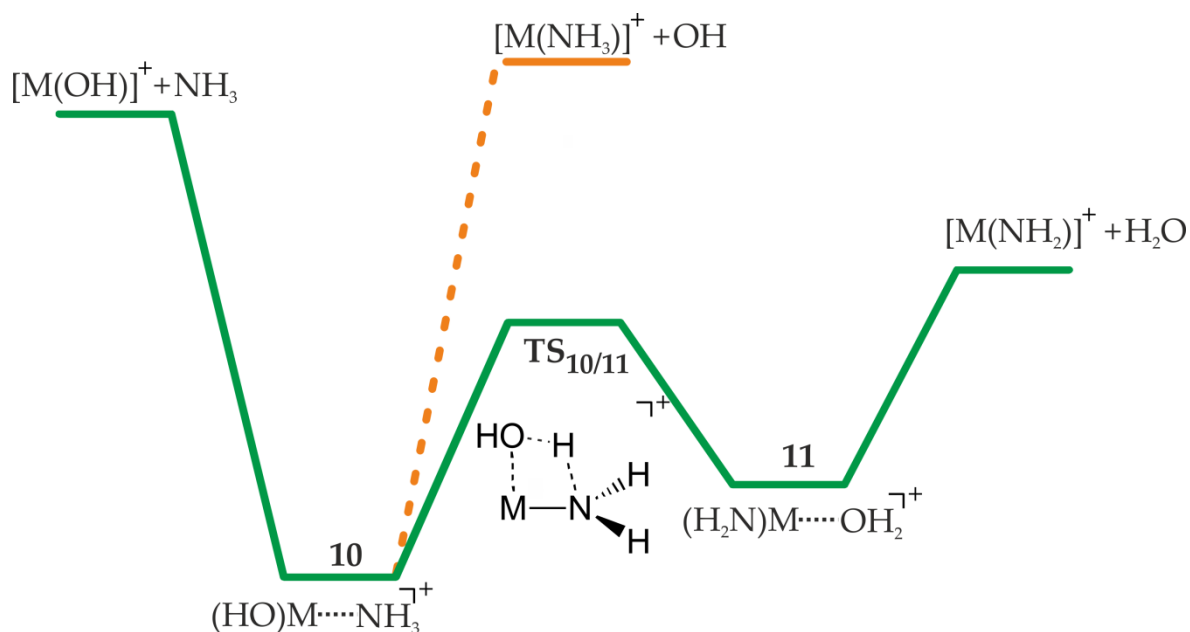


Abbildung 5.8 Schematische Potentialhyperflächen für die Reaktionen von $[M(OH)]^+$ ($M = \text{Sc} - \text{Zn}$) mit Ammoniak. Die dazugehörigen relativen Energien sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Wie in Abbildung 5.8 gezeigt, wird die Reaktionssequenz durch die Bildung eines Addukt-Komplexes $[M(OH)(NH_3)]^+$ (**10**) eingeleitet. Der damit assoziierte Energiegewinn ist, mit Ausnahme von Scandium, ausgeprägter als der für die zuvor beschriebenen Hydridkationen $[MH]^+$ und reicht von $207.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Vanadium bis $307.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ für Zink. Ausgehend von **10** ergeben sich zwei mögliche Reaktionspfade, entsprechend der im Experiment beobachteten Prozesse, Gl. (5.22) und (5.24). Die N-H-Aktivierung, Gl. (5.22), verläuft über einen Übergangszustand ($TS_{10/11}$), der mit einer σ -Bindungsmetathese assoziiert ist und für alle untersuchten Komplexe unterhalb des Eintrittskanals liegt. $TS_{10/11}$ führt zum Addukt-Komplex $[M(NH_2)(H_2O)]^+$ (**11**), welcher für $M = \text{Cr}, \text{Fe} - \text{Zn}$ unter thermischen Bedingungen zu $[M(NH_2)]^+$ und Wasser dissoziiert; für die frühen Übergangsmetallhydroxide sowie $[Mn(OH)]^+$ ist dieser Prozess aufgrund der Thermochemie nicht möglich. Diese Ergebnisse stehen, mit Ausnahme von Mangan, in Einklang mit den experimentellen Befunden. Dass für $[Mn(OH)]^+$ die Reaktion mit Ammoniak nicht ablaufen sollte, wurde bereits bei der Analyse der Bindungsdissoziationsenergien besprochen, weshalb auch hier die Ungenauigkeit

Tabelle 5.6 Relative Energien (in kJ mol⁻¹) aller in Abbildung 5.8 dargestellten Spezies; der Grundzustand ist in fett und der erste angeregte Zustand in normalen Typen angegeben.

	2S+1	$[M(OH)]^+ + NH_3$	10	TS _{10/11}	11	$[M(NH_2)]^+ + H_2O$	2S+1	$[M(NH_3)]^+ + OH$
Sc	2	0.0	-173.0	-36.4	-76.5	69.3	1	377.0
	4	370.1	233.9	331.4	165.8	296.1	3	316.5
Ti	1	69.9	-188.4	-13.7	-98.4	130.7	2	282.2
	3	0.0	-222.2	-59.8	-133.3	19.8	4	231.5
V	2	187.3	-137.3	19.1	-57.9	98.8	3	284.4
	4	0.0	-207.5	-56.6	-130.2	62.5	5	211.1
Cr	3	127.9	-117.9	6.2	-66.7	112.5	4	218.2
	5	0.0	-229.6	-111.4	-187.5	-28.3	6	84.4
Mn	4	197.2	-36.9	81.2	7.5	161.5	5	196.0
	6	0.0	-232.1	-68.1	-158.4	11.1	7	174.6
Fe	3	119.0	-130.2	21.3	-94.2	69.7	4	141.5
	5	0.0	-249.5	-61.7	-114.2	-2.4	6	234.6
CO	2	74.0	-122.9	-37.9	-167.5	-1.9	1	125.4
	4	0.0	-255.7	-85.8	-222.4	-46.5	3	62.1
Ni	1	14.9	-255.3	-109.7	-249.0	14.2	2	-22.0
	3	0.0	-296.4	-122.3	-273.0	-93.0	4	142.7
Cu	2	0.0	-260.9	-99.8	-286.0	-112.4	1	-75.9
	4	308.7	84.5	219.1	-84.5	184.0	3	261.3
Zn	1	0.0	-307.8	-114.7	-238.3	-37.0	2	36.1
	3	134.6	-14.9	[a]	-65.1	18.7	4	[a]

[a] Diese Struktur konnte auf der Potentialhyperfläche nicht lokalisiert werden.

der DFT-Methode berücksichtigt werden muss. Dass die Reaktion für das $[\text{Mn}(\text{OH})]^+/\text{NH}_3$ -Paar mit einer geringeren Reaktionsenthalpie verbunden ist, zeigt sich auch anhand der vergleichsweise niedrigen relativen Geschwindigkeitskonstante ($k_{\text{rel}} = 8 \%$). Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Ammoniakaktivierung gemäß σ -Bindungsmetathese für alle Hydroxidkationen der ersten Übergangsreihe durch Barrieren unterhalb des Eintrittskanals gekennzeichnet und zudem für die Metalle Cr, Fe - Zn exotherm ist. Mit Ausnahme von Kupfer liegt $\text{TS}_{10/11}$ für die 3d-Übergangsmetalle energetisch unterhalb des Austrittskanals, was die experimentell beobachteten H/D-Austauschprozesse, Gln. (5.26) - (5.29), erklärt.

Wie für $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ gezeigt wurde, hängt die Notwendigkeit einer Zweizustandsreaktivität^[146-149] maßgeblich von den verwendeten Substraten ab: Während für das $[\text{Ni}(\text{OH})]^+/\text{CH}_4$ -Paar, das aufgrund einer kinetischen Barriere keine Reaktion zeigt, der Spin über die gesamte Reaktion erhalten bleibt, ist ein Spinwechsel für das Ablaufen der Reaktionen des $[\text{Ni}(\text{OH})]^+/\text{C}_2\text{H}_6$ -Paares unabdingbar.^[251] Um Aussagen bezüglich des Auftretens einer Zweizustandsreaktivität^[146-149] treffen zu können, wurde für alle untersuchten Spezies neben der Energie des Grundzustands auch die des ersten angeregten Zustands berechnet. Wie in Tabelle 5.6 dargestellt, bleibt für die $[\text{M}(\text{OH})]^+/\text{NH}_3$ -Systeme die Grundzustandskonfiguration der Reaktanten über den gesamten Prozess erhalten; die Energieunterschiede sind teilweise so deutlich ausgeprägt, dass ein Spinwechsel die Reaktion eher inhibieren als befördern würde. Lediglich für $[\text{Co}(\text{OH})]^+$ liegt sowohl die Energie des *high spin*- wie auch die des *low spin*-Zustands für **10**, $\text{TS}_{10/11}$, **11** und für die Reaktionsprodukte unterhalb des Eintrittskanals.

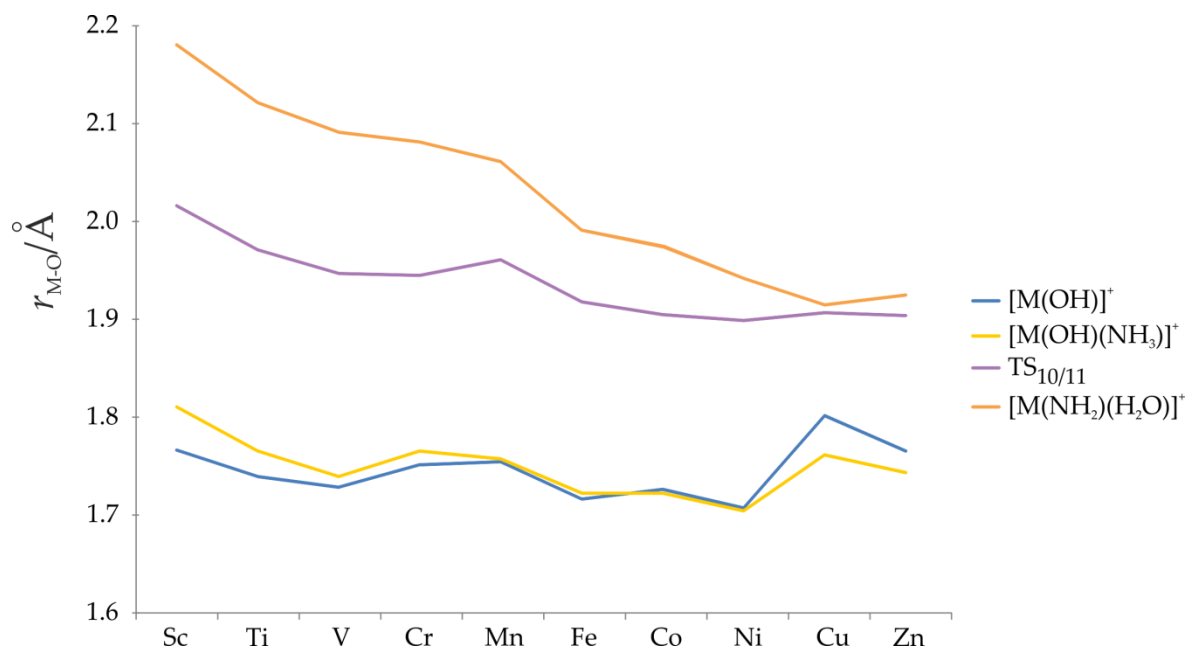


Abbildung 5.9 Ausgewählte M–O-Bindungslängen für die Grundzustandsstrukturen der in Abbildung 5.8 dargestellten Spezies.

Der zweite mögliche Reaktionspfad, d. h. die Dissoziation von **10** zu $[M(\text{NH}_3)]^+$ und einem Hydroxidradikal ist thermochemisch nur für Nickel und Kupfer möglich; für die anderen $[M(\text{NH}_3)]^+/\text{OH}$ -Produktpaare ($M = \text{Sc} - \text{Co}, \text{Zn}$) liegen die Energien signifikant oberhalb des Eintrittskanals, Tabelle 5.6.

In den Abbildungen 5.9 und 5.10 sind die Änderungen der M–O- und M–N-Bindungslängen im Verlauf der Reaktion dargestellt. Metallhydroxidkationen waren bereits mehrfach Gegenstand theoretischer Studien,^[160,265,270,286-291] und der Grundzustand der Metallzentren wird am besten durch eine $4s^0 3d^n$ -Konfiguration ($n = 0 - 10$) beschrieben.^[290] In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten^[265,290] weisen nur $[\text{Sc}(\text{OH})]^+$, $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ und $[\text{V}(\text{OH})]^+$ lineare Strukturen auf, während für die späteren Elemente gewinkelte Strukturen resultieren. Die Variation der M–O-Bindungslängen von Scandium zu Zink ergibt sich als Konsequenz aus den unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen; die Eigenschaften von Ionen mit teilweise gefüllter d-Schale stehen in engem Zusammenhang mit Anzahl und Verteilung der d-Elektronen.^[290,292]

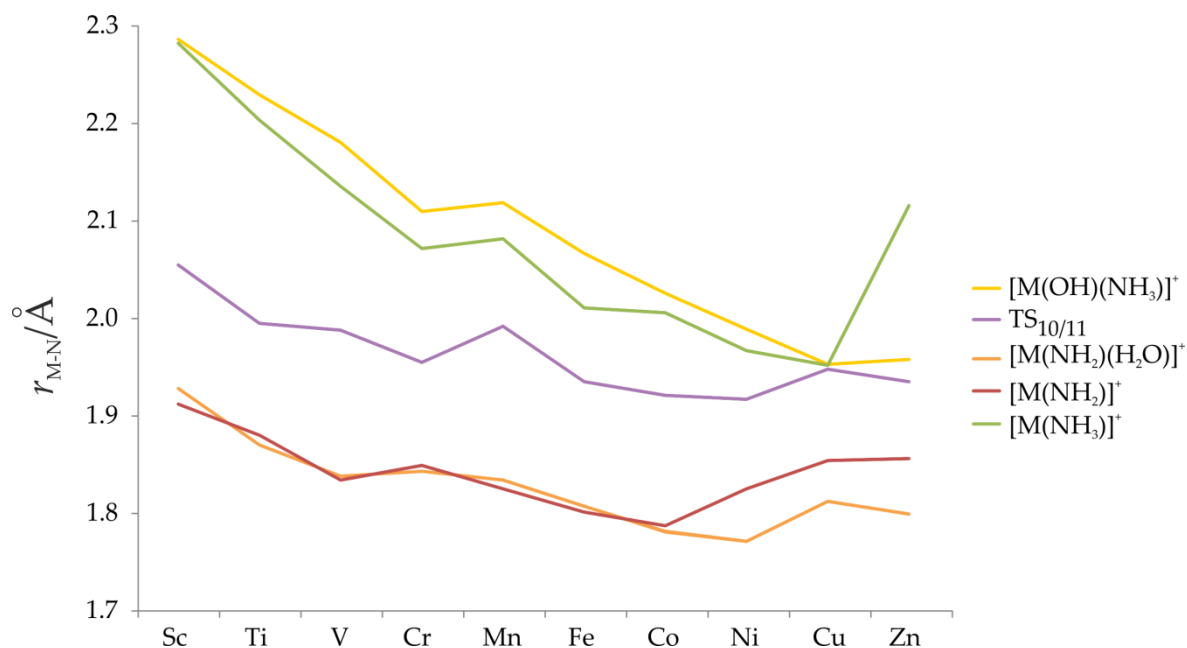


Abbildung 5.10 Ausgewählte M-N-Bindungslängen für die Grundzustandsstrukturen der in Abbildung 5.8 dargestellten Spezies.

Dieser Trend setzt sich im Adduktkomplex **10** fort, welcher sich bezüglich r_{M-O} nur geringfügig von den freien Hydroxidkationen unterscheidet. Die M-O-Bindung wird in $TS_{10/11}$ um ca. 0.2 Å aufgeweitet und entspricht in **11** nur noch einer koordinativen Bindung. Wie bei einer σ -Bindungsmetathese zu erwarten ist, geht die Verlängerung der M-O-Bindung in $TS_{10/11}$ mit einer Verkürzung der M-N-Bindung einher, Abbildung 5.10, welche in **11** nahezu abgeschlossen ist; die Dissoziation von **11** zu $[M(NH_2)]^+$ und H_2O führt nur noch zu marginalen Änderungen in den M-N-Bindungslängen.

Vergleicht man die Änderungen von r_{M-O} sowie r_{M-N} für **10**, $TS_{10/11}$ und **11** miteinander, so entspricht $TS_{10/11}$ eher denen von **11**; dies lässt, wie schon für die Metallhydride beschrieben, auf einen späten Übergangszustand schließen.

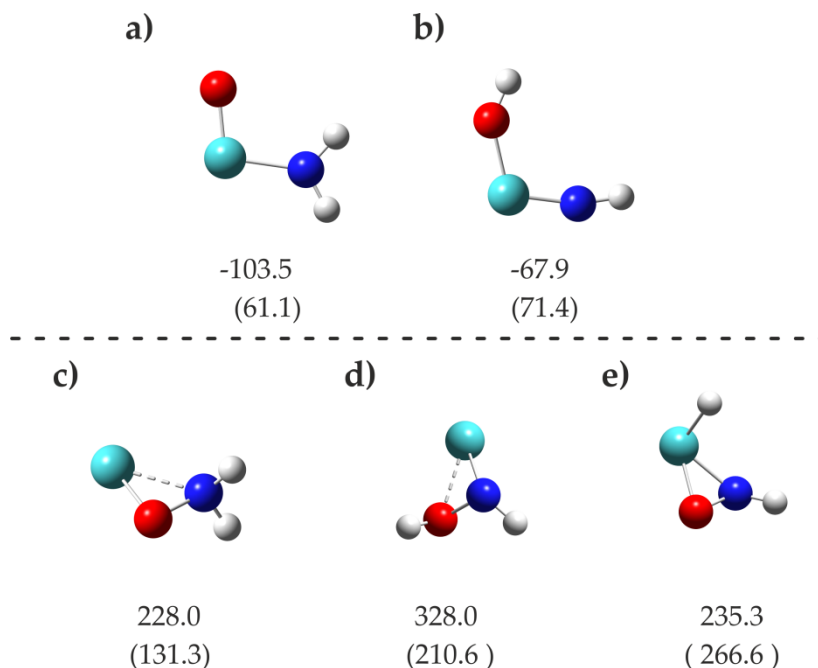


Abbildung 5.11 Mögliche Isomere von $[\text{Ti},\text{O},\text{N},\text{H}_2]^+$; die Energien (in kJ mol^{-1}) für den Singulett- und Triplettzustand (in Klammern angegeben) beziehen sich relativ zum Eintrittskanal des $[\text{Ti}(\text{OH})]^+/\text{NH}_3$ -Systems unter Bildung von H_2 . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ●, N ●, O ●, Ti ●.

Für die $[\text{Ti}(\text{OH})]^+/\text{NH}_3$ - und $[\text{V}(\text{OH})]^+/\text{NH}_3$ -Systeme fällt eine besondere Reaktivität auf, welche im Folgenden besprochen werden soll. Für $[\text{Ti},\text{O},\text{N},\text{H}_2]^+$ und $[\text{V},\text{O},\text{N},\text{H}_2]^+$ kommen fünf Isomere in Betracht, welche in den Abbildungen 5.11 und 5.12 dargestellt sind. Ausgehend von $[\text{Ti}(\text{OH})]^+/\text{NH}_3$ sind nur $[(\text{NH}_2)\text{TiO}]^+/\text{H}_2$ und $[(\text{NH})\text{Ti}(\text{OH})]^+/\text{H}_2$ unter thermischen Bedingungen zugänglich; dabei ist das $[(\text{NH}_2)\text{TiO}]^+/\text{H}_2$ -Paar thermodynamisch begünstigt. Für Vanadium ergeben sich deutlich geringere Unterschiede der relativen Energien, weshalb nur die Bildung des $[(\text{NH}_2)\text{VO}]^+/\text{NH}_3$ -Paars realisierbar ist, Abbildung 5.12. In beiden Fällen ist ein Spinwechsel zwingend erforderlich, da ausgehend von den $[\text{M}(\text{OH})]^+$ -Ionen (*high spin*-Grundzustand) lediglich die Bildung der $[\text{M},\text{O},\text{N},\text{H}_2]^+$ -Isomere im *low spin*-Zustand unter thermochemischen Gesichtspunkten möglich ist. Berücksichtigt man, dass B3LYP die Bindungsdissoziationsenergien $BDE(\text{M}^+-\text{OH}_n)$ ($n = 0 - 2$) im Vergleich zu anderen Dichtefunktionalen in Bezug auf Genauigkeit und Fehlerverteilung zwar am besten beschreibt, so weichen die berechneten Daten

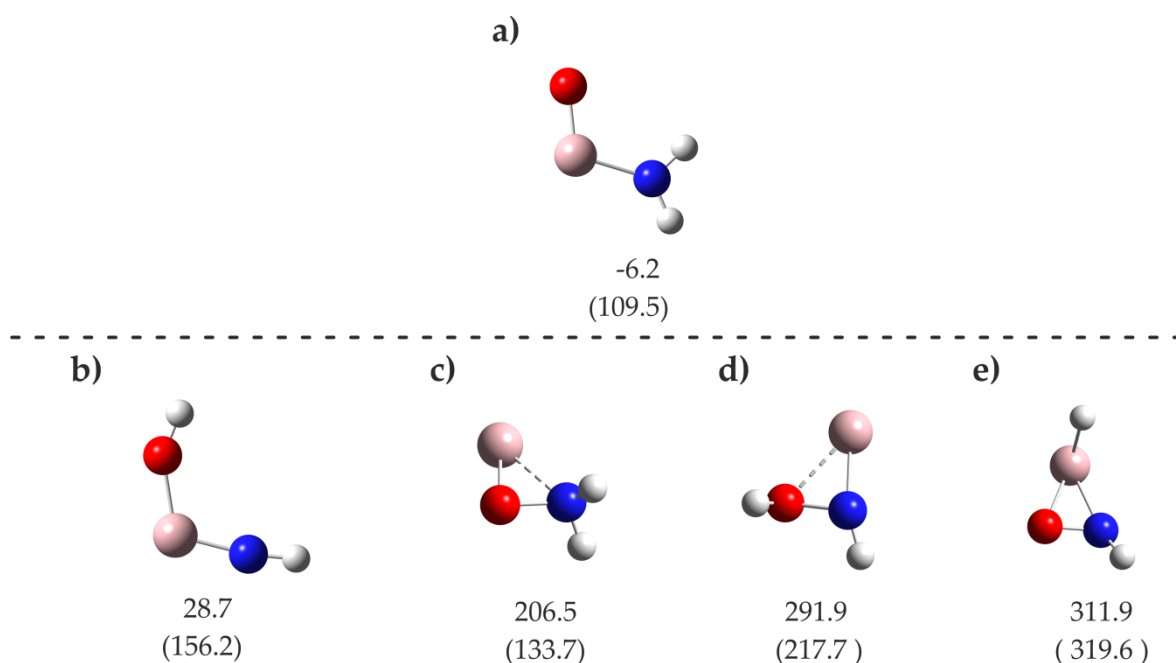


Abbildung 5.12 Mögliche Isomere von $[V,O,N,H_2]^+$; die Energien (in kJ mol^{-1}) für den Dublett- und Quartettzustand (in Klammern angegeben) beziehen sich relativ zum Eintrittskanal des $[V(OH)]^+/NH_3$ -Systems unter Bildung von H_2 . Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ●, N ●, O ●, V ●.

für die Titan- und Vanadiumspezies dennoch in nicht unerheblichem Maße von den experimentellen Werten ab.^[160] Die für CCSD(T)-Rechnungen von z. B. $[HTiO]^+$ resultierende T1-Diagnostik von ca. 0.05 lässt auch diese Methode zur genauen Beschreibung derartiger Systeme ausscheiden,^[293] weshalb für eine exakte Beschreibung Multireferenzmethoden^[119,124] herangezogen werden müssten.^[294] Letztere würden jedoch über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinausgehen.

In der Reaktion des $[HTiO]^+/NH_3$ -Paares können sowohl $[(NH_2)TiO]^+$ wie auch $[(NH)Ti(OH)]^+$ unter thermischen Bedingungen gebildet werden und sind mit Reaktionsenthalpien von $-172.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-138.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ verbunden. Wie für die Reaktion von $[HTiO]^+$ mit Methan beobachtet,^[285] verläuft auch die Bildung des

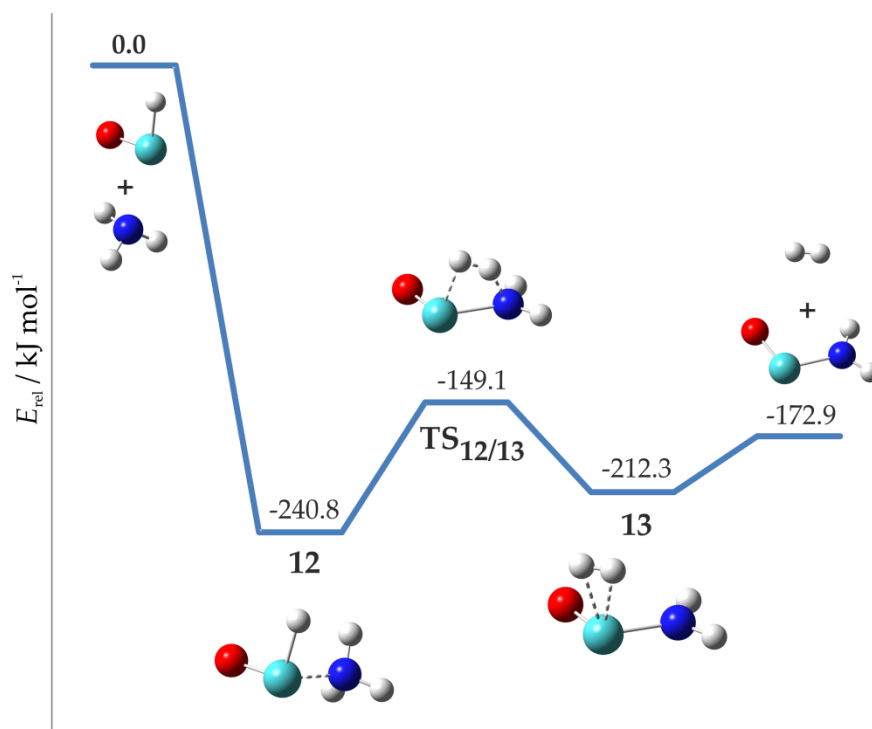


Abbildung 5.13 Schematische Potentialhyperfläche für die Reaktion von $[\text{HTiO}]^+$ mit NH_3 berechnet auf B3LYP/def2-QZVP-Niveau. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Ladungen nicht dargestellt. C ●, H ●, N ●, O ●, Ti ●.

thermodynamisch bevorzugten $[(\text{NH}_2)\text{TiO}]^+/\text{H}_2$ -Produktpaars über eine σ -Bindungsmetathese. Eine schematische Darstellung der entsprechenden Potentialhyperfläche ist in Abbildung 5.13 gegeben. Dabei wurden ausschließlich die Strukturen des Singulettzustands berücksichtigt, da dieser dem Grundzustand aller involvierten Spezies (Minima und Übergangszustände) entspricht. Die dazugehörigen Triplettzustände weisen, verglichen mit den Singulettzuständen, eine zu hohe Energie auf, um in den mechanistischen Betrachtungen von thermischen und quasi-thermischen Prozessen eine Rolle zu spielen.

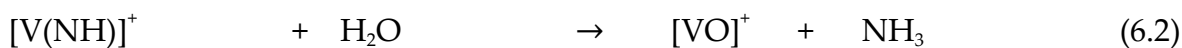
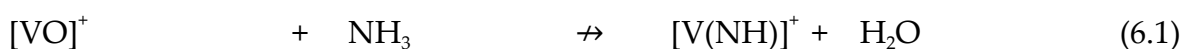
Wie in Abbildung 5.13 gezeigt, wird in einem ersten Schritt das Lewis-Addukt **12** gebildet, wobei der damit verbundene Energiegewinn circa dem 1.5-fachen des $[\text{Ti}(\text{OH})]^+/\text{NH}_3$ -Systems entspricht. Der Ion-Dipol-Komplex **13** wird aus **12** über einen Übergangszustand gebildet, der einer σ -Bindungsmetathese ($\text{TS}_{12/13}$) entspricht; wie für einen solchen Prozess zu erwarten ist, wird eine koplanare H–

Ti–N–H-Anordnung beobachtet. **13** zerfällt schließlich unter Wasserstoffeliminierung zu $[(\text{NH}_2)\text{TiO}]^+$. Für die alternative Bildung des thermochemisch ungünstigeren Isomers $[(\text{NH})\text{Ti}(\text{OH})]^+$ wird, ausgehend von **12**, zunächst ein Wasserstoffatom von NH_3 auf das Sauerstoffatom übertragen und $[(\text{NH}_2)\text{TiH}(\text{OH})]^+$ gebildet; die mit diesem Prozess verbundene Barriere ($-61.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ relativ zu den separierten Reaktanten) liegt im Vergleich zu $\text{TS}_{12/13}$ um 87.5 kJ mol^{-1} höher in der Energie und ist somit nicht begünstigt. Aus dem Intermediat $[(\text{NH}_2)\text{TiH}(\text{OH})]^+$ wird dann durch σ -Bindungsmetathese der Adduktkomplex $[(\text{NH})\text{Ti}(\text{H}_2)(\text{OH})]^+$ gebildet, welcher zu $[(\text{NH})\text{Ti}(\text{OH})]^+$ und H_2 dissoziiert. Die Bildung von $[(\text{NH}_2)\text{TiO}]^+$ ist gegenüber der von $[(\text{NH})\text{Ti}(\text{OH})]^+$ jedoch sowohl kinetisch wie auch thermodynamisch bevorzugt.

Obwohl aus dieser Analyse eher qualitative als quantitative Schlüsse gezogen werden sollten, können doch einige Aussagen bezüglich der unterschiedlichen Reaktivitäten der $[\text{Ti},\text{O},\text{H}]^+$ -Isomere getroffen werden: *i*) Die Bildung von $[(\text{NH}_2)\text{TiO}]^+$ als energetisch stabilstes Isomer von $[\text{Ti},\text{O},\text{N},\text{H}_2]^+$ ist für $[\text{HTiO}]^+$ deutlich stärker exotherm als für $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ ($-172.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ vs. $-103.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) und *ii*) während für $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ ein Spinwechsel unvermeidbar ist, kann die Reaktion für $[\text{HTiO}]^+$ ohne Zustandswechsel auf der Singulett-Potentialhyperfläche ablaufen. Beide Aspekte liefern Argumente dafür, dass für $[\text{HTiO}]^+$ experimentell eine deutlich effizientere Reaktion im Vergleich zu $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ beobachtet wird.

6. N-H-Aktivierung durch Metalloxidkationen der ersten Übergangsreihe

Bedingt durch ihre Bedeutung bei der Bindungsaktivierung wichtiger Substrate finden Metalloxide eine breite Anwendung in der durch Übergangsmetalle katalysierten Oxidation organischer Verbindungen.^[295-297] Seit 1981 erstmalig Katalysatoren auf der Basis von Metalloxiden in der Gasphase erfolgreich untersucht worden sind,^[298,299] konnte deren Potential in zahlreichen Experimenten studiert und so die Aspekte der den Reaktionen zugrundeliegenden Mechanismen aufgeklärt werden.^[45,57,60,67,248] Dass Metalloxidkationen $[MO]^+$ der ersten Übergangsreihe auch in der Lage sind, die N-H-Bindung von Ammoniak zu aktivieren, wurde bereits für Eisen und Kobalt gezeigt;^[258,259] das ebenfalls untersuchte $[VO]^+$ reagiert hingegen lediglich unter Bildung des Adduktkomplexes $[VO(NH_3)]^+$.^[128] Chiodo et al. ergänzten die experimentellen Ergebnisse um theoretische Studien zur Reaktivität der $[VO]^+/NH_3$ - und $[FeO]^+/NH_3$ -Paare.^[300] Danach ist die Bildung des Metallimids für Vanadium gemäß Gl. (6.1) endotherm, was bereits durch das Auftreten der von Buckner, Gord und Freiser beobachteten Rückreaktion des $[V(NH)]^+/H_2O$ -Systems, Gl. (6.2), gezeigt wurde.^[128]



Die für das $[FeO]^+/NH_3$ -Paar beobachteten Prozesse, d. h. die Eliminierung von Wasser, Gl. (6.3), sowie der Wasserstoffatomtransfer, Gl. (6.4),^[258,259] sind den Berechnungen nach exotherm.^[300]





Im Gegensatz zum $[\text{VO}]^+/\text{NH}_3$ -System, bei dem ein Spinwechsel über den gesamten Reaktionspfad hinweg nicht nötig ist, kreuzen sich die Potentialhyperflächen des *high*- und *low spin*-Zustands für das $[\text{FeO}]^+/\text{NH}_3$ -Paar, was die Möglichkeit für ein TSR-Szenario^[146-149] eröffnet.

Um tiefere Einblicke in die unterschiedlichen Reaktionscharakteristika der 3d-Metalloxidkationen zu gewinnen, wurden die Reaktionen der $[\text{MO}]^+/\text{NH}_3$ -Systeme ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Ni}, \text{Zn}$) experimentell und theoretisch untersucht. Die Reaktionen von $[\text{CuO}]^+$ konnten jedoch nicht mit einbezogen werden, da es trotz der Verwendung diverser Vorläuferverbindungen nicht gelang, Ionen in ausreichender Menge zu erzeugen.

Die experimentellen Befunde, d. h. die relativen Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel}), die Produktverhältnisse (PV), die Geschwindigkeitskonstanten (k) sowie die daraus resultierenden Effizienzen (ϕ), sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Drei Reaktionsprodukte werden beobachtet, Gln. (6.5) - (6.7).



Adduktbildung gemäß Gl. (6.5) wird für alle untersuchten $[\text{MO}]^+/\text{NH}_3$ -Systeme, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß, beobachtet. Während für Sc, Ti und V aus-

Tabelle 6.1 Relative Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel} , in %), Produktverhältnisse (PV, in %), Geschwindigkeitskonstanten (k , in $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und Effizienzen (ϕ , in %) für die Reaktionen der 3d-Übergangsmetalloxidkationen $[\text{MO}]^+$ mit NH_3 .

$[\text{MO}]^+$	k_{rel}	Primärprodukte	PV	k	ϕ
$[\text{ScO}]^+$	0.9	$[\text{ScO}(\text{NH}_3)]^+$	100	0.1	< 1
$[\text{TiO}]^+$	0.3	$[\text{TiO}(\text{NH}_3)]^+$	100	0.1	< 1
$[\text{VO}]^+$	0.5	$[\text{VO}(\text{NH}_3)]^+$	100	0.1	< 1
$[\text{CrO}]^+$	81.0	$[\text{Cr}(\text{NH})]^+$	99	12.6	68
		$[\text{CrO}(\text{NH}_3)]^+$	1	0.1	< 1
$[\text{MnO}]^+$	100.0	$[\text{Mn}(\text{OH})]^+$	90	14.1	77
		$[\text{Mn}(\text{NH})]^+$	10	1.6	9
		$[\text{MnO}(\text{NH}_3)]^+$	< 1	< 0.2	< 1
$[\text{FeO}]^+$	53.4	$[\text{Fe}(\text{NH})]^+$	87	7.3	40
		$[\text{Fe}(\text{OH})]^+$	13	1.1	6
		$[\text{FeO}(\text{NH}_3)]^+$	< 1	< 0.1	< 1
$[\text{CoO}]^+$	66.8	$[\text{Co}(\text{NH})]^+$	98	10.3	56
		$[\text{Co}(\text{OH})]^+$	1	0.1	< 1
		$[\text{CoO}(\text{NH}_3)]^+$	< 1	< 0.1	< 1
$[\text{NiO}]^+$	67.3	$[\text{Ni}(\text{NH})]^+$	67	7.1	39
		$[\text{Ni}(\text{OH})]^+$	33	3.5	19
		$[\text{NiO}(\text{NH}_3)]^+$	< 1	< 0.1	< 1
		$[\text{Ni}]^+$	< 1	< 0.1	< 1
$[\text{ZnO}]^+$	9.2	$[\text{Zn}(\text{OH})]^+$	85	1.2	7
		$[\text{Zn}(\text{NH})]^+$	7	0.1	< 1
		$[\text{NH}_2\text{OH}]^+$	6	0.1	< 1
		$[\text{Zn}]^+$	3	0.1	< 1
		$[\text{ZnO}(\text{NH}_3)]^+$	< 1	< 0.1	< 1

schließlich dieser Reaktionskanal auftritt, spielt er für die mittleren und späten Übergangsmetalle mit einem Anteil von $\leq 1 \%$ nur noch eine untergeordnete Rolle. Hier finden vor allem N–H-Aktivierungsprozesse, d. h. die Bildung von $[\text{M}(\text{NH})]^+$ einhergehend mit dem Verlust von Wasser, Gl. (6.6), sowie Wasserstoffatomabstraktion unter Bildung von $[\text{M}(\text{OH})]^+$ und NH_2 , Gl. (6.7), statt; das Verhältnis der beiden Prozesse ist dabei stark durch das Metallzentrum geprägt. Während $[\text{MnO}]^+$ und $[\text{ZnO}]^+$ eine deutliche Präferenz für die Wasserstoffabstraktion zeigen, stellt die Imidbildung unter Verlust von H_2O für

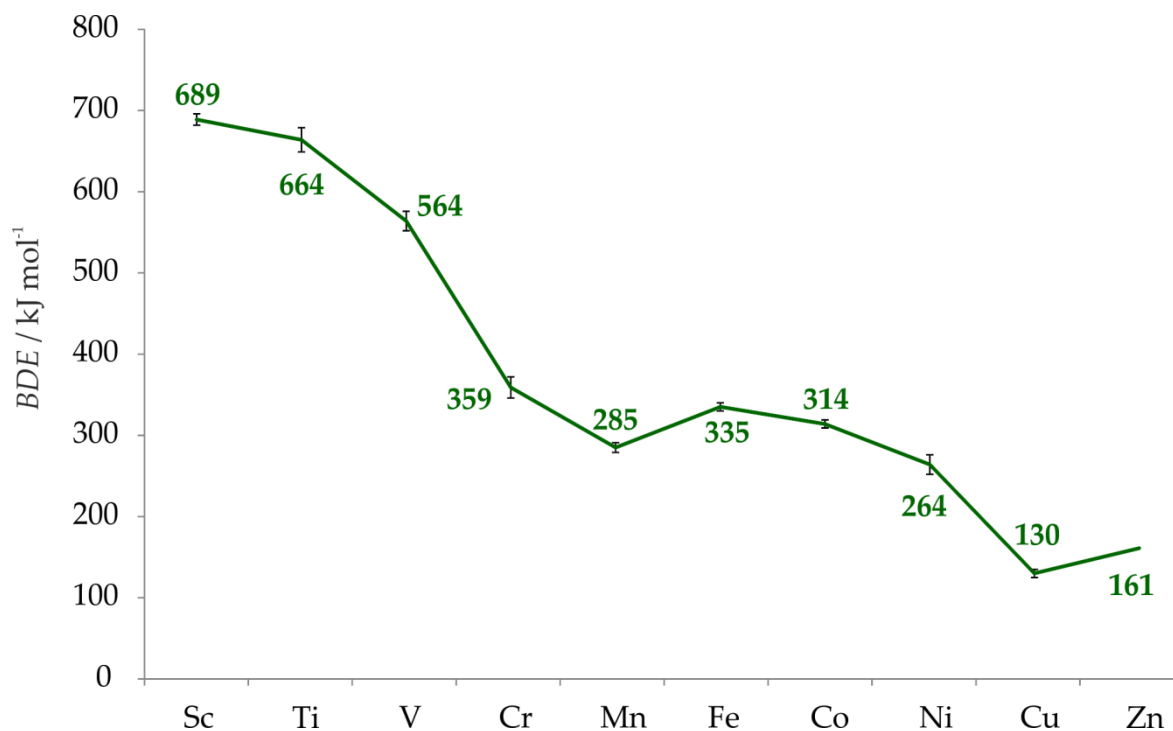


Abbildung 6.1 Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) inklusive Fehlerbalken für die kationischen 3d-Übergangsmetalloxide $[\text{MO}]^+$.^[301-305]

$[\text{CrO}]^+$ mit 99 % den Hauptkanal dar und verliert in der Reihe $[\text{CoO}]^+ > [\text{FeO}]^+ > [\text{NiO}]^+$ zunehmend an Bedeutung. Diese Beobachtungen lassen sich sehr gut erklären, wenn man die entsprechenden Bindungsdissoziationsenergien $BDE(\text{M}^+-\text{O})$ ^[301-305] sowie die berechneten Wasserstoffaffinitäten (*hydrogen affinities*, *HAs*)^[160] der kationischen Metalloxide $[\text{MO}]^+$ berücksichtigt, Abbildungen 6.1 und 6.2.

Wie in Abbildung 6.1 gezeigt, drückt sich die hohe Oxophilie der frühen Übergangsmetalle Scandium, Titan und Vanadium in starken M–O-Bindungsenergien aus; dies spiegelt sich auch in der Tatsache wider, dass die $[\text{MO}]^+/\text{NH}_3$ -Paare ($\text{M} = \text{Sc} - \text{V}$) keine Reaktionen unter Schwächung der M–O-Bindung eingehen. Im Gegensatz dazu sind die M–O-Bindungsenergien der mittleren und späten 3d-Übergangsmetalle signifikant verringert, was die Aktivierung von N–H-Bindungen unter thermodynamischen Gesichtspunkten ermöglicht.^[301-305]

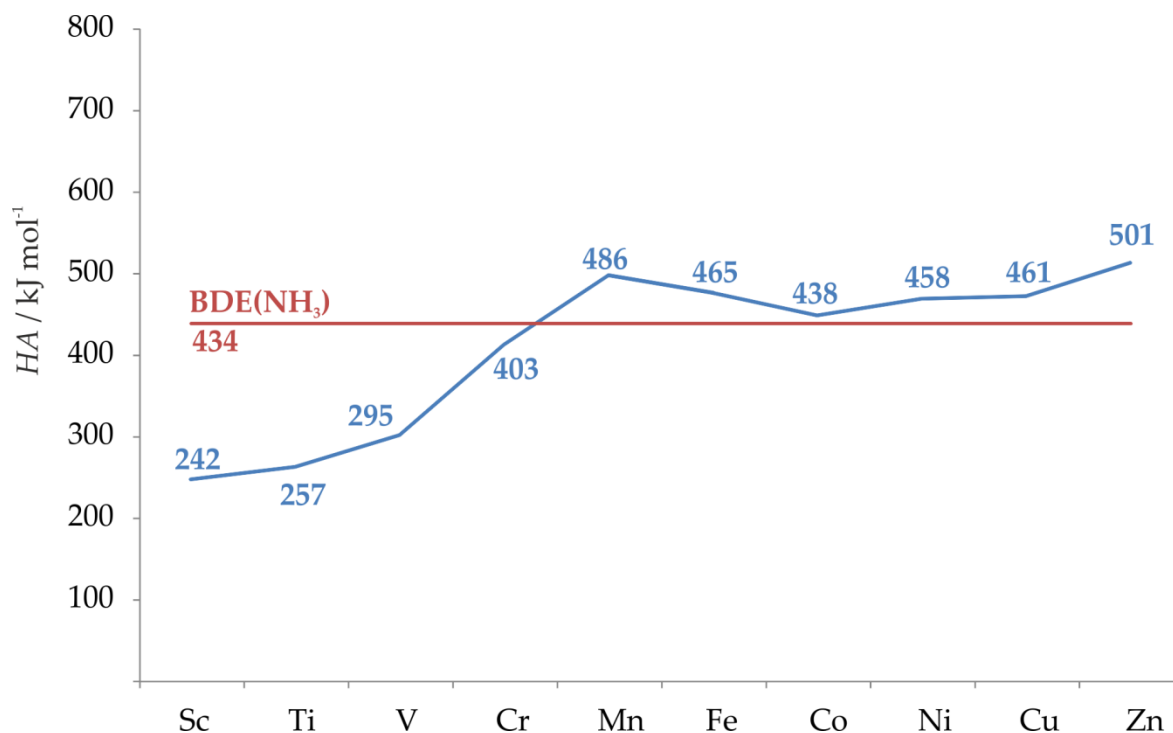


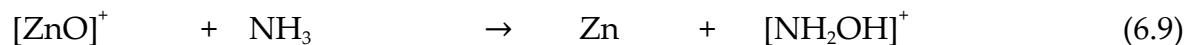
Abbildung 6.2 Berechnete Wasserstoffaffinitäten (HAs) der 3d-Übergangsmetalloxidkationen $[MO]^+$ (blaue Linie) sowie die berechnete Bindungsdissoziationsenergie von Ammoniak (rote Linie).^[160]

Vergleicht man die berechneten Wasserstoffaffinitäten von $[MO]^+$ mit der berechneten Bindungsdissoziationsenergie $BDE(\text{H}_2\text{N-H})$ (welche gut mit dem experimentellen Wert^[200] von $446.4 \pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ übereinstimmt), Abbildung 6.2, so lässt sich das Auftreten und Ausbleiben des Wasserstoffabstraktionsprozesses, Gl. (6.7), erklären.^[160] Für die frühen Übergangsmetalloxidkationen (Sc - Cr) gilt $HA([MO]^+) < BDE(\text{H}_2\text{N-H})$; hier wird eine Wasserstoffabstraktion bei Raumtemperatur auch nicht beobachtet. Für die Oxidkationen der mittleren und späten Übergangsmetalle ist ein Wasserstofftransfer unter thermochemischen Gesichtspunkten möglich und tritt in Konkurrenz zur Bildung der $[M(\text{NH})]^+/\text{H}_2\text{O}$ -Paare, Gl. (6.6). Das Verhältnis von $[M(\text{OH})]^+$ zu $[M(\text{NH})]^+$ korreliert mit dem in Abbildung 6.2 dargestellten Trend der Wasserstoffaffinitäten; für Mangan und Zink stellt $[M(\text{OH})]^+$ den Hauptreaktionskanal dar, während für Kobalt das $[\text{Co}(\text{OH})]^+/\text{NH}_2$ -Paar nur zu 1 % beobachtet wird.

Im Fall von $[\text{NiO}]^+$ und $[\text{ZnO}]^+$ konnte neben den bereits beschriebenen Reaktionen, Gln. (6.5) - (6.7) auch noch ein Sauerstofftransferprozess, unter Bildung der „nackten“ Metallkationen $[\text{M}]^+$, beobachtet werden, Gl. (6.8); aus thermochemischen Gründen entspricht vermutlich Hydroxylamin dem neutralen Reaktionsprodukt, da Ammoniakoxid das deutlich instabilere Isomer darstellt.^[306,307]



Im Fall von $[\text{ZnO}]^+$ wird zusätzlich zu $[\text{Zn}]^+$ und NH_2OH auch $[\text{NH}_2\text{OH}]^+$ als Reaktionsprodukt beobachtet, was konsequenterweise mit der Bildung von neutralem Zink einhergeht, Gl. (6.9).



Das Auftreten beider Prozesse, Gln. (6.8) und (6.9), lässt sich anhand der Ionisierungsenergien erklären: Während $IE(\text{NH}_2\text{OH})$ mit $926.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ den Wert von Nickel ($IE(\text{Ni}) = 733.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) deutlich übersteigt,^[308,309] ist $IE(\text{Zn}) = 907.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ nur unwesentlich geringer.^[309] Gemäß den Ionisierungsenergien von Hydroxylamin und Zink lässt sich das 3 : 1 Verhältnis von $[\text{NH}_2\text{OH}]^+/\text{Zn}$ zu $\text{NH}_2\text{OH}/[\text{Zn}]^+$ allerdings nicht erklären, da diese eher ein umgekehrtes Ergebnis erwarten lassen würden. Wie bereits von Brönstrup et al. dargelegt wurde, lässt sich dieses Phänomen durch die Abwesenheit eines 0-0-Übergangs im Photoelektronenexperiment erklären, welches für die Bestimmung von $IE(\text{NH}_2\text{OH})$ verwendet wurde und somit zu einer Überbewertung der adiabatischen Ionisierungsenergie führt.^[306]

Da das Multipol-Setup des *VG Bio-Q* keine direkte Bestimmung von absoluten Geschwindigkeitskonstanten erlaubt, wurden die in einem ICR-Experiment gewonnenen kinetischen Parameter des $[\text{FeO}]^+/\text{NH}_3$ -Systems^[259] als Referenz zur Ableitung von k genutzt. Wie in Tabelle 6.1 dargestellt, drückt sich die geringe Reaktivität von $[\text{ScO}]^+$, $[\text{TiO}]^+$ und $[\text{VO}]^+$ neben der Tatsache, dass lediglich Adduktbildung beobachtet wird, auch in den niedrigen Effizienzen dieser Prozesse aus. Die größten Reaktivitäten sind für die Metalloxidkationen von Chrom und Mangan zu beobachten, wohingegen die Oxidkationen von Eisen, Kobalt und Nickel, welche die Eliminierung von Wasser gegenüber der Wasserstoffabstraktion bevorzugen, mittlere Reaktivitäten zeigen. Für $[\text{ZnO}]^+$ stellt die Wasserstoffabstraktion wieder den Hauptkanal dar, wenngleich die Effizienz im Vergleich zu den anderen, mittleren und späten Übergangsmetallen deutlich gesenkt, jedoch noch immer höher als die der frühen $[\text{MO}]^+$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) ist. Ferner entspricht die für das $[\text{ZnO}]^+/\text{NH}_3$ -Paar erhaltene Geschwindigkeitskonstante den Werten, die in den Reaktionen kationischer Erdalkalimetalloxide mit Ammoniak erhalten wurden; für diese Systeme wird jedoch ausschließlich Wasserstoffabstraktion beobachtet.^[310]

Um die zugrundeliegenden Elementarschritte aufzuklären, wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt. Eine schematische Darstellung der Potentialhyperflächen für die Wassereliminierung, Gl. (6.6), und den Wasserstoffatomtransferprozess, Gl. (6.7), ist in Abbildung 6.3 gezeigt; die dazugehörigen Energien sowie relevante geometrische Parameter sind in den Tabellen 6.2 und 6.3. zusammengefasst.

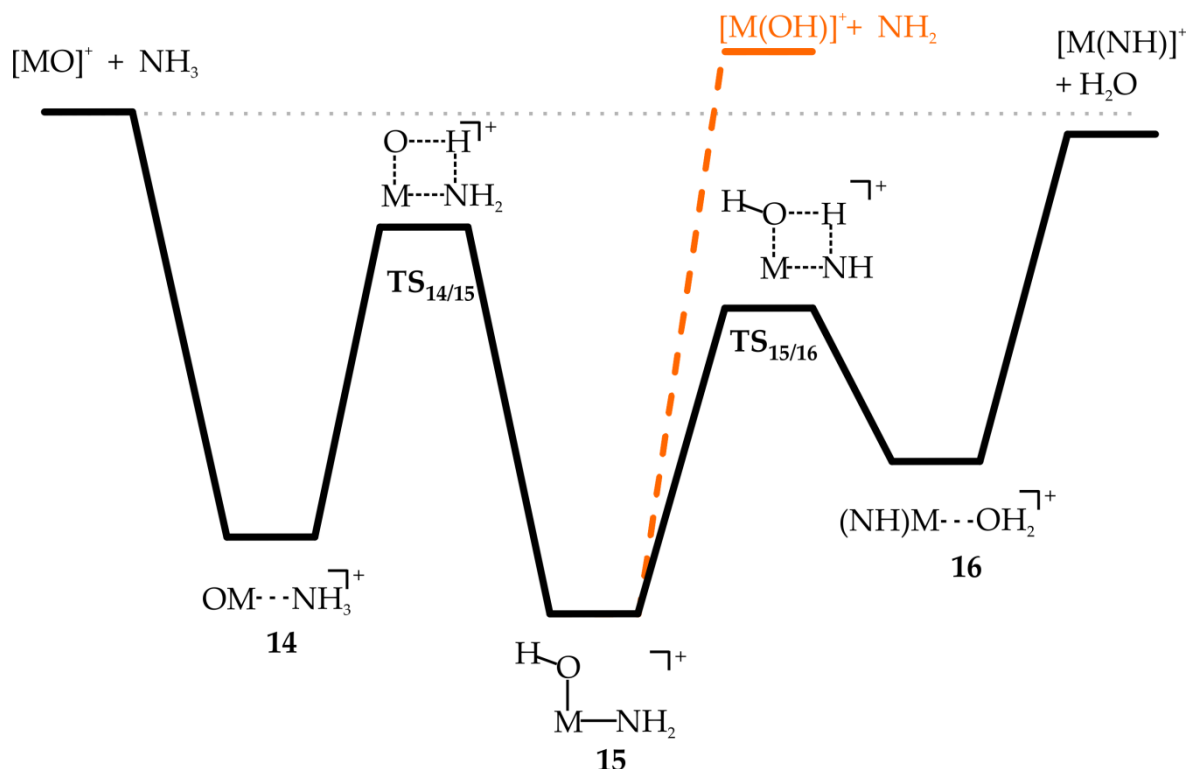


Abbildung 6.3 Schematische Potentialhyperflächen für die Reaktionen der kationischen Metalloxide der ersten Übergangsreihe mit Ammoniak. Die relativen Energien sowie ausgewählte strukturelle Daten der $[MO]^+/NH_3$ -Paare sind in den Tabellen 6.2 sowie 6.3 wiedergegeben.

Wie in Abbildung 6.3 gezeigt, wird die Reaktion der kationischen Metalloxide $[MO]^+$ mit NH_3 durch die Bildung des Addukt-Komplexes **14** eingeleitet. Im nächsten Schritt insertiert das Metalloxid in eine der N-H-Bindungen des Ammoniaks (via $TS_{14/15}$) und bildet das Intermediat **15**; in diesem Prozess wird ein Wasserstoffatom vom Stickstoff- auf das Sauerstoffatom übertragen. Für alle untersuchten $[MO]^+/NH_3$ -Systeme liegt $TS_{14/15}$ unterhalb des Eintrittskanals, und Intermediat **15** ist, abgesehen von $[TiO]^+$, $[VO]^+$ und $[CuO]^+$, durch eine geringere Energie, verglichen mit Addukt-Komplex **14**, gekennzeichnet. Ausgehend von **15** sind zwei Reaktionspfade möglich: *i*) die Bildung der Imidkationen $[M(NH)]^+$ oder *ii*) eine direkte Dissoziation zu $[M(OH)]^+$ und radikalischem NH_2 . Zur Bildung der $[M(NH)]^+/H_2O$ -Paare wird via $TS_{15/16}$ ein zweites Wasserstoffatom vom Stickstoff- auf das Sauerstoffatom transferiert, wobei der Begegnungskomplex **16** gebildet wird; der Verlust des schwach gebundenen Wassers liefert die entsprechenden Imidkationen. Der Gesamtprozess ist für die frühen Übergangsmetalloxide $[MO]^+$

(M = Sc - V), in Übereinstimmung mit den bereits besprochenen hohen M–O-Bindungsenergien, endotherm. Die M–O-Bindung von $[\text{CrO}]^+$ ist deutlich schwächer als die der drei vorangehenden Elemente und ermöglicht so die Bildung von $[\text{Cr}(\text{NH})]^+$ und H_2O .^[302,303] Für die mittleren und späten Übergangsmetalle (M = Mn - Zn) ist dieser Prozess unter thermochemischen Aspekten ebenfalls möglich, und sämtliche Barrieren liegen energetisch unterhalb des Eintrittskanals. Es kann außerdem festgestellt werden, dass die relativen Stabilitäten der Intermediate **14**, **15** und **16** für die späten Übergangsmetalle im Vergleich zu den frühen Vertretern größer sind.

Wie bereits erwähnt, ist ausgehend von Intermediat **15** ein weiterer Reaktionspfad zugänglich. In Übereinstimmung mit den Wasserstoffaffinitäten,^[160] Abbildung 6.2, und den experimentellen Beobachtungen, ist die direkte Dissoziation von **15** in die $[\text{M}(\text{OH})]^+/\text{NH}_2$ -Paare für die kationischen Metalloxide von Scandium, Titan, Vanadium und Chrom endotherm und deshalb unter thermischen Bedingungen nicht realisierbar; für die Metalloxidkationen $[\text{MO}]^+$ (M = Mn - Zn) ist dieser Prozess hingegen möglich. Die experimentell bestimmten Verhältnisse der $[\text{M}(\text{NH})]^+/\text{H}_2\text{O}$ - und $[\text{M}(\text{OH})]^+/\text{NH}_2$ -Paare stimmen qualitativ mit den berechneten thermochemischen Daten überein. Dies drückt sich unter anderem darin aus, dass für $[\text{MnO}]^+$ hauptsächlich Wasserstoffabstraktion beobachtet wird, während für $[\text{MO}]^+$ (M = Fe - Ni) die Dehydratisierung bevorzugt ist. Die Bildung von $[\text{Co}(\text{OH})]^+/\text{NH}_2$ liegt nur wenige kJ mol^{-1} unterhalb des Eintrittskanals und kann nicht bzw. nur wenig mit der energetisch deutlich bevorzugten Imidbildung konkurrieren. Dementsprechend entsteht das $[\text{Co}(\text{NH})]^+/\text{H}_2\text{O}$ -Paar nahezu exklusiv, und die Selektivität der beiden Reaktionskanäle erreicht hier das Höchstmaß für die späten Metalloxidkationen.

Tabelle 6.2 Relative Energien (in kJ mol^{-1}) aller in Abbildung 6.3 dargestellten Spezies; der Grundzustand ist in fett und der erste angeregte Zustand in normalen Typen angegeben.

	2S+1	$[\text{MO}]^+ + \text{NH}_3$	14	$\text{TS}_{14/15}$	15	$\text{TS}_{15/16}$	16	$[\text{M}(\text{NH})]^+ + \text{H}_2\text{O}$	$[\text{M}(\text{OH})]^+ + \text{NH}_2^{[c]}$
Sc	1	0.0	-180.6	-47.9	-219.0	-14.5	-63.1	82.5	188.5
	3	320.3	98.3	164.6	17.3	153.2	119.3	256.0	558.6
Ti	2	0.0	-193.6	-14.2	-180.6	11.7	-72.5	76.6	174.7
	4	302.0	90.1	161.4	7.4	154.2	96.1	254.9	244.3
V	3	0.0	-211.9	-11.9	-177.8	26.4	-91.6	106.6	138.8
	1	101.4	-182.8	21.1	-142.3	64.6	-56.1	141.3	326.1
Cr	4	0.0	-253.9	-101.6	-270.6	-97.2	-225.4	-57.1	30.6
	6	119.3	-114.4	-40.1	-165.1	-35.0	-93.3	68.8	158.5
Mn	5	0.0	-237.1	-117.3	-299.4	-113.6	-217.3	-44.0	-52.2
	3	145.7	-146.5	37.5	-137.3	15.5	-118.6	7.7	145.0
Fe	6	0.0	-247.5	-59.3	-279.9	-84.1	-209.9	-34.8	-31.7
	4	29.6	-228.4	-85.5 ^[a]	-284.2 ^[a]	-82.8	-213.6 ^[a]	-23.7	87.3
Co	5	0.0	-261.8	-44.2	-266.0	-71.0	-240.4	-59.8	-4.2
	3	98.0	-168.6	-60.5 ^[a]	-216.1	-19.4	-113.9	-8.3	69.8
Ni	4	0.0	-273.4	-88.5	-277.2	-100.3	-271.6	-86.4	-24.3
	2	108.6	-235.6	-90.4 ^[a]	-278.4 ^[a]	-83.5	-251.3	-30.2	-9.4
Cu	3	0.0	-272.0	-81.1	-269.9	-103.7	-318.4	-138.5	-27.1
	1	193.2	-223.0	-75.3	-196.7	-92.2	-273.7	-90.8	281.6
Zn	2	0.0	-313.0	-115.1	-347.0	-148.6	-292.0	-97.2	-67.4
	4	103.3	-55.0	^[b]	-57.4	^[b]	^[b]	-38.7	67.3

[a] Grundzustandswechsel; [b] es konnte keine stabile Geometrie lokalisiert werden; [c] 2S+1 entspricht einer Kombination aus $[\text{M}(\text{OH})]^+$ und dem Dublettzustand von NH_2 .

Tabelle 6.3 Bindungslängen (r , in Å) und -winkel ($\angle$, in °) für die Grundzustandsstrukturen der in Abbildung 6.3 dargestellten Spezies.

		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
14	[MO] ⁺ r (M-O)	1.612	1.565	1.560	1.592	1.729	1.637	1.635	1.638	1.792	1.803
	r (M-O)	1.634	1.586	1.552	1.575	1.739	1.640	1.633	1.633	1.743	1.778
	r (M-N)	2.319	2.232	2.167	2.096	2.133	2.095	2.042	1.994	1.955	1.962
	$\angle$ (OMN)	100.5	108.0	112.3	112.1	177.7	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
TS_{14/15}	r (M-O)	1.727	1.677	1.652	1.677	1.689	1.769	1.805	1.789	1.857	1.847
	r (M-N)	2.063	1.980	1.912	1.931	1.942	1.941	1.883	2.005	1.996	1.974
	$\angle$ (OMN)	80.2	84.4	89.6	82.1	79.7	81.6	74.6	74.9	70.0	73.4
15	r (M-O)	1.797	1.761	1.719	1.719	1.734	1.729	1.721	1.701	1.768	1.744
	r (M-N)	1.914	1.864	1.817	1.802	1.909	1.857	1.844	1.877	1.871	1.886
	$\angle$ (OMN)	112.0	128.1	124.7	127.9	180.0	141.8	171.1	166.5	168.3	172.7
TS_{15/16}	r (M-O)	1.987	1.923	1.917	1.930	1.952	1.907	1.886	1.878	1.897	1.895
	r (M-N)	1.758	1.706	1.680	1.807	1.926	1.848	1.891	1.892	1.926	1.924
	$\angle$ (OMN)	82.6	85.9	86.8	76.1	74.2	77.6	75.6	74.8	73.7	75.7
16	r (M-O)	2.189	2.119	2.102	2.085	2.051	2.026	1.981	1.938	1.917	1.936
	r (M-N)	1.711	1.657	1.642	1.683	1.748	1.711	1.717	1.730	1.774	1.843
	$\angle$ (OMN)	101.0	105.7	139.2	178.8	176.5	180.0	180.0	180.0	180.0	168.0
[M(NH)] ⁺	r (M-N)	1.693	1.648	1.631	1.690	1.781	1.631	1.734	1.756	1.821	1.900
	$\angle$ (MNH)	180.0	180.0	180.0	180.0	130.8	180.0	180.0	180.0	180.0	108.4
[M(OH)] ⁺	r (M-O)	1.766	1.739	1.728	1.751	1.754	1.716	1.726	1.707	1.801	1.765
	$\angle$ (MOH)	180.0	180.0	180.0	141.4	139.1	156.5	125.7	128.0	123.8	113.9

Chiodo et al. zeigten bereits, dass sich der Grundzustand des [FeO]⁺/NH₃-Systems entlang der Reaktionskoordinate ändert.^[300] Ähnliche Szenarien einer Zweizustandsreaktivität^[146-149] wurden auch für andere Systeme, in denen [FeO]⁺ beteiligt ist, beobachtet:^[261,311-314] Während für die thermische Dehydrierung von Methan durch [FeO]⁺ ein Spinzustandswechsel unabdingbar ist, kann dieser für die Aktivierung von Ammoniak unterbleiben. Für die [CoO]⁺/NH₃- und [NiO]⁺/NH₃-Paare hingegen wechselt die Grundzustandskonfiguration entlang der Reaktionskoordinate. Da sich jedoch alle Intermediate und Übergangszustände beider Zustände energetisch unterhalb des Eintrittskanals befinden, hängt die Möglichkeit eines Spinwechsels hauptsächlich von der Effizienz der Spin-Bahn-Kopplung ab.

In Tabelle 6.3 sind ausgewählte strukturelle Parameter der in Abbildung 6.3 gezeigten Spezies zusammengestellt. Die Bindungslängen der kationischen Metalloxide ($r_{\text{M-O}}$) stimmen gut mit den Daten überein, welche mit Pyykkös Ansatz der kovalenten Radien ermittelt wurden.^[315-317] Die M–O-Bindungslängen der ersten vier Übergangsmetalloxide werden am besten durch das Dreifachbindungsmodell beschrieben,^[315] während die der mittleren Übergangsmetalle denen des Doppelbindungsmodells entsprechen;^[316] für die späten Übergangsmetalle Kupfer und Zink liefert das Einfachbindungsmodell die beste Beschreibung.^[317] Während sich die M–O-Bindungslängen im Begegnungskomplex **14** nur marginal von denen der „nackten“ Metalloxidkationen unterscheiden, lässt sich für **TS**_{14/15}, mit Ausnahme von Mangan, eine Verlängerung der M–O-Bindungen um ca. 0.1 Å beobachten; $r_{\text{M-O}}$ entspricht für M = Sc - Cr den erwarteten Werten des Doppelbindungsmodells, und die für M = Fe - Zn resultierenden Bindungslängen stimmen mit denen des Einfachbindungsmodells überein.^[316,317] In **15** ist $r_{\text{M-O}}$ für die Metalle Scandium bis Mangan im Vergleich zu **TS**_{14/15} verlängert, für Eisen bis Zink wird die M–O-Bindung jedoch verkürzt; dieser Trend setzt sich auch für die Geometrien von $[\text{M}(\text{OH})]^+$ fort. Die strukturellen Daten der Hydroxidkationen stimmen gut mit bereits publizierten Ergebnissen aus MP2- und CCSD(T)-Rechnungen überein.^[265,290] Mit der über **TS**_{15/16} verlaufenden Bildung von **16** wird die M–O-Bindung so sehr aufgeweitet, dass $r_{\text{M-O}}$ die Werte des Einfachbindungsmodells überschreitet und eine koordinative Bindung zwischen Metallzentrum und Wassermolekül resultiert.

Die Änderungen in den M–N-Bindungslängen sind invers zu denen der M–O-Bindung: Ausgehend von $r_{\text{M-N}}$ in **14**, welche einer koordinativen Bindung zwischen $[\text{MO}]^+$ und NH_3 entspricht, wird die M–N-Bindung in **15** und **TS**_{14/15} am besten als Einfachbindung beschrieben. In **TS**_{15/16} unterscheiden sich die Übergangsmetallspezies wieder in ihren Bindungsmodi: Hier entsprechen die M–N-Bindungslängen der frühen Übergangsmetalle (M = Sc - V), analog zu $r_{\text{M-O}}$ in **TS**_{14/15}, Werten, die mit dem Doppelbindungsmodell ermittelt wurden, während

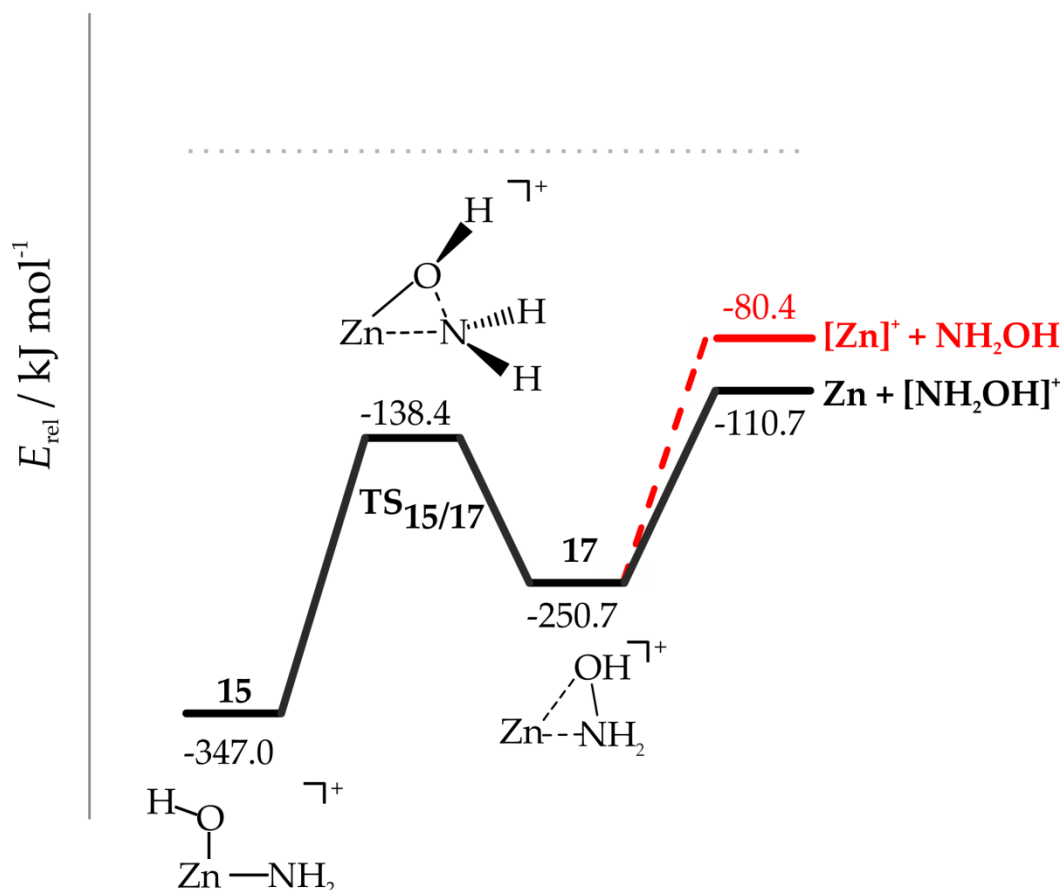


Abbildung 6.4 Vereinfachte Potentialhyperflächen für den durch Zink vermittelten Sauerstofftransferprozess. Die relativen Energien sind in kJ mol^{-1} angegeben.

für die mittleren und späten Vertreter ($M = \text{Mn} - \text{Zn}$) die Anwendung des Einfachbindungsmodells eine genauere Beschreibung liefert.^[316,317] Als Konsequenz der deutlich kürzeren $M\text{-N}$ -Bindungen von Scandium, Titan und Vanadium in **16** sowie in $[\text{M}(\text{NH})]^+$ entsprechen diese eher einer Dreifachbindung, während die der späten Übergangsmetallimide gut mit den Werten des Doppelbindungsmodells übereinstimmen.^[315,316]

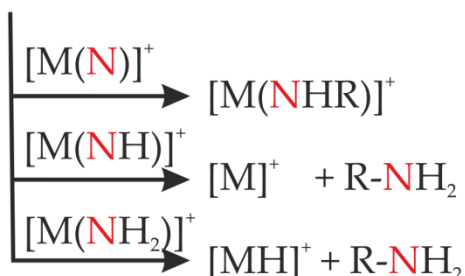
Der Transfer eines Sauerstoffatoms von $[\text{MO}]^+$ auf NH_3 unter Bildung von NH_2OH wird durch Signale für „nacktes“ $[\text{Ni}]^+$ und $[\text{Zn}]^+$, Tabelle 6.1, angezeigt. Der zugrundeliegende Mechanismus ist exemplarisch für $[\text{ZnO}]^+$ in Abbildung 6.4 dargestellt. Ausgehend von Intermediat **15** wird der $[\text{Zn}(\eta^2\text{-NH}_2\text{OH})]^+$ -Komplex **17**

durch reduktive Eliminierung via $\text{TS}_{15/17}$ gebildet. **17** kann nun auf zwei Wegen zu neutralem oder kationischem Hydroxylamin dissoziieren, Gln. (6.8) und (6.9). Für das $[\text{ZnO}]^+/\text{NH}_3$ -Paar sind beide Reaktionsprodukte unter thermischen Bedingungen zugänglich, die Bildung von $\text{Zn}/[\text{NH}_2\text{OH}]^+$ ist jedoch energetisch um ca. 30 kJ mol^{-1} bevorzugt; dies entspricht qualitativ den experimentellen Beobachtungen. Für die frühen und mittleren Übergangsmetalloxidkationen $[\text{MO}]^+$ ($\text{M} = \text{Sc} - \text{Co}$) ist die Bildung der $[\text{M}]^+/\text{NH}_2\text{OH}$ - und $\text{M}/[\text{NH}_2\text{OH}]^+$ -Paare endotherm. Für $[\text{Ni}]^+/\text{NH}_2\text{OH}$ und $[\text{Cu}]^+/\text{NH}_2\text{OH}$ ergeben sich Endothermizitäten von $-14.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $-106.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Bildung von $\text{M}/[\text{NH}_2\text{OH}]^+$ bleibt auf Kupfer (-3.6 kJ mol^{-1}) und Zink ($-110.7 \text{ kJ mol}^{-1}$) beschränkt.

7. C–N-Kupplungsreaktionen

Wie in der Einleitung erwähnt, zählt die direkte Aminierung von C–H-Bindungen zu den großen Herausforderungen der gegenwärtigen Chemie.^[23] Prinzipiell gibt es zwei mögliche Varianten, um C–N-Kupplungsreaktionen zu realisieren: i) Man lässt eine MNH_n -Spezies ($n = 0 - 2$) mit einem Kohlenwasserstoff reagieren, Abbildung 7.1a, oder ii) man nutzt einen M–C-Komplex zur Aktivierung und Funktionalisierung von Ammoniak, Abbildung 7.1b.

a) R–H



b) NH_3

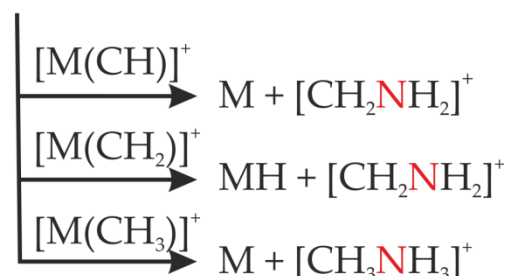


Abbildung 7.1 Schematische Darstellung der Methoden zur C–N-Bindungsknüpfung durch die Reaktion von a) M–N-Komplexen mit Kohlenwasserstoffen oder b) M–C-Spezies mit Ammoniak.

Von den beiden, in Abbildung 7.1 dargestellten Methoden wurden einige in Gasphasenstudien untersucht, und sie sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden: Bei der Umsetzung mit Kohlenwasserstoffen gemäß Abbildung 7.1a kommen drei Spezies, nämlich Nitrene, Imide und Amide in Frage, von denen bisher lediglich die ersten beiden Fälle beschrieben worden sind. Die vielfältige Reaktivität des hochvalenten Eisennitridodikations **19**, welches durch stoßinduzierten, oxidativen N_2 -Verlust des Azidokomplexes **18** generiert wurde, konnte in Experimenten mit Alkinen (**19** → **25**) und 1,3-Butadien (**19** → **24**) gezeigt werden; zusätzlich kann eine intramolekulare Insertion in das Rückgrat des Liganden (**19** → **20**) beobachtet werden, Abbildung 7.2.^[318,319]

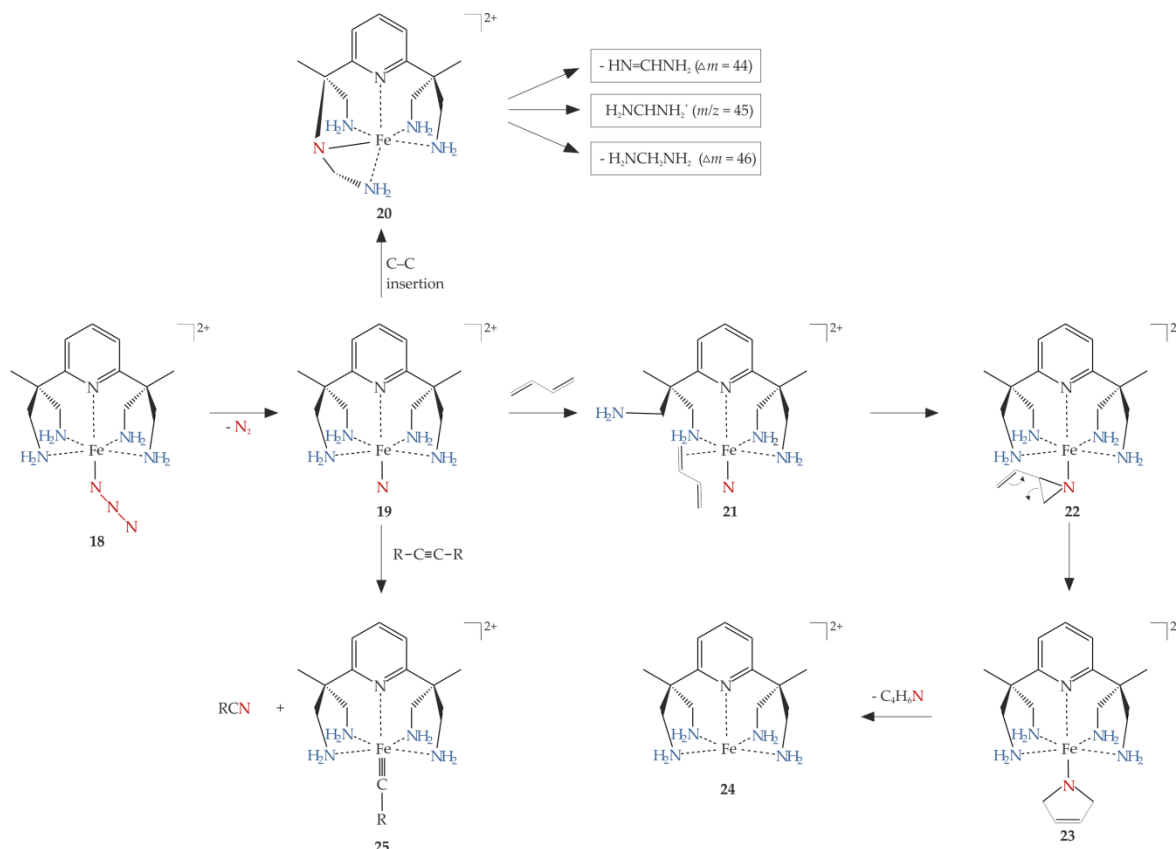
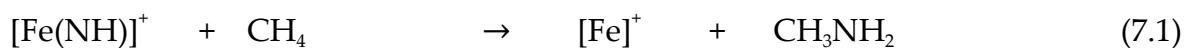


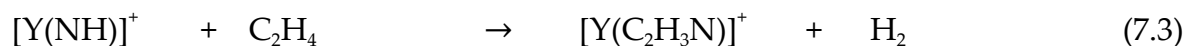
Abbildung 7.2 Inter- und Intramolekulare C-N-Bindungsknüpfung vermittelt durch ein hochvalentes Eisennitridodikation.^[318]

Dass auch Imidkationen in der Lage sind, die NH-Einheit auf Kohlenwasserstoffe zu übertragen, konnte in den Reaktionen von $[\text{Y}(\text{NH})]^+$ und $[\text{Fe}(\text{NH})]^+$ gezeigt werden.^[128,320,321] So vermittelt $[\text{Fe}(\text{NH})]^+$ die Aminierung von Alkanen, wie z. B. Methan, Gl. (7.1), oder von aromatischen C-H-Bindungen, wie beispielsweise die von Benzol, Gl. (7.2).



Die Addition an Ethen wurde sowohl für $[\text{Fe}(\text{NH})]^+$ wie auch für $[\text{Y}(\text{NH})]^+$ untersucht.^[128,320] Interessanterweise führt das $[\text{Fe}(\text{NH})]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ -Paar zu vielfältigen

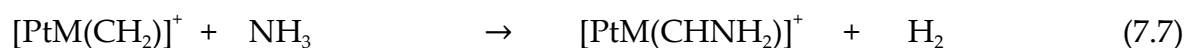
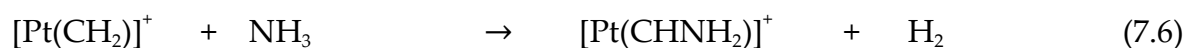
Produkten, wie $\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}$, CH_2NH , CH_4 und H_2 , während $[\text{Y}(\text{NH})]^+$ selektiv unter H_2 -Verlust reagiert, Gl. (7.3).



Neben diesen M-N-Komplexen vermitteln auch einige M-C-Verbindungen eine C-N-Bindungsknüpfung in der Gasphase und können so zur Aufklärung von Reaktionsschritten dienen. Im Zusammenhang mit der großtechnischen Synthese von Blausäure aus Ammoniak und Methan, Gl. (7.4),^[65,66,322,323] konnte exemplarisch gezeigt werden, dass im ersten Schritt nicht Ammoniak sondern Methan, unter Bildung von $[\text{Pt}(\text{CH}_2)]^+$ und H_2 , aktiviert wird.^[62,324,325]



Neben $[\text{Pt}]^+$ gelingt auch mit den gemischten heteronuklearen Cluster-Ionen $[\text{PtM}]^+$ (M = Cu, Ag und Au) die Erzeugung von Carbenkomplexen $[\text{PtM}(\text{CH}_2)]^+$, welche, wie das $[\text{Pt}(\text{CH}_2)]^+/\text{NH}_3$ -System, C-N-Kupplungsreaktionen mit Ammoniak eingehen, Gln. (7.5) - (7.7).^[63,64,325-327]



Homonukleare Cluster-Ionen $[\text{Pt}_n(\text{CH}_2)]^+$ ($n = 2 - 5$) sowie heteronukleare Cluster-Ionen des Typs $[\text{Pt}_m\text{Au}_n(\text{CH}_2)]^+$ ($n + m \leq 4$) bilden keine C-N-Kupplungsprodukte,

sondern führen unter Dehydrierung zu den entsprechenden Carbiden, was in Gl. (7.8) am Beispiel von $[\text{Pt}_n(\text{CH}_2)]^+$ ($n = 2 - 5$) gezeigt ist.^[64,325,327]



In den bimetallischen Cluster-Ionen des $[\text{PtM}]^+/\text{CH}_4/\text{NH}_3$ -Systems ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ und Au) gewährleistet das Platinzentrum die Aktivierung von Methan, während durch das Münzmetall das Verhältnis von C–N-Kupplung und „Rußbildung“ reguliert wird.^[63,327]

In diesem Kapitel werden weitere Beispiele für C–N-Kupplungsreaktionen, ausgehend von M–N- und M–C-Komplexen, besprochen.

7.1 Reaktionen von $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ mit C_2H_4

Ein Maßstab für die Effizienz chemischer Reaktionen ist die Atomökonomie oder Atomeffizienz.^[328] Diese beschreibt den Anteil der Atome, die in einer chemischen Reaktion von den Edukten in die Produkte überführt werden. Im Rahmen von C–N-Knüpfungsreaktionen stellt die Hydroaminierung, d. h. die Addition einer N–H-Bindung an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, einen atomökonomischen Prozess dar, der, von einfachen Edukten ausgehend, nur wenige bzw. gar keine Nebenprodukte liefert.^[22,43,329–332] Die Hydroaminierung in ihrer einfachsten Form, d. h. der Addition von NH_3 an C_2H_4 , findet trotz einer freien Reaktionsenthalpie von circa -17 kJ mol^{-1} unter thermischen Bedingungen nicht statt, da sie durch die elektrostatische Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und der relativ elektronenreichen Doppelbindung kinetisch erschwert ist.^[21] Eine ebenfalls denkbare [2+2]-Cycloaddition ist wegen der großen HOMO/LUMO-Aufspaltung der N–H- und C=C-Bindungen nicht begünstigt; ferner ist die entsprechende Orbitalüberlappung symmetrieverboten, Abbildung 7.3.^[21,329,333] Daher werden für diese Reaktionen Katalysatoren eingesetzt, und in den vergangenen zwei Jahrzehnten wurde in die Entwicklung geeigneter und effizienter Katalysatoren stark investiert.^[42,334–342] Zwei Ansätze bieten sich an, bei denen entweder die Doppelbindung des Olefins oder die N–H-Bindung aktiviert werden.^[331] Beim ersten und älteren Verfahren erfolgt zunächst die Koordination des Alkens an ein elektrophiles Metallzentrum gefolgt von einem nukleophilen Angriff des Amins an das polarisierte Olefin. Der zweite Ansatz ist auf nur wenige Beispiele begrenzt. Hier koordiniert der Kohlenwasserstoff zunächst an das Metallzentrum eines Metallamids, anschließend folgt eine Insertion in die M–N-Bindung und letztlich entsteht ein Aminoalkylintermediat.^[272] Für beide Varianten der inter- und intramolekularen Hydroaminierung gilt, dass sie z. B. durch Alkalimetalle,^[343–345] späte Übergangsmetalle^[346–350] oder auch durch Lanthanoide und Actinoide^[351–354] katalysiert werden

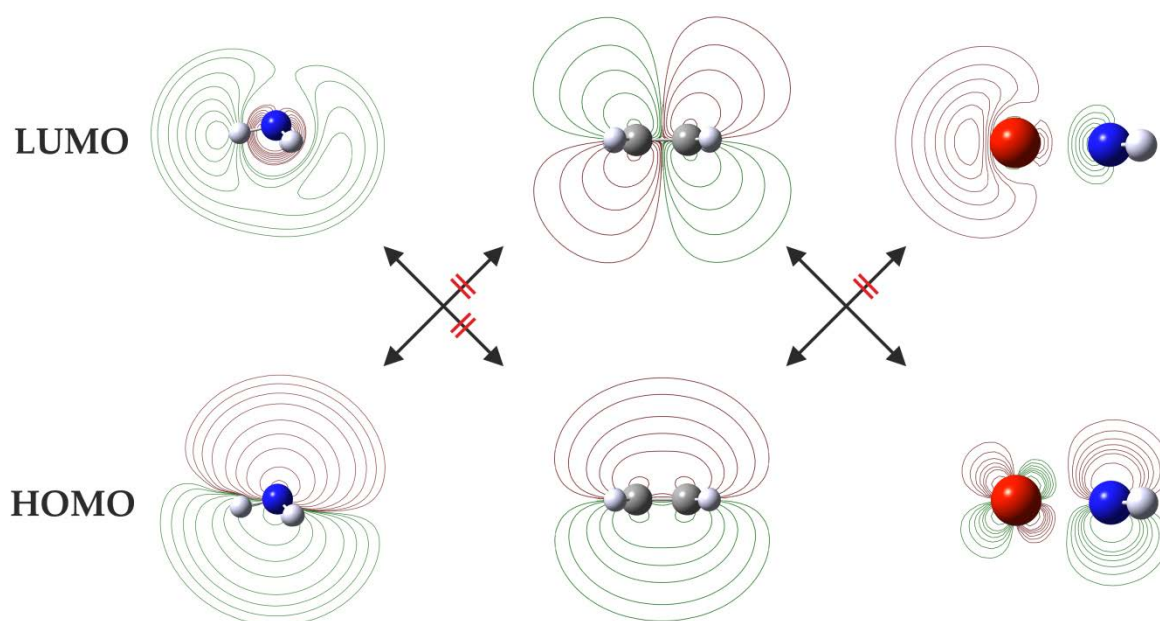


Abbildung 7.3 Konturdarstellungen von HOMO und LUMO für NH_3 , C_2H_4 sowie $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ (erzeugt mit Gaussian09 unter Verwendung von B3LYP/def2-QZVP). C ●, H ●, N ●, Ni ●.

können. Trotz großer Fortschritte stellt die intermolekulare Hydroaminierung nichtaktivierter Olefine unter Verwendung einfacher Amine nach wie vor eine Herausforderung dar.^[355] Über eine metallfreie Variante der Hydroaminierung von Ethylen durch Ammoniak, bei der ein Elektronenstrahl auf mehrschichtige Filme von $\text{C}_2\text{H}_4/\text{NH}_3$ einwirkt, wurde kürzlich berichtet.^[356] Es steht außer Frage, dass für die Entwicklung effizienter Katalysatoren ein grundlegendes Verständnis der elementaren Schritte des Reaktionszyklus sowie der intrinsischen Eigenschaften des katalytisch aktiven Zentrums hilfreich ist.

„Nackte“ Nickelamidkationen $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$, welche in der Gasphase durch Reaktionen von $[\text{NiH}]^+$ und $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ (siehe Kapitel 5.1 und 5.3) mit Ammoniak oder durch stoßinduzierten Zerfall von $[\text{Ni}(\text{Formamid})_3]^+$ zugänglich sind, reagieren mit Ethylen unter Bildung von C–N-Bindungen. Neben der besonderen Rolle ligierter Nickel-Ionen in der Gasphase^[357] erfreuen sich nickelbasierte Verbindungen wachsender Bedeutung in vielen chemischen und enzymatischen Reaktionen.^[358,359] Wie Abbildung 7.4 zeigt, entstehen in der Reaktion zwischen

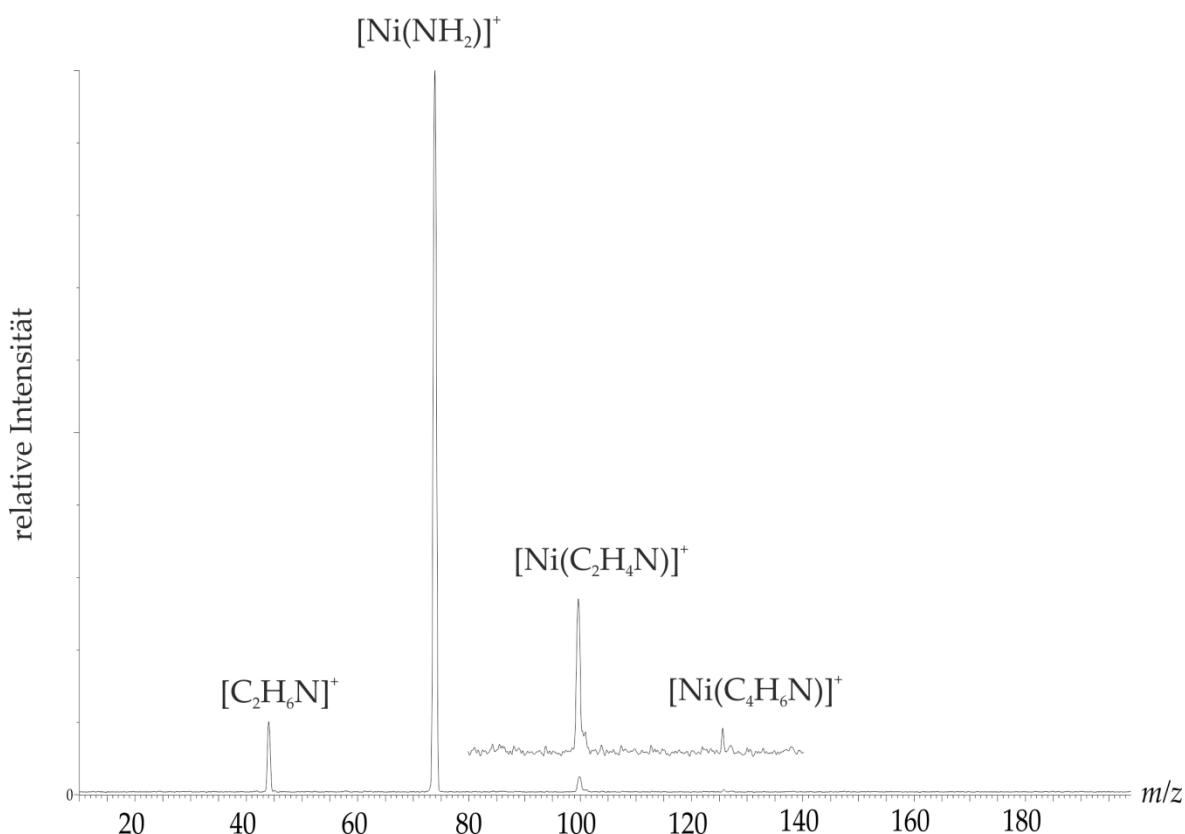
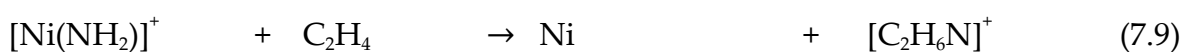


Abbildung 7.4 Ionen/Molekül-Reaktionen von massenselektiertem $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ mit Ethylen bei einem Druck von 0.9×10^{-4} mbar. Die Intensitäten im Bereich von m/z 80 - 140 sind um den Faktor 10 vergrößert.

massenselektiertem $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ und Ethylen zwei Primärprodukte im Verhältnis von 3.1 : 1, Gln. (7.9) und (7.10). Die durch Referenzmessung bestimmte Geschwindigkeitskonstante beträgt $(1.9 \pm 0.95) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$; dies entspricht einer Effizienz von $(18 \pm 9) \%$ relativ zur gaskinetischen Stoßrate ($10.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$). Die Thermalisierung der $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ -Ionen ist am linearen Verlauf ihrer Intensitäten als Funktion des Ethylendrucks erkennbar, Abbildung 7.5.



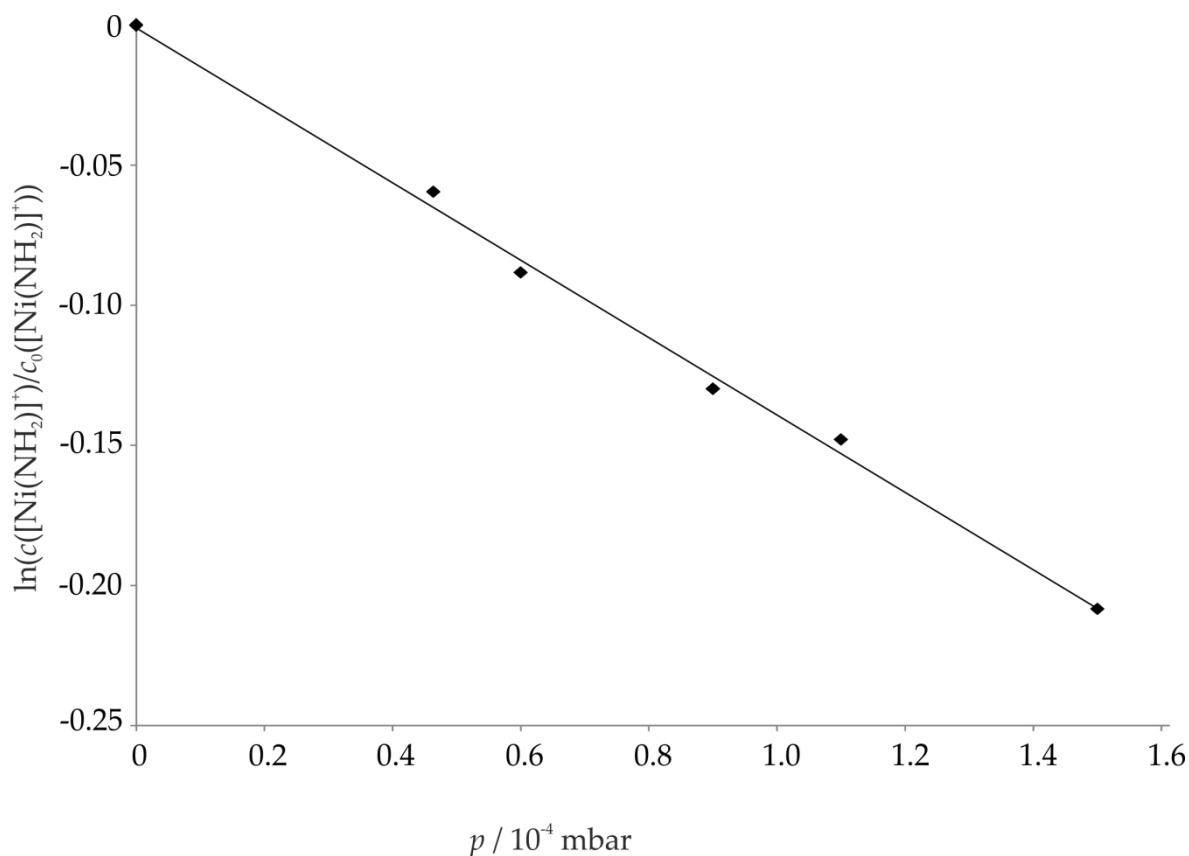
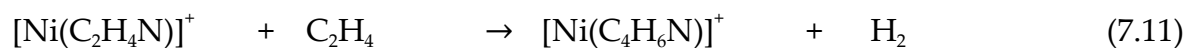


Abbildung 7.5 Abhängigkeit von $\ln(c([\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+)/c_0([\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+))$ vom Ethylenpartialdruck p für die Primärreaktionen nach Gl. (7.9) und (7.10).

Das der Elementarzusammensetzung $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$ entsprechende Signal (m/z 44) ist charakteristisch für die Massenspektren von Aminen, und *N*-protoniertes Ethylidenamin wurde als die stabilste Spezies aller in Frage kommenden Isomere identifiziert.^[360-365] Zusätzlich zu den Kanälen (7.9) und (7.10) konnte die in Gl. (7.11) dargestellte Sekundärreaktion beobachtet werden; wie für einen solchen Prozess zu erwarten ist, gewinnt diese Reaktion mit zunehmendem Ethylenruck an Bedeutung. Ferner zeigt die Abnahme der Signalintensität von $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})]^+$ mit steigendem C_2H_4 -Druck, dass $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})]^+$ das reaktive Intermediat für die Sekundärreaktion darstellt.



Aus einer C–C-Bindungsknüpfung resultierende Reaktionsprodukte zweiter Ordnung wurden auch in der bereits erwähnten Reaktion von Ethylen mit $[Y(NH)]^+$ beobachtet.^[320] Zudem ist bekannt, dass nickel-, palladium- und platinhaltige Organometallkomplexe als Katalysatoren für Telomerisierungsreaktionen von Dienen in Anwesenheit geeigneter Nukleophile, wie z. B. NH_3 , fungieren können.^[366]

Zur Bestätigung der Reaktionskanäle (7.9) bis (7.11) wurden Markierungsexperimente unter Verwendung von *E*- und *Z*-CHDCHD sowie C_2D_4 durchgeführt. Obwohl diese, in der Regel instruktiven Studien keine direkten mechanistischen Aussagen bezüglich Reaktion (7.9) zulassen, geben sie doch Aufschluss über den Ursprung des in den Reaktionen (7.10) und (7.11) gebildeten molekularen Wasserstoffs. Es zeigt sich, dass der in Reaktion (7.10) gebildete Wasserstoff sowohl ein Wasserstoffatom des Ethylens wie auch eines der Amidgruppe enthält. Im Gegensatz dazu stammt das zweite Wasserstoffmolekül, Gl. (7.11), ausschließlich aus dem Olefin. Aus den Ionen/Molekül-Reaktionen von $[Ni(NH_2)]^+$ mit *E*- und *Z*-CHDCHD lässt sich ein intramolekularer kinetischer Isotopeneffekt $k_H/k_D = 1.4$ für Reaktion (7.10) bestimmen; die Stereochemie des Olefins hat keinen Effekt auf den KIE.

Zur näheren mechanistischen Untersuchung der C–N-Kupplungsreaktionen, Gln. (7.9) und (7.10), sowie der C–C-Verknüpfung, Gl. (7.11), wurden Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt. In Abbildung 7.6 sind die Potentialhyperflächen für die Bildung von *N*-protoniertem Ethylidenamin und neutralem Nickel für den Grund- sowie für den ersten angeregten Zustand schematisch dargestellt. Andere denkbare Isomere von $[C_2H_6N]^+$, z. B. das

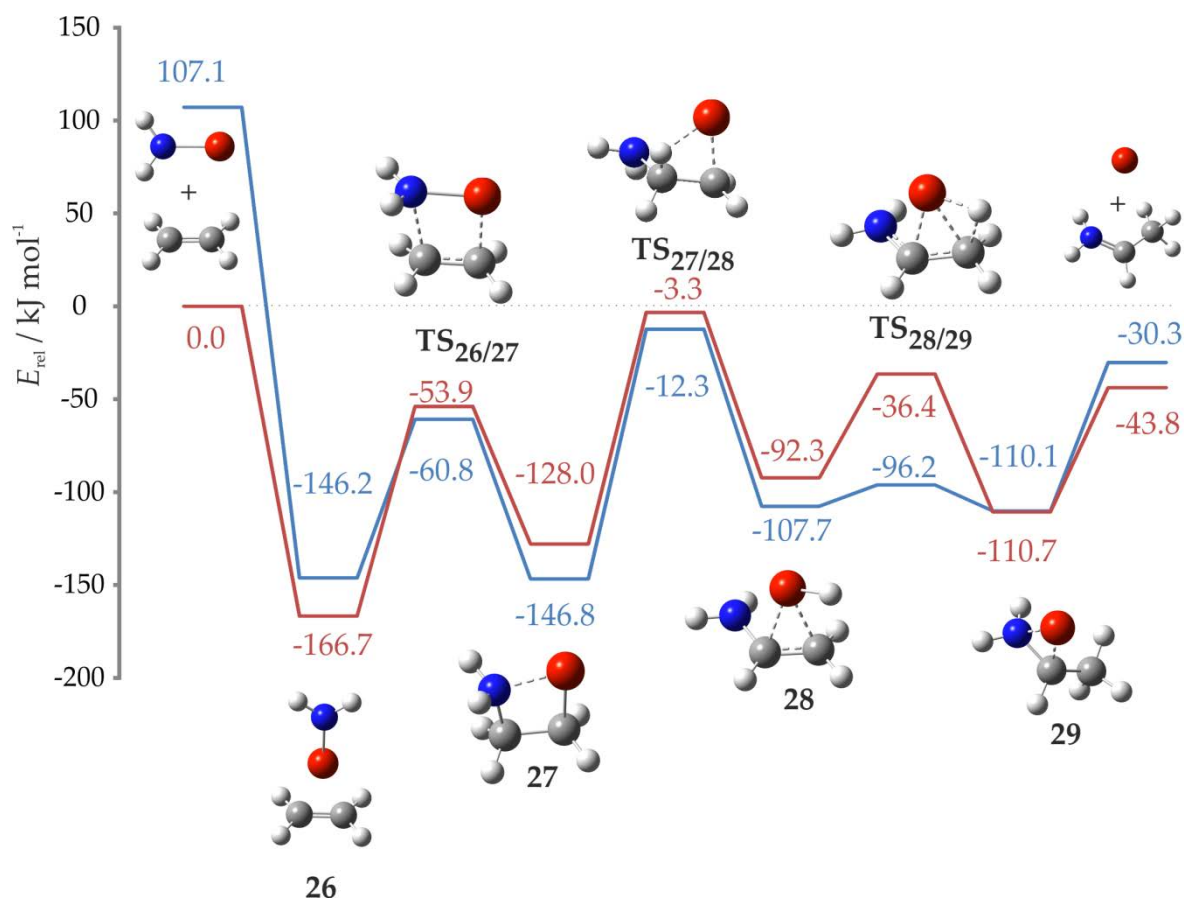


Abbildung 7.6 Potentialhyperflächen für die Bildung von *N*-protoniertem Ethylidenamin und atomarem Nickel, Gl. (7.9), berechnet auf B3LYP/def2-QZVP-Niveau. Der Singulettzustand ist in blau und der Triplettzustand in rot wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ●, N ●, Ni ●.

Ethenammonium-Ion oder das Aziridium-Ion, sind als mögliche Produkt-Ionen nicht berücksichtigt worden, da sie energetisch um 68.9 kJ mol^{-1} und 99.9 kJ mol^{-1} höher liegen.

Im Anschluss an die elektrophile Addition von $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ an Ethylen unter Bildung von **26** werden im nächsten Schritt eine Kohlenstoff-Metall- sowie eine Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung über den cyclischen Übergangszustand $\text{TS}_{26/27}$ gebildet; dabei entsteht Intermediat **27**. In diesem Reaktionsschritt verlängert sich die C–C-Bindung des Ethylens; während Komplex **26** einen Ni^{II} -Komplex mit einer im Vergleich zum freien Ethen ($1.342 \text{ \AA}$) nur geringfügig verlängerten C=C-

Bindung (1.355 Å) darstellt,^[366] entspricht diese in **27** (1.512 Å) einer C–C-Einfachbindung. In $\text{TS}_{26/27}$ wird dieser Übergang durch eine Bindungslänge von 1.398 Å bereits angedeutet. Der Bildung von **27** folgen zwei metallvermittelte Wasserstoffverschiebungen: zunächst entsteht über $\text{TS}_{27/28}$ das Metallhydrid **28**, danach über $\text{TS}_{28/29}$ der Komplex **29**, welcher schließlich zu neutralem Nickel und N-protoniertem Ethylidenamin zerfällt. Eine ladungsinverse Dissoziation von **28** unter Bildung von Ethylidenamin und $[\text{NiH}]^+$ wäre mit $205.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $130.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ endotherm, wenn $[\text{NiH}]^+$ im Singulett- bzw. Triplettzustand erzeugt würde. Dies ist nicht der Fall, im Einklang mit der höheren Protonenaffinität $PA(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}) = (885 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ verglichen mit $PA(\text{Ni}) = (737 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$.^[202]

Alternativ zur Entstehung von neutralem Nickel, Gl. (7.9), kann Komplex **29** auch als Zwischenstufe zur Dehydrierung unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})]^+$, Gl. (7.10), dienen; die dazugehörigen Potentialhyperflächen sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Dazu wird zunächst über $\text{TS}_{29/30}$ durch Insertion des Nickelatoms in die N–H-Bindung der Nickelhydridkomplex **30** durchlaufen; anschließend erfolgt die H_2 -Bildung durch eine σ -Bindungsmetathese. Der hierfür relevante Übergangszustand $\text{TS}_{30/31}$ ist durch eine coplanare Ni–C–H–H-Anordnung (Diederwinkel: 0.0° (Singulett) und 7.7° (Triplett)) charakterisiert. Komplex **31** zerfällt schließlich unter Eliminierung von H_2 , wobei der kationische, viergliedrige Metallacyclus **32** erzeugt wird. Eine direktere Bildung von H_2 , ausgehend vom Hydridkomplex **28** zum Intermediat **31**, ist gemäß den Rechnungen durch eine kinetische Barriere von 52.2 kJ mol^{-1} , relativ zum Eintrittskanal, gehemmt.

Während die Rechnungen mit den Markierungsexperimenten konform sind, können sie das Produktverhältnis der Reaktionen (7.9) und (7.10) nicht erklären, denn gemäß der Potentialhyperflächen in den Abbildungen 7.6 und 7.7 sollte die Bildung von $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$ viel stärker ausgeprägt sein als das beobachtete

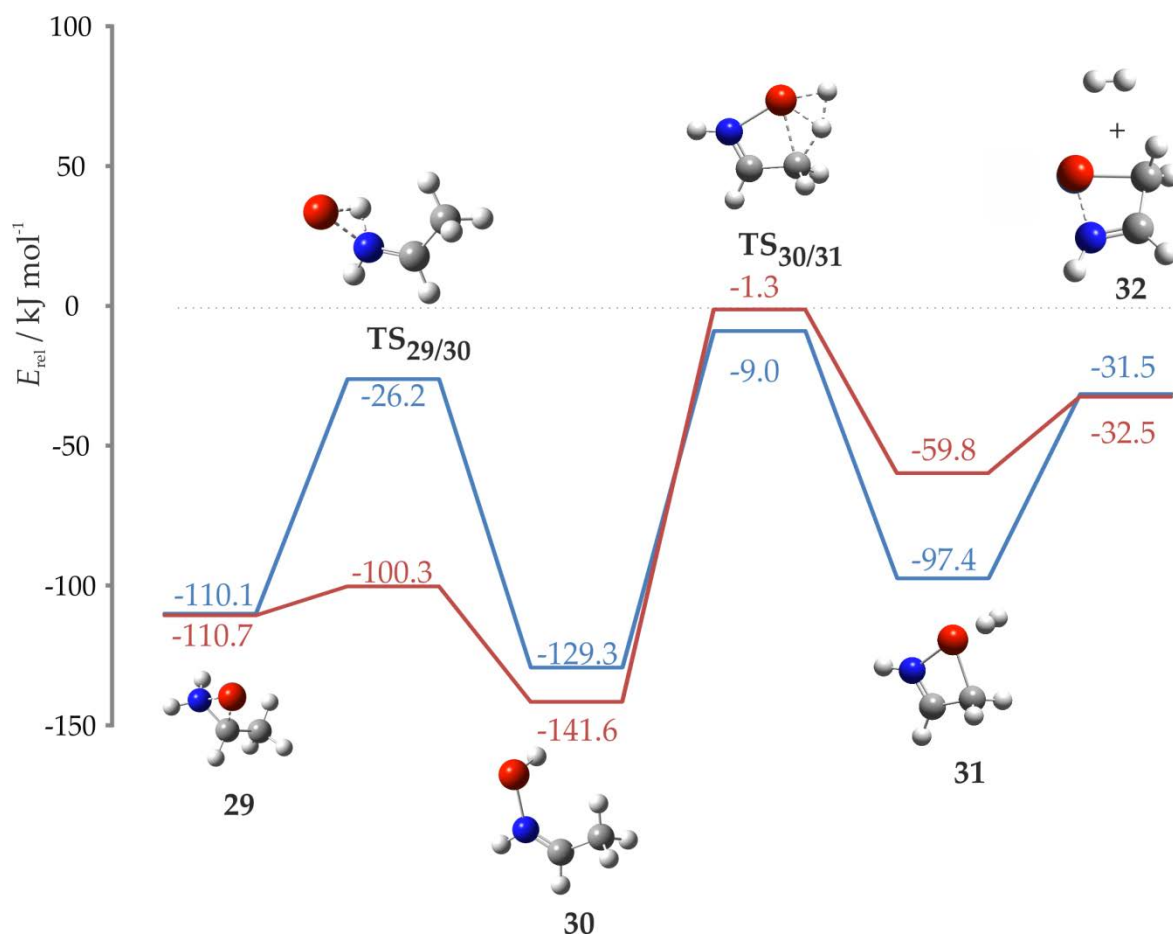


Abbildung 7.7 Potentialhyperflächen für die Dehydrierung unter Bildung von $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})]^+/\text{H}_2$, Gl. (7.10), berechnet auf B3LYP/def2-QZVP-Niveau. Der Singulettzustand ist in blau und der Triplettzustand in rot wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ●, N ●, Ni ●.

Produktverhältnis von 3.1 : 1. Diese Diskrepanz weist auf eine quantitativ fehlerhafte Beschreibung der Übergangszustände $\text{TS}_{29/30}$ und $\text{TS}_{30/31}$ durch das verwendete Funktional hin. Obwohl sich das B3LYP-Funktional als wertvoll für die kosteneffiziente Berechnung von vielen molekularen Systemen erwiesen hat, werden die mit B3LYP ermittelten Bindungsenergien häufig deutlich überschätzt, oder es treten Probleme bei der korrekten Beschreibung der Zustände von atomaren Übergangsmetallionen auf.^[367,368] So resultiert für die Singulett-Triplett-Aufspaltung von atomarem Nickel mit B3LYP ein geringerer Wert (13.5 kJ mol^{-1}) im Vergleich mit den experimentellen Daten (40.8 kJ mol^{-1}),^[369] und auch die berechneten Bindungsenergien $BDE(\text{Ni}^+ - \text{NH}_2) = 270 \text{ kJ mol}^{-1}$ und

Tabelle 7.1 Ausgewählte Bindungslängen (r , in Å) der in den Abbildungen 7.6 und 7.7 gezeigten Spezies. Die experimentelle C–C-Bindungslänge von C_2H_4 ist der Literatur entnommen.^[370]

2S+1	r (Ni–N)		r (Ni–C1)		r (C2–N)		r (C1–C2)		r (Ni–H)	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
$[Ni(NH_2)]^+$	1.721	1.825								
C_2H_4							1.324 ^[a]			
26	1.825	1.792	2.174	2.205	2.174	2.205	1.355	1.354		
TS_{26/27}	1.801	1.848	1.990	2.046	2.215	2.154	1.398	1.411		
27	1.868	2.020	1.880	1.976	1.522	1.528	1.512	1.525		
TS_{27/28}	2.654	3.400	1.898	1.964	1.443	1.346	1.487	1.492	1.783 ^[b]	1.672 ^[b]
28	2.129	2.116	2.011	2.474	1.386	1.420	1.391	1.345	1.437 ^[b]	1.491 ^[b]
TS_{28/29}	2.178	2.052	1.992	2.295	1.379	1.417	1.421	1.391	1.471 ^[b]	1.567 ^[b]
29	1.876	2.357	2.907	2.915	1.407	1.395	1.496	1.502		
$[C_2H_6N]^+$					1.283	1.383	1.463	1.509		
TS_{29/30}	1.829	1.952	3.366	3.357	1.322	1.283	1.468	1.48	1.648 ^[c]	1.552 ^[c]
30	1.828	1.958	3.315	3.342	1.282	1.282	1.473	1.474	1.418 ^[c]	1.503 ^[c]
TS_{30/31}	1.935	1.949	2.056	2.664	1.272	1.285	1.502	1.456	1.487 ^[c]	1.615 ^[c]
31	1.881	2.013	1.935	1.994	1.275	1.279	1.483	1.487		
32	1.849	1.994	1.916	2.007	1.273	1.279	1.487	1.488		

[a] exp.: 1.337 Å; [b] Ni–H-Bindung des in **TS_{27/28}** abgespaltenen Wasserstoffatoms; [c] Ni–H-Bindung des in **TS_{29/30}** abgespaltenen Wasserstoffatoms.

$BDE(Ni^+-C_2H_4) = 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ weichen um 37 bzw. 18 kJ mol^{-1} von den experimentellen Werten ab.^[132,371] Dagegen stimmen die Protonenaffinitäten gut für Nickel (736 kJ mol^{-1} bzw. $737 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) und mäßig für C_2H_5N (910 kJ mol^{-1} bzw. $885 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) überein.^[202]

Ausgewählte Bindungslängen aller Intermediate und Übergangszustände sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst; die Geometrien des *N*-protonierten Ethylidenamins sowie die von Ethylen stimmen mit bereits publizierten berechneten bzw. experimentellen Daten gut überein.^[364,370,372] Ob die verschiedenen Spinzustände (Singulett und Triplett) in den Reaktionen von $[Ni(NH_2)]^+$ mit C_2H_4 von Bedeutung sind, wird weiter unten diskutiert werden.

In einer Sekundärreaktion kann der Metallacyclus $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})]^+$ (**32**) mit einem weiteren Ethylenmolekül unter Dehydrierung und C–C-Bindungsknüpfung reagieren. Wie in Abbildung 7.8 gezeigt, bildet **32** mit C_2H_4 zunächst den Begegnungskomplex **33**. Die strukturellen Änderungen im Hinblick auf die Ni–N- und C–C-Bindung des Ethylens bei der Bildung von **33** entsprechen denen der für die Bildung von **26** beschriebenen, d. h. für den Singulettzustand wird eine Aufweitung und für den Triplettzustand eine Verkürzung der Ni–N-Bindung beobachtet, während der C–C-Abstand in beiden Zuständen nahezu unverändert bleibt. Durch Einschub des Ethylens in die Ni–C-Bindung ($\text{TS}_{33/34}$) kommt es dann zu einer C–C-Bindungsknüpfung unter Bildung des ringerweiterten Metallacyclus **34**; hier entsprechen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstände denen einer gewöhnlichen C–C-Einfachbindung. Aus dem so gebildeten Komplex entsteht in einer Sequenz zweier Wasserstoffverschiebungen (wobei diese selektiv den Positionen C2 und C3 entstammen) über $\text{TS}_{34/35}$ und $\text{TS}_{35/36}$ der H_2 -Komplex **36**, der seinerseits das schwachgebundene Wasserstoffmolekül leicht verliert. Die Thermochemie eines ebenfalls denkbaren, von der C1-Position ausgehenden Wasserstofftransfers wurde sowohl für den Singulettzustand (43.5 kJ mol^{-1}) als auch für den Triplettzustand (12.2 kJ mol^{-1}) berechnet (die Nummerierung des Kohlenstoffgerüsts ist in Fußnote [a] der Tabelle 7.2 beschrieben). Ein Vergleich der Geometrien der Komplexe **34** und **36** zeigt, dass die C1–C2-, C2–C3- und C3–C4-Bindungen in **36** aufgrund der Resonanzstabilisierung der konjugierten Doppelbindungen verkürzt sind. Die abschließende Eliminierung von H_2 aus **36** führt zu keiner wesentlichen Reorganisation der verbleibenden $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})]^+$ -Struktur; die strukturellen Daten beider Verbindungen sind nahezu gleich.

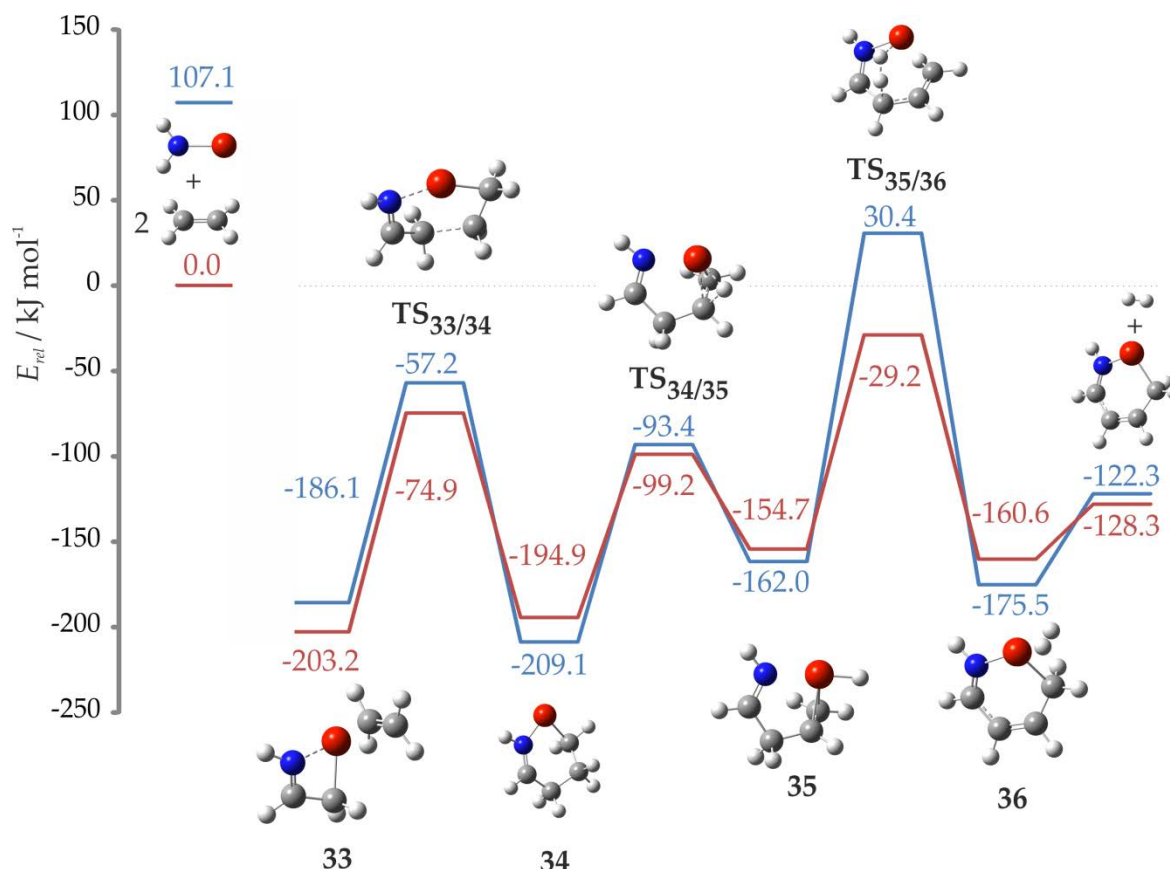


Abbildung 7.8 Potentialhyperflächen für die Sekundärreaktion des $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ -Systems, Gl. (7.11), berechnet auf B3LYP/def2-QZVP-Niveau. Der Singulettzustand ist in blau und der Triplettzustand in rot wiedergegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ●, N ●, Ni ●.

Neben der Insertion von Ethylen in die Ni–C-Bindung ist auch eine Insertion in die Ni–N-Bindung in Betracht gezogen worden. Obwohl ein cyclisches Reaktionsprodukt $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CHNCHCH}_2)]^+$ und H_2 thermochemisch zugänglich sein sollten, dürfte dies unterbleiben, da eine solche Reaktion mit einer Barriere von mehr als 100 kJ mol^{-1} (relativ zum Eintrittskanal) verbunden ist und deshalb unter thermischen Bedingungen nicht möglich sein sollte. Für die in Abbildung 7.8 angegebenen Verbindungen sind ausgewählte Bindungslängen in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.2 Ausgewählte Bindungslängen (r , in Å) der in Abbildung 7.8 gezeigten Spezies.^[a]

2S+1	r (Ni–N)		r (Ni–C1)		r (C1–C2)		r (C2–C3)		r (C3–C4)		r (C4–N)	
	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
33	1.911	1.906	2.085	2.122	1.365	1.360	-	-	1.460	1.387	1.289	1.323
TS_{33/34}	1.955	1.943	1.862	1.979	1.469	1.410	1.824	2.234	1.504	1.441	1.276	1.292
34	1.837	1.964	1.862	1.954	1.504	1.519	1.532	1.536	1.486	1.490	1.278	1.280
TS_{34/35}	2.005	1.972	1.940	2.104	1.427	1.412	1.526	1.519	1.506	1.498	1.276	1.274
35	1.980	2.020	2.029	2.403	1.389	1.346	1.520	1.507	1.489	1.493	1.275	1.276
TS_{35/36}	1.864	1.998	2.217	2.179	1.375	1.381	1.447	1.437	1.459	1.456	1.281	1.287
36	1.860	1.947	1.921	2.100	1.457	1.381	1.352	1.436	1.432	1.409	1.294	1.311
[Ni(C₄H₆N)]⁺	1.815	1.926	1.859	2.043	1.465	1.396	1.346	1.424	1.435	1.416	1.292	1.309

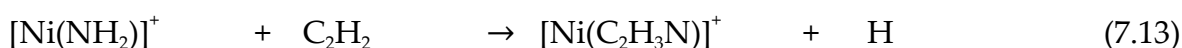
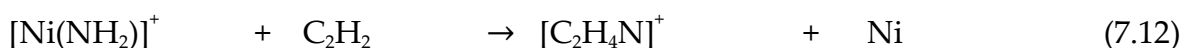
[a] Die Nummerierung der Atome basiert auf **TS_{33/34}**, d. h. Ni ist direkt an C1 gebunden; die folgenden Kohlenstoffatome sind in aufsteigender Reihenfolge nummeriert und enden mit dem an Stickstoff gebundenen C4-Atom.

Zur Rolle der verschiedenen Spinzustände ist anzumerken, dass diese zwar bei vielen Gasphasenreaktionen kationischer Nickelkomplexe eine Rolle spielen (Zweizustandsreaktivität^[146-149]),^[357] gemäß den Rechnungen für die hier beschriebenen Systeme aber ohne Bedeutung sind. Wie Abbildung 7.6 zeigt, ist die Beteiligung des angeregten Singulettzustands nicht erforderlich, um das Hauptproduktpaar $^3\text{Ni}/[\text{CH}_3\text{CH}=\text{NH}_2]^+$ zu bilden; die Reaktion verläuft problemlos auf der Grundzustandsfläche des Triplets. Auch für den Fall der Dehydrierung (Abbildung 7.7) ist ein solches Szenario nicht essentiell, da alle Intermediate, Übergangszustände und Produktpaare in beiden Zuständen unterhalb des Eintrittskanals liegen. Ferner ist für die Sekundärreaktion, Abbildung 7.8, ein Spinwechsel nicht nur nicht nötig, sondern würde im Gegenteil die Bildung des energetisch ungünstigen Singulett-Übergangszustands **TS_{35/36}** der H₂-Bildung bedingen.

7.2 Reaktionen von $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ mit C_2H_2

Neben der Hydroaminierung nichtaktivierter Olefine stellt die Addition von Ammoniak an Alkine ein weiteres, ins Zentrum der Forschung gerücktes Gebiet der Synthesechemie dar.^[21,22,330,373-375] Wie schon für die Olefine angedeutet, spielen auch hier elektrostatische Wechselwirkungen eine Rolle, wobei sterische Gründe und die schwächere π -Bindung dazu führen, dass Alkine leichter Hydroaminierungsreaktionen eingehen.^[375] Die Reaktionen führen für Alkine jedoch zu reaktiven Spezies, Enaminen und Iminen, und nicht, wie bei Olefinen, zu stabilen Aminen. Die so gebildeten Verbindungen können die Grundlage für weitere Funktionalisierungen bilden und erhöhen so die Attraktivität dieses Prozesses für industrielle Anwendungen. Die Umsetzung von Ammoniak mit Alkinen ist allerdings auf einige wenige Beispiele beschränkt;^[350,376] für die direkte Hydroaminierung von Acetylen mit Ammoniak scheinen überhaupt keine Beispiele zu existieren.

Aufgrund der in Kapitel 7.1 beschriebenen C–N-Bindungsknüpfungsprozesse für das System $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ ergibt sich die Frage, ob ähnliche Prozesse auch für Acetylen zu beobachten sind. Abbildung 7.9 zeigt die Ionen/Molekül-Reaktionen von massenselektiertem $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ mit Acetylen, Gln. (7.12) – (7.14). Dabei entsprechen die Reaktionen (7.12) und (7.13) Primärkanälen, während die in Gl. (7.14) dargestellte Sekundärreaktion zusätzlich beobachtet wird; dieser Prozess gewinnt mit zunehmendem Acetylendruck an Bedeutung. Die Abnahme der Signalintensität von $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})]^+$ mit steigendem C_2H_2 -Druck zeigt, dass $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})]^+$ das reaktive Intermediat für die Sekundärreaktion darstellt.



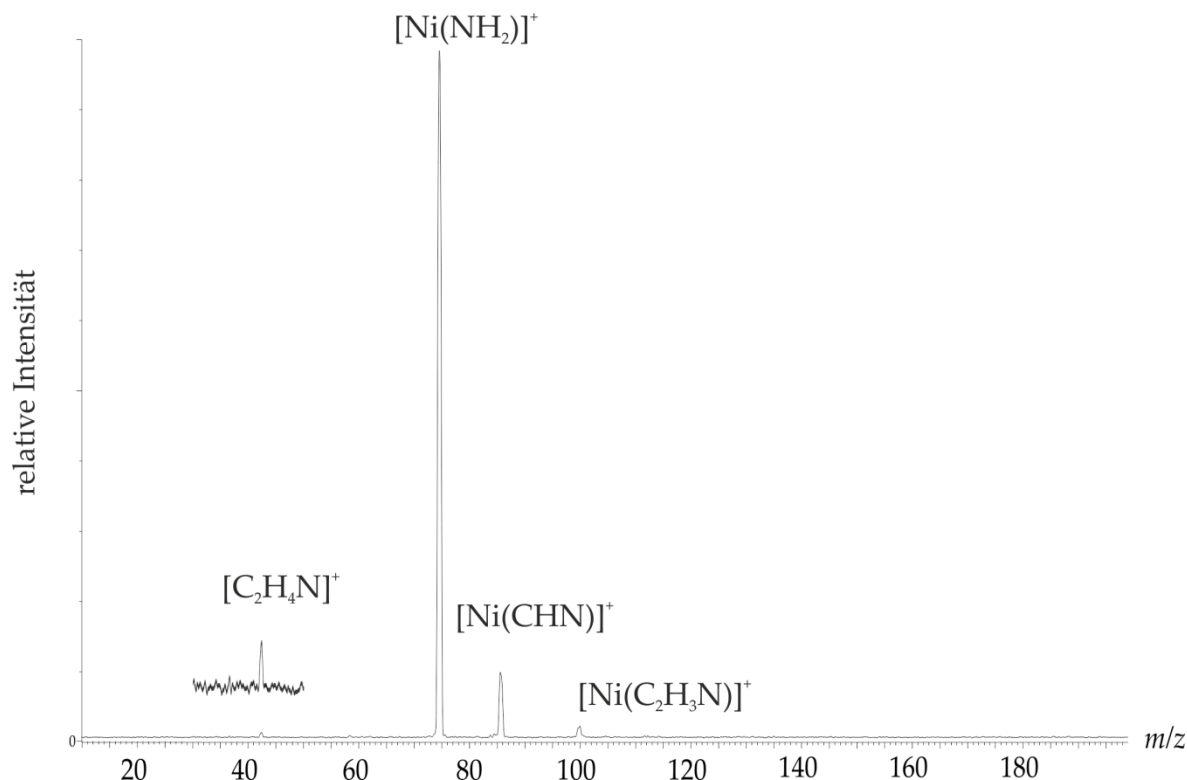
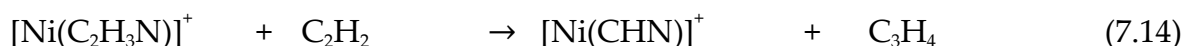


Abbildung 7.9 Ionen/Molekül-Reaktionen von massenselektiertem $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ mit Acetylen bei einem Druck von 1.9×10^{-4} mbar. Die Intensitäten im Bereich von m/z 30 - 50 sind um den Faktor 10 vergrößert.



Im Gegensatz zum $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ -Paar entspricht der Hauptkanal hier nicht dem organischen C–N-Kupplungsprodukt, sondern einer sehr effizienten Sekundärreaktion, Gl (7.14). Für die beiden Primärreaktionen, Gln. (7.12) und (7.13), ergibt sich ein Produktverhältnis von 1 : 3.8, d. h. die Bildung des Metallkomplexes $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})]^+$ und einem H-Radikal ist gegenüber dem Produktpaar $\text{Ni}/[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}]^+$ bevorzugt.

Aus der durch Referenzmessung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten $k = (1.3 \pm 0.65) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$ resultiert eine Effizienz von $(13 \pm 7) \%$ relativ zur gaskinetischen Stoßrate ($9.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$);^[377] k entspricht somit nahezu

den Daten des $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ -Paars. Die beiden ionischen Primärprodukte $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}]^{+ [378]}$ und $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})]^{+ [379,380]}$ wurden früher bereits in experimentellen Arbeiten beobachtet: Für $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}]^+$ wurde *N*-protoniertes Acetonitril als das stabilste aller in Frage kommenden Isomere identifiziert,^[381-384] und für $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})]^+$ entspricht $[\text{Ni}\cdots\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3]^+$ gemäß quantenchemischen Rechnungen der stabilsten Modifikation.^[379] Zur Bestätigung der Reaktionskanäle (7.12) - (7.14) wurden Markierungsexperimente unter Verwendung von C_2D_2 durchgeführt, welche zusätzliche Informationen über die Reaktionskanäle (7.13) und (7.14) lieferten. So konnte gezeigt werden, dass das in Gl. (7.13) abgespaltene Wasserstoffatom durch selektive Spaltung einer N–H-Bindung erzeugt wird. Ferner konnte die Identität des kationischen Sekundärprodukts aus Gl. (7.14) aufgeklärt werden: Unter der Maßgabe, dass mit dem VG *Bio-Q* die hochauflösende Massenspektrometrie nicht möglich ist, ergeben sich für m/z 85 zwei mögliche Produkt-Ionen, wenn man berücksichtigt, dass nur Kohlenstoff-, Nickel-, Stickstoff- und Wasserstoffatome beteiligt sind: $[\text{Ni}(\text{CHN})]^+$ sowie $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3)]^+$. Die Tatsache, dass bei Verwendung von C_2D_2 das m/z -Verhältnis des entsprechenden Signals konstant bleibt, lässt den Schluss zu, dass es sich um $[\text{Ni}(\text{CHN})]^+$ handelt und das verbleibende Wasserstoffatom selektiv aus dem Reaktanten $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ stammt.

Aufgrund der für $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ besprochenen Probleme bei der genaueren Wiedergabe von Reaktionsenthalpien und Barrierehöhen durch DFT-Rechnungen wird in diesem Teil auf eine quantenchemische Studie verzichtet.

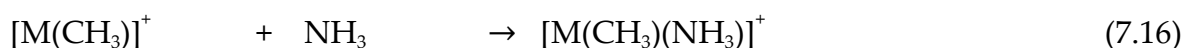
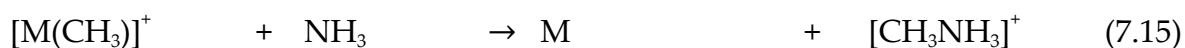
7.3 Reaktionen von $[M(CH_3)]^+$ ($M = Zn, Cd, Hg$) mit NH_3

C-N-Bindungen können sowohl durch Reaktionen von M-N-Spezies mit Kohlenwasserstoffen, wie auch durch die Reaktionen von M-C-Komplexen mit Ammoniak gebildet werden. Die in Gasphasenexperimenten für den letzteren Fall gewonnenen Erkenntnisse beruhen hauptsächlich auf den Reaktionen von Platinkomplexen, welche bereits detailliert beschrieben worden sind. Während einige 4d- und 5d-Elemente der Gruppen 9, 10 und 11 effiziente C-N-Kupplungen ermöglichen, wurden solche Prozesse für „nackte“ oder ligierte Metallionen der ersten Übergangsreihe in der Reaktion mit NH_3 bislang nicht beobachtet. Die Elemente der Zinktriade Zink, Cadmium und Quecksilber, nehmen aufgrund ihrer Eigenschaften eine besondere Stellung im Periodensystem der Elemente ein. So entspricht ihre geschlossenschalige Konfiguration der von Erdalkalimetallen; diese verhindert auch, dass das Metall eine höhere Oxidationsstufe als II in der kondensierten Phase einnimmt.^[385] Im Gegensatz zu den Erdalkalimetallen resultiert aus den höheren Normalpotentialen sowie den höheren Ionisierungsenergien ein deutlich edlerer Charakter für die Metalle der Zinktriade.^[155] Diese einzigartigen Eigenschaften, welche aus der Tatsache resultieren, dass keine freien d-Orbitale verfügbar sind, eröffnen Möglichkeiten für Reaktionen, die sowohl der „klassischen“ Hauptgruppenchemie wie auch der der Übergangsmetallchemie zugeordnet werden können.^[386] Aber auch innerhalb der Zinktriade unterscheiden sich die Eigenschaften der entsprechenden Spezies: während Zink- und Cadmiumverbindungen vergleichsweise ähnliche Eigenschaften aufweisen, ist der Unterschied zu Quecksilberverbindungen oft erheblich; dies zeigt sich übrigens auch in den Eigenschaften der Elemente. So ist Quecksilber das einzige flüssige Metall des Periodensystems, es verfügt über ein positives Redoxpotential, weist die höchste Ionisierungsenergie aller Übergangsmetalle und eine deutlich höhere zweite Ionisierungsenergie verglichen mit Zink und Cadmium auf. Diese „anormalen“ Eigenschaften des Quecksilbers

werden auf relativistische Effekte, d. h. die Kontraktion des 6s-Orbitals und die Ausdehnung der 5d-Orbitale, zurückgeführt.^[167,387-391]

Die spezielle Bindungssituation von ligierten Ionen der Zinktriade zeigt sich beispielhaft in folgendem Vergleich: während für $[\text{Zn}(\text{CH}_3)]^+$ eine relativ starke Bindungsdissoziationsenergie $BDE(\text{Zn}^+-\text{CH}_3) = 280 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ resultiert,^[392] ist $BDE(\text{Zn}^+-\text{OH}) = 127 \text{ kJ mol}^{-1}$ ungewöhnlich schwach.^[263] Gründe hierfür sind, dass *i)* Zink-Kationen, wie bereits erwähnt, keine leeren d-Orbitale aufweisen, die für die Ausbildung von Mehrfachbindungen erforderlich sind, und dass *ii)* die Metall-Sauerstoff-Bindung durch Wechselwirkung der geschlossenen d-Schale mit den freien Elektronen des Sauerstoffs zusätzlich geschwächt wird.^[160] Wenn man davon ausgeht, dass sich der Trend $BDE(\text{M}^+-\text{OH}) > BDE(\text{M}^+-\text{NH}_2)$, der sich über die gesamte erste Übergangsreihe erstreckt,^[130-132,162,260,263] für Kupfer und Zink (aufgrund der ausgeprägteren Repulsion zwischen den freien Elektronen und den d-Orbitalen des Metalls) umkehrt, so sollte $BDE(\text{Zn}^+-\text{NH}_2)$ geringer ausfallen als $BDE(\text{Zn}^+-\text{CH}_3)$. In diesem Fall dürfte die N–H-Bindungsaktivierung von Ammoniak durch $[\text{Zn}(\text{CH}_3)]^+$ unter Bildung von $[\text{Zn}(\text{NH}_2)]^+$ und CH_4 endotherm sein und sollte unter thermischen Bedingungen deshalb nicht stattfinden. Dies könnte allerdings dazu führen, dass das $[\text{Zn}(\text{CH}_3)]^+/\text{NH}_3$ -System auf andere Reaktionspfade ausweicht, und somit beispielsweise C–N-Kupplungsprozesse ermöglicht werden. Ein ähnliches Verhalten ist auch für die anderen Vertreter der Zinktriade $[\text{Cd}(\text{CH}_3)]^+$ und $[\text{Hg}(\text{CH}_3)]^+$ zu erwarten.

Wie in Abbildung 7.10 gezeigt, führt die Reaktion von massenselektierten $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ -Ionen ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) mit Ammoniak zu zwei Produkten, Gln. (7.15) und (7.16).



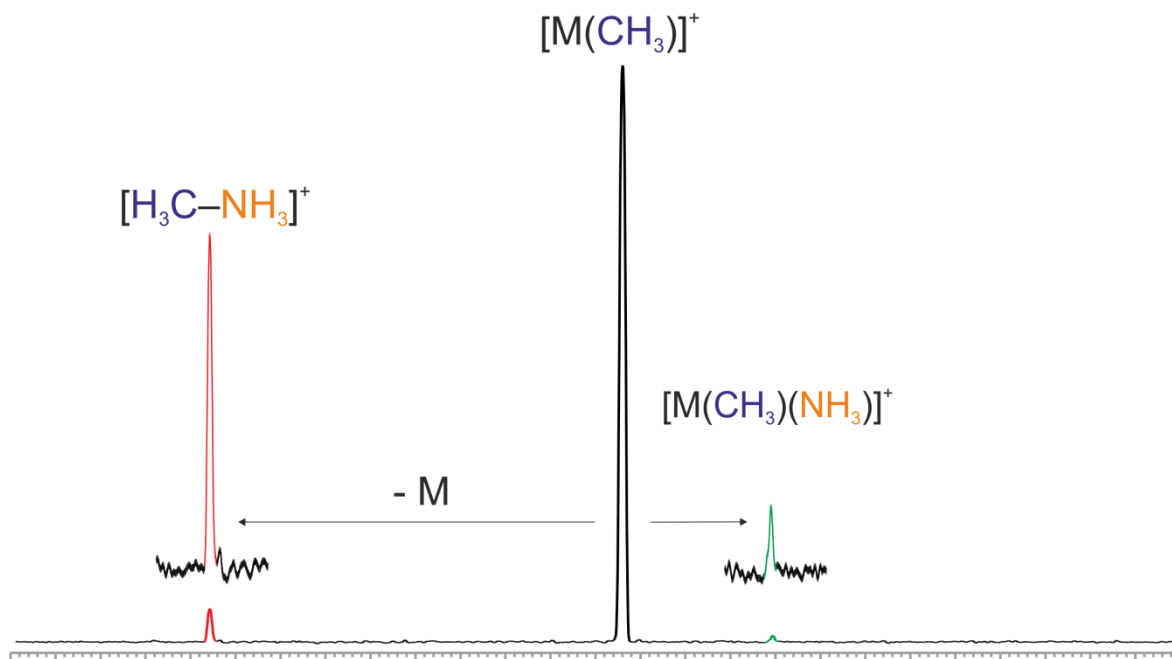


Abbildung 7.10 Schematische Darstellung der Ionen/Molekül-Reaktionen von massenselektierten $[M(CH_3)]^+$ -Ionen ($M = Zn, Cd, Hg$) mit Ammoniak unter thermischen Bedingungen und bei einem Ammoniakdruck im Bereich von 10^{-4} mbar. Die Intensitäten der beiden Produkt-Ionen sind um den Faktor 10 vergrößert.

Eine N–H-Bindungsaktivierung nach Gl. (7.17) kann nicht beobachtet werden, und auch der umgekehrte Prozess, d. h. eine C–H-Bindungsaktivierung von Methan durch $[M(NH_2)]^+$ ($M = Zn, Cd, Hg$), Gl. (7.18), unterbleibt. Demnach ist das Ausbleiben der Amidbildung nach Gl. (7.17) nicht nur das Ergebnis einer ungünstigen Thermochemie, sondern wird zusätzlich durch eine kinetische Barriere verhindert.



Markierungsexperimente unter Verwendung von $[M(CH_3)]^+/ND_3$, $[M(CD_3)]^+/NH_3$ und $[M(CH_3)]^+/ND_3$ bestätigen die beiden Kanäle für $M = Zn, Cd, Hg$. In diesen Experimenten wurden für beide Reaktionskanäle, d. h. C–N-Bindungsknüpfung

Tabelle 7.3 Produktverhältnisse (PV, in %), Geschwindigkeitskonstanten (k , in $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$), berechnete Geschwindigkeitskonstanten (k_{ber} , in $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und Effizienzen (ϕ , in %) für die Ionen/Molekül-Reaktionen von $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) mit Ammoniak.

	PV		k	k_{ber}	ϕ
	$\text{M} + [\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$	$[\text{M}(\text{CH}_3)(\text{NH}_3)]^+$			
$[\text{Zn}(\text{CH}_3)]^+ + \text{NH}_3$	89	11	0.9 ± 0.5	18.2	5.0 ± 2.5
$[\text{Cd}(\text{CH}_3)]^+ + \text{NH}_3$	95	5	0.4 ± 0.2	17.6	2.3 ± 1.2
$[\text{Hg}(\text{CH}_3)]^+ + \text{NH}_3$	99	1	3.5 ± 1.8	17.2	20.4 ± 10.2

und Adduktbildung, in den Spektren der isotopologen Paare weitere, sehr intensitätsschwache Signale beobachtet. Diese können durch einen ineffizienten H/D-Austausch mit Hintergrundwasser erklärt werden. Ein (vermutlich geringer) sekundärer kinetischer Isotopeneffekt für $[\text{M}(\text{CD}_3)]^+$ wurde nicht bestimmt, da die Fehlergrenzen bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten diese Effekte vermutlich deutlich übersteigen. Des Weiteren wäre die Geschwindigkeitskonstante für $[\text{M}(\text{CD}_3)]^+$ durch Reaktionen des isobaren $[\text{M}(\text{OD})]^+$ beeinflusst. Die Produktverhältnisse (PV), Geschwindigkeitskonstanten (k) und Effizienzen (ϕ) sind zusammen mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten (k_{ber}) in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Wie aus Daten in Tabelle 7.3 hervorgeht, variieren die Produktverhältnisse der beiden Reaktionskanäle, d. h. C–N-Bindungsknüpfung und Adduktbildung, nur geringfügig. Die Tendenz zur Bildung eines Adduktkomplexes nimmt von Zink zu Quecksilber ab, wobei dieser Produktkanal mit steigendem Ammoniakdruck aufgrund von *collisional cooling* an Bedeutung gewinnt. In Abbildung 7.11 ist die Abhängigkeit von $\ln(c([\text{M}(\text{CH}_3)]^+)/c_0([\text{M}(\text{CH}_3)]^+))$ vom Ammoniakpartialdruck dargestellt; der lineare Verlauf der Funktion weist auf eine adäquate Thermalisierung hin. Die Geschwindigkeitskonstanten, welche durch Referenzmessung erhalten wurden, wie auch die Effizienzen (relativ zur gas-

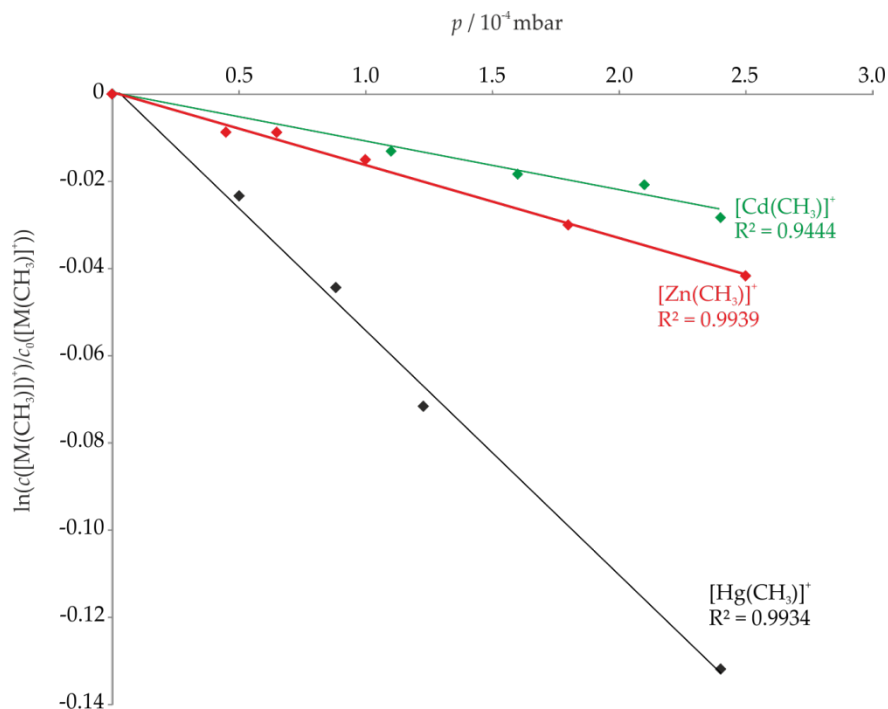


Abbildung 7.11 Abhängigkeit von $\ln(c([\text{M}(\text{CH}_3)]^+)/c_0([\text{M}(\text{CH}_3)]^+))$ vom Ammoniakpartialdruck für die Ionen/Molekül-Reaktionen von $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) mit Ammoniak.

kinetischen Stoßrate k_{ber}) fallen von Zink zu Cadmium leicht ab und steigen dann um circa den Faktor zehn für das $[\text{Hg}(\text{CH}_3)]^+/\text{NH}_3$ -Paar. Diese Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten und Effizienzen korrelieren mit den Ionisierungsenergien wie auch den berechneten Methylkationenaffinitäten (MKA)^[393-396] und werden später diskutiert. Es sei bemerkt, dass diese Parameter nicht nur mit der Nukleophilie^[397,398] und der Protonenaffinität^[394-396] korrelieren, sondern, wie in diesem Fall, auch mit der Nukleofugazität.

Auf der Suche nach möglichen Trends innerhalb der Zinktriade bezüglich des C–N-Kupplungsprozesses, Gl. (7.15), sowie der nicht beobachtbaren C–H- und N–H-Bindungsaktivierung, Gln. (7.17) und (7.18), wurden theoretische Studien durchgeführt.^[399,400] Mit Blick auf die begrenzte Genauigkeit von DFT-Methoden zur Beschreibung von $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion wurde die folgende Strategie angewandt: Die Reaktionspfade wurden auf B3LYP/def2-QZVP-Niveau energieminiert, und die

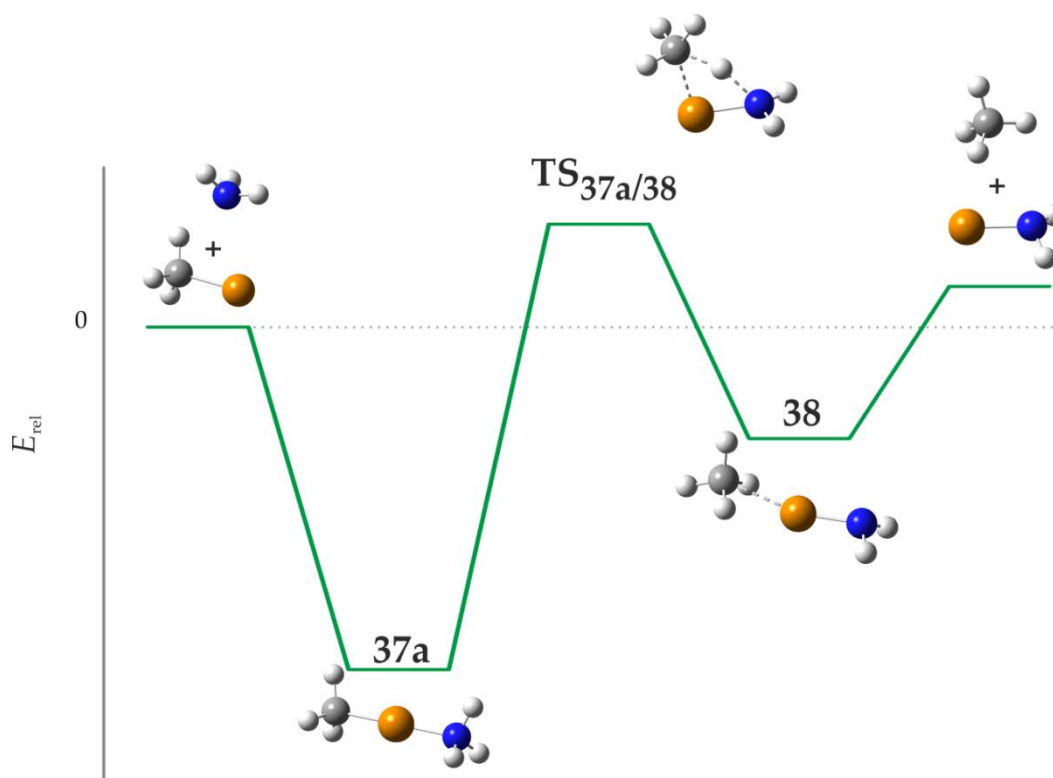


Abbildung 7.12 Schematische Potentialhyperfläche (Singulettgrundzustand) für die C-H- und N-H-Bindungsaktivierung in den $[M(\text{CH}_3)]^+/\text{NH}_3$ -Systemen ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), Gln. (7.17) und (7.18), berechnet auf CCSD(T)/def2-QZVP//B3LYP/def2-QZVP-Niveau. C ●, H ●, N ●, Metall ●.

Energien der erhaltenen Geometrien für die selektierten Spezies (Intermediate, Übergangszustände) wurden durch Einzelpunktrechnungen unter Verwendung von CCSD(T)/def2-QZVP bestimmt. Die energetischen Daten wurden außerdem um die Nullpunktschwingungsenergien (mit B3LYP berechnet) korrigiert.

Es wurde in allen Rechnungen nur der Singulettzustand berücksichtigt, da dieser dem Grundzustand aller involvierten Spezies (Minima und Übergangszustände) entspricht. Die entsprechenden Triplettzustände weisen, verglichen mit den Singulettzuständen, eine zu hohe Energie auf, um in den mechanistischen Betrachtungen von thermischen oder quasi-thermischen Prozessen eine Rolle zu spielen. Dies zeigt sich beispielhaft für die Triplett-Energien der Edukt-Ionen: $[\text{Zn}(\text{CH}_3)]^+ = 210.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $[\text{Cd}(\text{CH}_3)]^+ = 217.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $[\text{Hg}(\text{CH}_3)]^+ = 312.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tabelle 7.4 Relative Energien (in kJ mol⁻¹) der in den Abbildungen 7.12 und 7.13 gezeigten Spezies.

	Zn	Cd	Hg		Zn	Cd	Hg
$[M(CH_3)]^+ + NH_3$	0.0	0.0	0.0	$TS_{37a/39a}$	123.9	57.7	181.2
37a	-235.9	-210.2	-204.9	39a	-137.2	-125.9	-218.1
$TS_{37a/38}$	70.9	96.7	201.0				
38	-76.8	-56.2	10.4	37b	-26.3	-24.0	[a]
$[M(NH_2)]^+ + CH_4$	28.0	32.6	90.0	$TS_{37b/39b}$	-17.2	-13.0	-30.8
				39b	-94.6	-106.5	-202.7
				$M + [CH_3NH_3]^+$	-90.5	-96.8	-194.9
				$[M]^+ + CH_3NH_3$	380.5	339.1	414.5
				$[MH]^+ + CH_3NH_2$	125.1	113.3	125.5

[a] Diese Struktur konnte auf der Potentialhyperfläche nicht lokalisiert werden (siehe Text).

Wie in Abbildung 7.12 und Tabelle 7.4 gezeigt, ist für alle drei $[M(CH_3)]^+/NH_3$ -Paare die N–H-Aktivierung sowohl endotherm als auch durch eine kinetische Barriere ($TS_{37a/38}$) inhibiert. In Einklang mit den experimentellen Beobachtungen wird die Rückreaktion, d. h. die Aktivierung von Methan durch $[M(NH_2)]^+$ gemäß Gl. (7.18), ebenfalls durch eine Barriere verhindert, obwohl dieser Prozess exotherm ist. Die relativen Energien der Begegnungskomplexe **37a** und **38**, der Übergangsstrukturen $TS_{37a/38}$ und der $[M(NH_2)]^+/CH_4$ -Produktpaare nehmen von Zink zu Quecksilber zu; für Zink und Cadmium ergeben sich ähnliche Werte, während für die Quecksilber-basierten Systeme signifikant höhere Energien resultieren; dies zeigt einmal mehr die besondere Rolle, die Quecksilber innerhalb der Zinktriade einnimmt. So liegt z. B. $TS_{37a/38}$ für Quecksilber 201.0 kJ mol⁻¹ oberhalb des Eintrittskanals, während für die Zink- und Cadmiumkomplexe Werte von 70.9 und 96.7 kJ mol⁻¹ resultieren. Dieser Trend zeigt sich auch für die $[M(NH_2)]^+/CH_4$ -Produktpaare und lässt sich durch *i*) einen Anstieg der Kovalenz von Zn zu Hg und *ii*) durch sterische Abstoßung des freien Elektronenpaars am Stickstoff mit den Außenelektronen des Metalls, d. h. 3d4s für Zink, 4d5s für Cadmium und 4f5d6s für Quecksilber, erklären. Die Unterschiede in den relativen Energien von $TS_{37a/38}$ ergeben sich aus der deutlich höheren $ns^2 \rightarrow ns^1p^1$ Promotionsenergie für Quecksilber (524 kJ mol⁻¹) verglichen mit der von

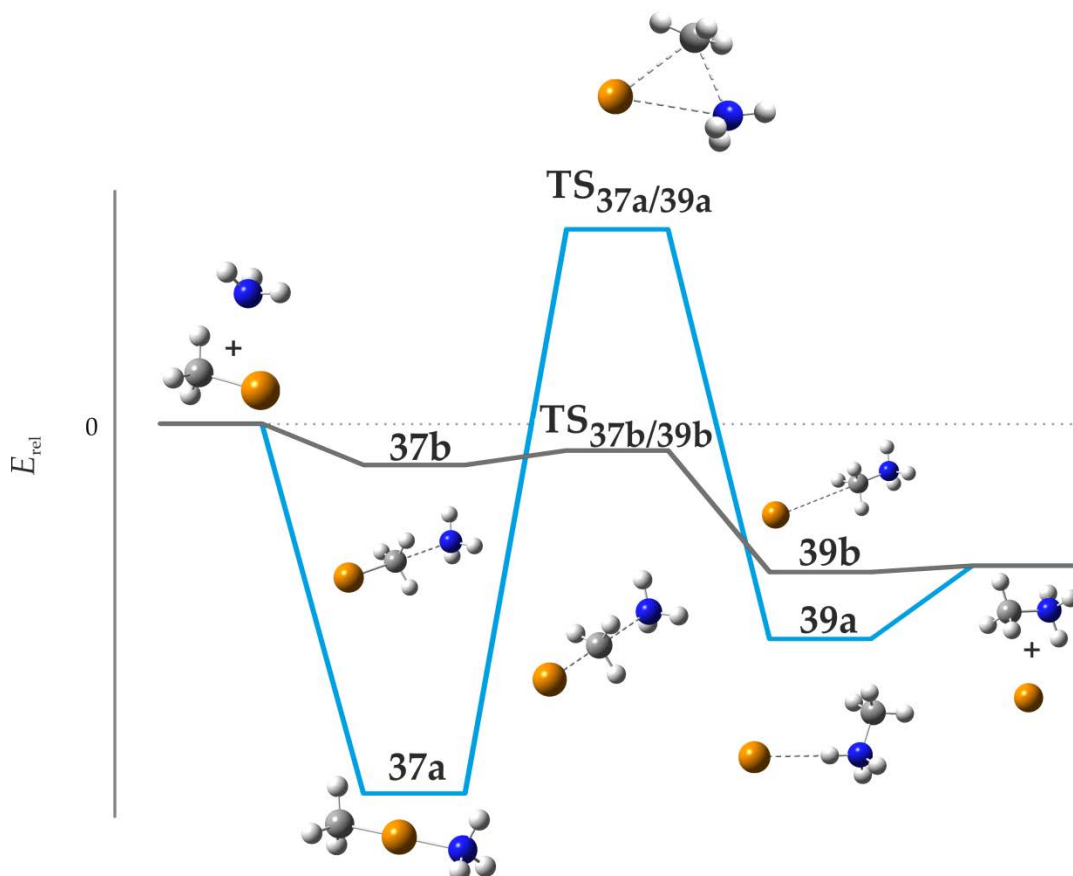


Abbildung 7.13 Schematische Potentialhyperfläche (Singulettgrundzustand) für die Entstehung von $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+/\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) durch C–N-Bindungsknüpfung, berechnet auf CCSD(T)/def2-QZVP//B3LYP/def2-QZVP-Niveau. C ●, H ●, N ●, Metall ●

Zink (433 kJ mol^{-1}) bzw. Cadmium (408 kJ mol^{-1}).^[401] Für die Freisetzung atomarer Metalle im C–N-Kupplungsprozess, Gl. (7.15), konnten zwei Reaktionswege identifiziert werden, welche sich im Reaktionsverlauf deutlich unterscheiden. Reagieren $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ -Ionen ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) mit Ammoniak, so können sich zwei isomere Begegnungskomplexe bilden, d. h. entweder koordiniert NH_3 direkt an das Metallatom (**37a**) oder an das Kohlenstoffzentrum der Methylgruppe (**37b**). Es überrascht nicht, dass der mit der Metall-Komplexierung einhergehende Energiegewinn höher ausfällt, wie sich für $\text{M} = \text{Zn}$ und Cd zeigen lässt; für $\text{M} = \text{Hg}$ war es hingegen nicht möglich, die mit **37b** assoziierte Struktur auf der Potentialhyperfläche zu lokalisieren.

Im nächsten Schritt reagieren die beiden Adduktkomplexe **37a** und **37b** auf zwei stereochemisch verschiedenen Wegen in einer S_N2 -Reaktion unter Retention (Seitenangriff) oder Inversion (Rückseitenangriff) der Konfiguration. Im Übergangszustand $TS_{37a/39a}$ erfährt die M–C-Bindung eine deutliche Aufweitung in Vergleich mit **37a**, und der Angriff ans Kohlenstoffzentrums durch NH_3 erfolgt seitlich unter Retention der Konfiguration. Unter thermischen Bedingungen ist dieser Reaktionspfad jedoch für keines der drei Metalle zugänglich, da Energien von 57.7 kJ mol^{-1} (Cadmium) bis zu $181.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Quecksilber) aufgebracht werden müssten, um $TS_{37a/39a}$ zu überwinden. Wie bereits beschrieben wurde, besteht der Hauptgrund für derartig energetisch anspruchsvolle Barrieren in der sterischen Abstoßung von Nukleophil und Abgangsgruppe.^[402-404] Im Gegensatz dazu liegt die Übergangsstruktur $TS_{37b/39b}$, welche mit einer Inversion der Konfiguration assoziiert ist, energetisch unterhalb des Eintrittskanals und vermittelt so eine S_N2 -Reaktion in der Gasphase, in der neutrale Metallatome als Abgangsgruppe fungieren; dabei wird das Metall von der formalen Oxidationsstufe II zu 0 reduziert.

Exkurs Gasphasen- S_N2 -Reaktionen: Seit den ersten Beschreibungen von Gasphasen- S_N2 -Reaktionen durch die Gruppen von Böhme^[405-409] und Brauman^[101,410-412] in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts konnten weitreichende Erkenntnisse auf diesem Gebiet erlangt werden. Dabei bilden zwei Hauptklassen die Grundlage der experimentellen und theoretischen Arbeiten: *i*) ein anionisches Nukleophil $[Y]^-$ reagiert mit einem neutralen Substrat oder *ii*) ein neutrales Nukleophil Y tritt in Wechselwirkung mit einem elektrophilen Kation, Gln. (7.19) und (7.20).



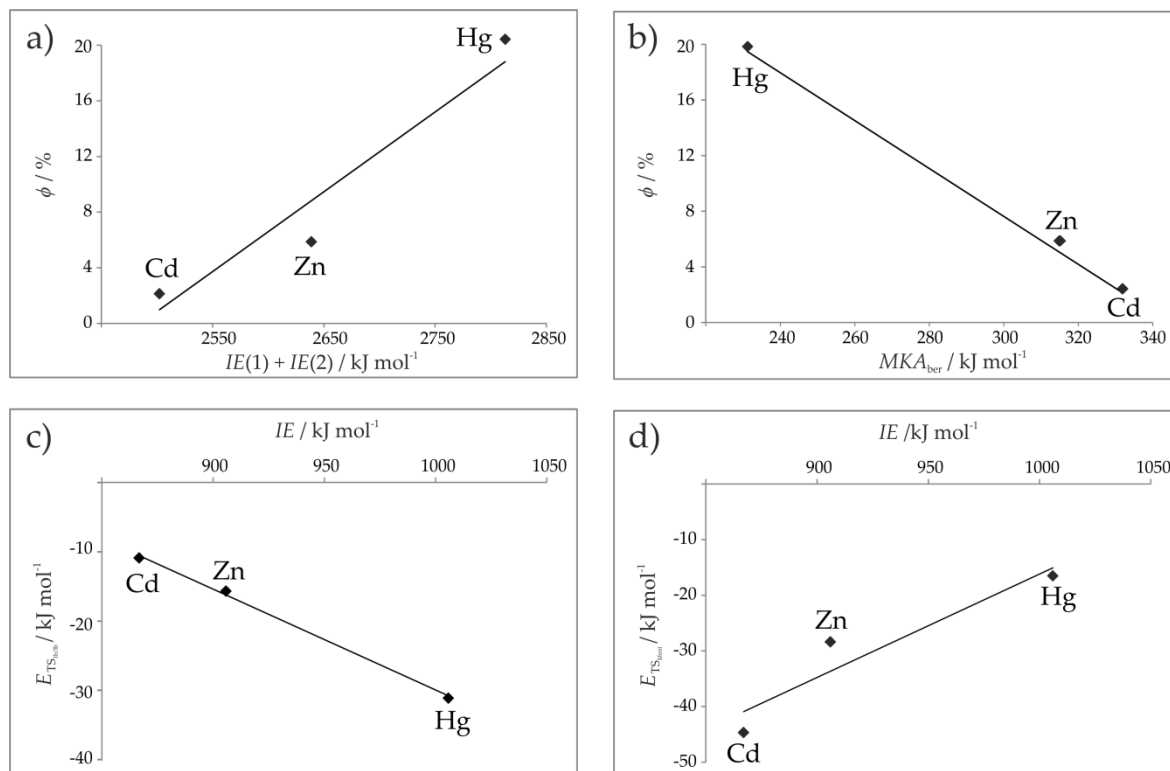


Abbildung 7.14 Korrelationsdiagramme für die Effizienzen (ϕ) mit a) der Summe aus erster und zweiter Ionisierungsenergie (IE) sowie b) den berechneten Methylokationaffinitäten (MKA_{ber}) der Metalle und für die Ionisierungsenergien mit den Energien von c) $TS_{37b/39b}$ und d) TS_{ident} Gl. (7.22), relativ zu den separierten Reaktanten.

Die entscheidende Rolle des Lösungsmittels kann in einer direkten Weise untersucht werden, wenn man S_N2 -Reaktionen sowohl in der Gasphase als auch in der kondensierten Phase vergleichend untersucht. In letzterem Fall verlaufen die Reaktionen deutlich langsamer, da in Lösung die Solvatationsenergie der Reaktanten gewöhnlich höher ist als die der Übergangszustände und somit die im Laufe der Reaktion nötige Desolvatisierung die intrinsische Barriere erhöht.^[413-419] Lösungsmittelleffekte spielen ebenfalls eine Rolle für die Konkurrenz von S_N2 - und $E2$ -Prozessen bei jenen Alkylhalogeniden, die über ein β -ständiges Wasserstoffatom verfügen. Häufig werden beide Reaktionen nebeneinander beobachtet,^[411,420-429] können aber durch Messung der kinetischen Isotopeneffekte unterschieden werden, sofern beide Reaktionen nicht mit gleichen oder sehr ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten ablaufen.^[430-433]

Im Gegensatz zu $\text{TS}_{37\text{a}/39\text{a}}$ nimmt die Energie (relativ zum Eintrittskanal) von $\text{TS}_{37\text{b}/39\text{b}}$ den höchsten Wert für Cd und den niedrigsten Wert für Hg ein, was sich auch in den Effizienzen der drei Systeme qualitativ widerspiegelt. Außerdem korrelieren die Werte gut mit der Summe aus erster und zweiter Ionisierungsenergie, d. h. $IE(\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}) = 2639.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $IE(\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+}) = 2498.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, und $IE(\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+}) = 2817.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ein Zusammenhang zwischen der Nukleophilie und der relativen Energie des Übergangszustands wurde in der Literatur bereits beschrieben;^[397,434] hier stehen die relativen Energien von $\text{TS}_{37\text{b}/39\text{b}}$ mit den entsprechenden Effizienzen in Zusammenhang. Bedingt durch die Tatsache, dass in allen drei Fällen das Nukleophil nicht variiert, während sich die Nukleofugen, d. h. das Metall, ändern, sind die Unterschiede in der Reaktionskinetik in erster Linie durch die Eigenschaften der Abgangsgruppe, wie z. B. die Ionisierungsenergie und die Methylkationenaffinität der Metalle bedingt, Abbildung 7.14a-c. **39b**, wie auch die $\text{M}/[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ -Produktpaare, gewinnen von Zink zu Quecksilber an Stabilität. Die ähnlichen Eigenschaften von Zink und Cadmium drücken sich in vergleichbaren Reaktionsenthalpien aus, während die Eliminierung von atomarem Quecksilber ca. zweimal so exotherm ist wie die von Zink und Cadmium; diese Ergebnisse korrelieren wiederum mit den Ionisierungsenergien.

Die vergleichsweise niedrige Ionisierungsenergie von CH_3NH_3 ($385.9 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[435] ist der Grund dafür, dass die Bildung der alternativen, ladungsinversen $[\text{M}]^+/\text{CH}_3\text{NH}_3$ -Produktpaare endotherm ist und deshalb im Experiment nicht beobachtet wird. Die ausgeprägte Exothermie der Reaktion des $[\text{Hg}(\text{CH}_3)]^+/\text{NH}_3$ -Paars führt möglicherweise zu einer sehr geringen intrinsischen Barriere für die Reaktion via $\text{TS}_{37\text{b}/39\text{b}}$ und somit zu einer flachen Region auf der Potentialhyperfläche; dies erschwert es, **37b** zu lokalisieren.^[402] Die Bildung von Methylamin und den jeweiligen Metallhydriden ist ebenfalls für alle drei Metalle endotherm, Tabelle 7.4; dies entspricht den experimentellen Beobachtungen.

Tabelle 7.5 Ausgewählte Bindungslängen (r , in Å) der in den Abbildungen 7.12 und 7.13 gezeigten Spezies.

	Zn			Cd			Hg		
	r (M–C)	r (M–N)	r (C–N)	r (M–C)	r (M–N)	r (C–N)	r (M–C)	r (M–N)	r (C–N)
$[M(CH_3)]^+$	2.001			2.212			2.171		
37a	1.930	2.016		2.117	2.206		2.082	2.233	
TS_{37a/38}	2.157	1.923		2.428	2.152		2.612	2.197	
38	2.219	1.808		2.371	2.020		2.547	2.023	
$[M(NH_2)]^+$		1.856			2.069			2.068	
TS_{37a/39a}	2.726	3.123	2.380	2.941	3.262	2.371	2.785	3.240	2.495
39a			1.506			1.507			1.507
37b	2.113		2.529	2.301		2.601			
TS_{37b/39b}	2.240		2.319	2.444		2.309	2.356		2.453
39b	3.969		1.515	4.086		1.516	4.007		1.514

Die relevanten strukturellen Parameter der in den Abbildungen 7.12 und 7.13 gezeigten Spezies finden sich in Tabelle 7.5; diese befinden sich in guter Übereinstimmung mit bereits berechneten Daten von $[M(CH_3)]^+$ und $[CH_3NH_3]^+$.^[396,434,436–442]

Die M–C-Bindungslängen nehmen für $[M(CH_3)]^+$, **37a**, **TS_{37a/39a}**, **TS_{37b/39b}** und **39b** von Zink zu Cadmium zu und von Cadmium zu Quecksilber wieder ab. Dieser Trend entspricht den van-der-Waals-Radien der Metalle (Zn 1.4 Å, Cd 1.6 Å, Hg 1.5 Å). Im Gegensatz dazu werden die M–C-Bindungen für **TS_{37a/38}** und **38** innerhalb der 12. Gruppe, bedingt durch die relativistischen Effekte und die Lanthanoidkontraktion, kontinuierlich länger. Für die M–N-Bindungen ergibt sich eine etwas andere Situation: In allen Fällen, in denen das Stickstoffatom direkt an das Metallzentrum gebunden ist, sind die M–N-Abstände der Cadmium- und Quecksilberspezies nahezu identisch und um ca. 0.2 Å länger als die entsprechende Zn–N-Bindung. Der Prozess der C–N-Bindungsknüpfung ist in den Übergangszuständen der S_N2-Reaktion, d. h. **TS_{37a/39a}** und **TS_{37b/39b}**, für Cadmium am stärksten ausgeprägt; $r(C-N)$ ist für Zink leicht vergrößert und für Quecksilber

ergibt sich eine Aufweitung um ca. 0.11 Å. In den Produktkomplexen **39a** und **39b** sind die C-N-Bindungslängen für alle drei Metalle nahezu identisch und entsprechen der von Metall-freiem $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ (1.512 Å).

Um weitere Einblicke in die intrinsischen Eigenschaften der einzelnen Reaktanten zu gewinnen, wurden die Barrieren der Identitätsreaktion gemäß den Gln. (7.21) und (7.22) analysiert.



Obwohl der Begegnungskomplex $[\text{NH}_3\text{CH}_3\cdots\text{NH}_3]^+$ mit $-34.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ eine geringere Energie als die separierten Reaktanten aufweist, ist die intrinsische Barriere (TS_{ident}) dieses metallfreien Prozesses überraschend hoch (54.5 kJ mol^{-1} , relativ zu den isolierten Reaktanten); dieses Ergebnis stimmt gut mit dem von Uggerud veröffentlichten Wert überein.^[397,434] Im Gegensatz dazu ergeben sich für die Übergangszustände der thermoneutralen Reaktionen, Gl. (7.22) ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), relative Energien, welche nur geringfügig über oder unter denen der Begegnungskomplexe liegen; für Zink und Cadmium resultieren Werte von -3.2 und -1.0 kJ mol^{-1} , während für Quecksilber eine Barriere von nur 0.7 kJ mol^{-1} existiert. Dies führt dazu, dass die Potentialhyperflächen nur noch ein Minimum aufweisen, was für degenerierte Reaktionen des Typs $[\text{AB}]^+ + \text{A} \rightarrow \text{A} + [\text{BA}]^+$ mit einem symmetrischen Komplex $[\text{A-B-A}]^+$ bereits mehrfach beschrieben wurde.^[443-448] Auch hier korrelieren die Energien der Übergangszustände (relativ zum Eintrittskanal), d. h. Zn $-28.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, Cd $-44.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und Hg $-16.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, mit den Ionisierungsenergien der Metalle, Abbildung 7.14d. Die Edelgas-Methylokation-Komplexe $[\text{Ng-CH}_3\text{-Ng}]^+$ (mit Ng = He - Ar) folgen einem ähnlichen

Tabelle 7.6 Ergebnisse der aus der natürlichen Populationsanalyse erhaltenen Ladungsverteilung für die in den Abbildungen 7.12 und 7.13 gezeigten Spezies.

	Zn			Cd			Hg		
	M	C	N	M	C	N	M	C	N
$[M(CH_3)]^+$	0.554	-0.433		0.554	-0.410		0.430	-0.299	
37a	0.599	-0.567	-0.558	0.594	-0.533	-0.554	0.478	-0.450	-0.531
TS _{37a/38}	0.667	-0.570	-0.589	0.675	-0.542	-0.577	0.491	-0.443	-0.486
38	0.668	-0.475	-0.638	0.685	-0.506	-0.615	0.546	-0.438	-0.503
$[M(NH_2)]^+$	0.678		-0.575	0.680		-0.558	0.543		-0.430
TS _{37a/39a}	0.203	-0.136	-0.468	0.216	-0.142	-0.468	0.171	-0.091	-0.480
39a	0.039	-0.204	-0.354	0.048	-0.204	-0.356	0.029	-0.204	-0.350
37b	0.420	-0.366	-0.483	0.434	-0.355	-0.490			
TS _{37b/39b}	0.339	-0.309	-0.462	0.334	-0.293	-0.461	0.289	-0.282	-0.485
39b	0.005	-0.204	-0.342	0.006	-0.204	-0.342	0.003	-0.208	-0.341

Trend; für Helium und Neon wird ein Minimum auf der Potentialhyperfläche beobachtet, während sich für Argon ein Doppelminimum ergibt.^[449,450]

Sowohl in den degenerierten Austauschreaktionen, Gl. (7.22), wie auch im S_N2 -Prozess via **37b** $\rightarrow$ **TS**_{37b/39b} $\rightarrow$ **39b** fungiert die Methylgruppe in $[M(CH_3)]^+$ als elektrophiler Ligand. Gemäß der Ladungsverteilung, welche sich aus der natürlichen Populationsanalyse (*natural population analysis*, NPA) ergibt und die in Tabelle 7.6 dargestellt ist, trägt das Metallatom in **TS**_{37b/39b} eine positive Ladung; dieser elektropositive Charakter ist für $[Hg(CH_3)]^+$ am schwächsten ausgeprägt. Die Tatsache, dass die CH_3 -Einheit eine leicht negative Ladung sowohl in $[Zn(CH_3)]^+$ als auch $[Cd(CH_3)]^+$ trägt, wohingegen für Quecksilber eine positive Ladung des Metallzentrums resultiert, erklärt sich durch Betrachtung der Elektronegativitäten nach Pauling, d. h. Zn 1.7, Cd 1.7 und Hg 2.0.^[451,452] Der Ladungstransfer vom Metall auf den organischen Liganden im Zuge der S_N2 -Reaktion unterscheidet sich für die beiden unter Retention (**TS**_{37a/39a}) bzw. Inversion (**TS**_{37b/39b}) ablaufenden Reaktionen. Im Zuge des Inversionsprozesses erfolgt die Bildung des neutralen Metalls fast gleichmäßig (von ca. 0.8

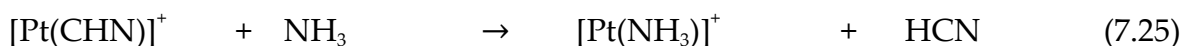
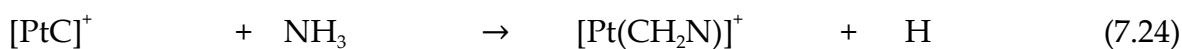
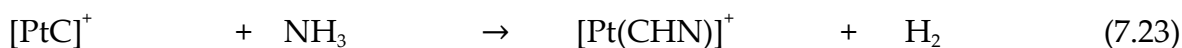
Ladungseinheiten am Metall in **37b** über ca. 0.6 in $\text{TS}_{37b/39b}$ zu annähernd 0.0 in **39b**) und ist in **39b** nahezu abgeschlossen. Für die Methylgruppe ergibt sich eine umgekehrte Reihenfolge, und die positive Ladung erhöht sich schrittweise gemäß $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+ \rightarrow \mathbf{37b} \rightarrow \text{TS}_{37b/39b} \rightarrow \mathbf{39b}$. Im Gegensatz dazu findet für den Retentionsprozess der Ladungstransfer hauptsächlich beim Übergang von **37a** zu $\text{TS}_{37a/39a}$ statt, und zwar sowohl für das Metall (von ungefähr 1.2 Ladungseinheiten in **37a** über ca. 0.4 in $\text{TS}_{37a/39a}$ zu nahezu 0.1 in **39a**) wie auch für die CH_3 -Einheit (dabei ändert sich die Ladung um 0.6 - 0.7 Einheiten von negativen Werten für **37a** zu positiven Werten für $\text{TS}_{37a/39a}$ und **39b**). Im Fall der degenerierten Reaktionen gemäß Gl. (7.22) ist die positive Ladung im Übergangszustand TS_{ident} auf beiden Metallatomen lokalisiert.

Berücksichtigt man die geringen Barrieren und die ausgeprägte Exothermie der C-N-Kupplungsreaktionen (besonders im Fall von Quecksilber), so würde man Effizienzen von nahezu 100 % erwarten. Dass die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten trotzdem geringer ausfallen, erklärt sich möglicherweise durch entropische Faktoren, welche die beiden möglichen Reaktionen des Begegnungskomplexes **37b** kontrollieren. Diese sind *i*) die Überwindung der zentralen Barriere ($\text{TS}_{37b/39b}$) oder *ii*) eine Rückdissoziation zu den Reaktanten, was einem unproduktiven Prozess entspräche. Dieses Verhalten wurde bereits recht ausführlich in der Literatur besprochen.^[101,419,453] Gemäß Olmstead und Brauman ergeben sich die geringen Effizienzen von Gasphasen- $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen aus der hohen Zustandsdichte für die Rückdissoziation des Nukleophil-Substrat-Komplexes verglichen mit der geringen Zustandsdichte für den strukturell recht anspruchsvollen Übergangszustand einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, welcher eine definierte Anordnung von Nukleophil und Abgangsgruppe erfordert.^[101]

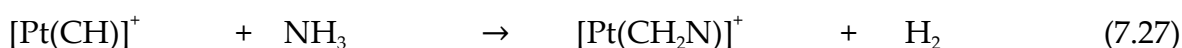
Detaillierte Dynamiksimulationen und statistische Betrachtungen könnten weitere Informationen über die zugrundeliegenden Prozesse liefern.^[400] Diese liegen jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit und wurden deshalb nicht unternommen. Ferner sei an dieser Stelle bemerkt, dass die Probleme einer korrekten Beschreibung von Potentialhyperflächen und besonders von Übergangszuständen durch DFT-basierte Methoden bereits mehrfach in der Literatur besprochen wurden,^[447,454-464] und es ist eine vorsichtige Interpretation der Daten erforderlich, besonders wenn quantitative Aspekte diskutiert werden sollen.

7.4 Reaktionen von $[M(CH)]^+$ ($M = Ni, Pd, Pt$) mit NH_3

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, gehen einige Metallcarbenkationen $[M(CH_2)]^+$ der zweiten und dritten Übergangsreihe mit Ammoniak effiziente C-N-Kupplungsreaktionen ein.^[62,324,325] Auch für die Reaktionen von kationischem Platincarbid mit NH_3 , Gl. (7.23) und (7.24), konnte gezeigt werden, dass es zur Bildung von C-N-Bindungen kommt.^[325] Dieser Befund wird für $[Pt(CHN)]^+$ durch eine Analyse der Sekundärreaktionen unterstützt, da neben dem hauptsächlich stattfindenden Protonentransfer unter Bildung von $[NH_4]^+$ auch ein Ligandenaustausch, Gl. (7.25), erfolgt; dass mit der Bildung von $[Pt(CH_2N)]^+$ eine C-N-Bindung geknüpft wurde, ist experimentell allerdings nicht belegt.^[325]



Da sowohl $[Pt(CH_2)]^+$ wie auch $[PtC]^+$ in der Lage sind, mit Ammoniak unter C-N-Bindungsknüpfung zu reagieren, könnte man dieses Reaktionsverhalten auch für die entsprechende Carbin-Spezies $[Pt(CH)]^+$ vermuten. Wie durch Butschke und Schwarz gezeigt wurde, bildet $[Pt(CH)]^+$ in der Reaktion mit Ammoniak drei Primärprodukte: *i*) $[NH_4]^+$ durch Protonentransfer, Gl. (7.26), *ii*) $[Pt(CH_2N)]^+$ einhergehend mit H_2 -Verlust, Gl. (7.27), und *iii*) $[CH_4N]^+$ unter Eliminierung von atomarem Platin, Gl. (7.28).^[465]



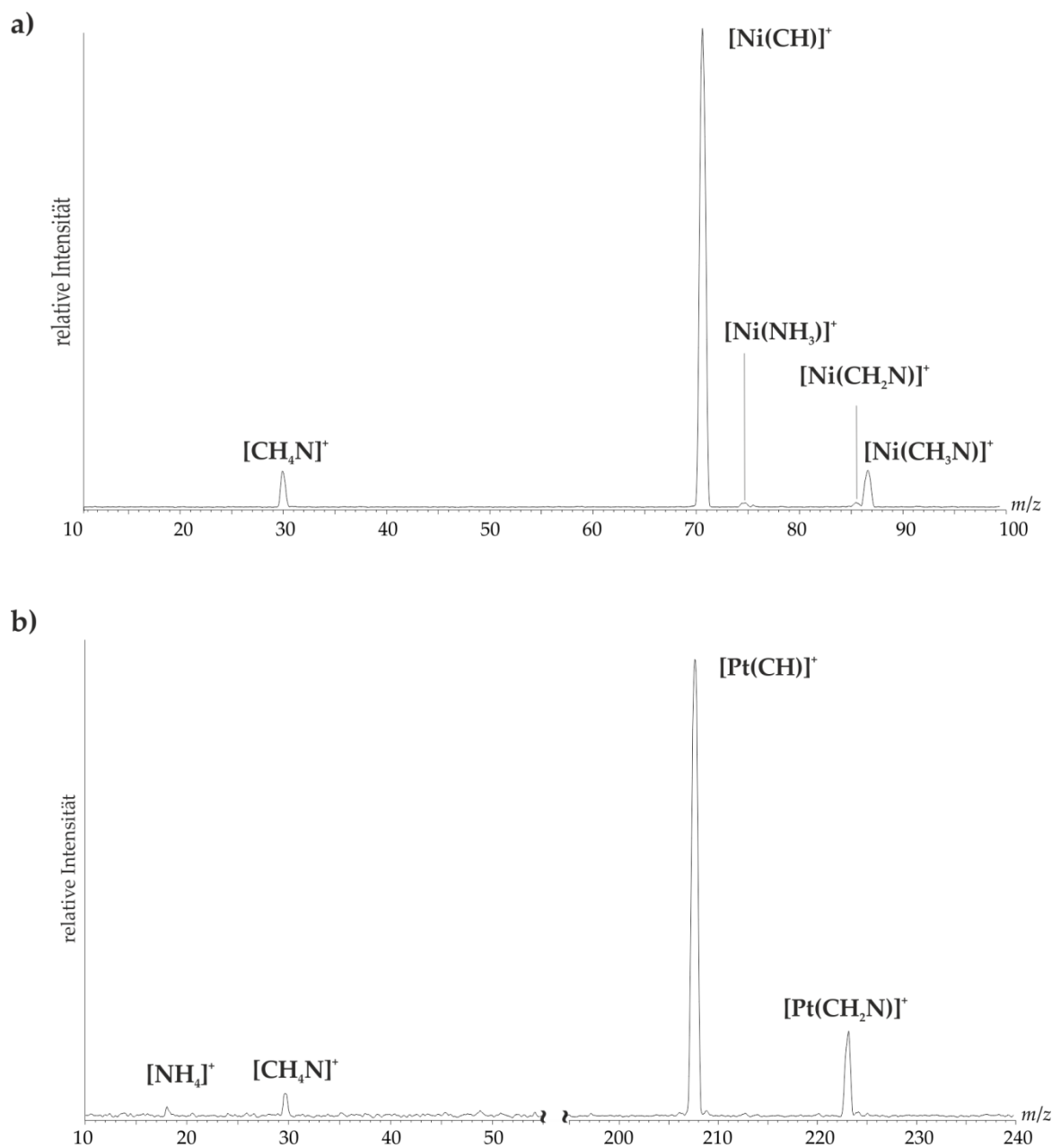
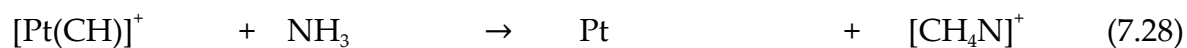


Abbildung 7.15 Ionen/Molekül-Reaktionen von massenselektiertem $[Ni(CH)]^+$ und $[Pt(CH)]^+$ mit Ammoniak bei einem Druck von 4.0×10^{-4} mbar.



Da für die Reaktion von $[Pt(CH)]^+$ mit Ammoniak kinetische Daten wie auch das Produktverhältnis nicht bestimmt wurden, sind die Experimente im Rahmen dieser Arbeit wiederholt und um das Reaktionsverhalten von $[Ni(CH)]^+$

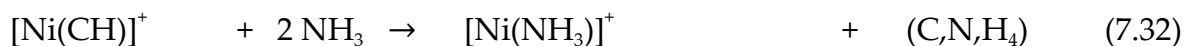
gegenüber NH_3 ergänzt worden. Die Erzeugung von $[\text{Pd}(\text{CH})]^+$ aus dem Elektrospray einer methanolischen Palladium(II)-acetat-Lösung blieb leider erfolglos, daher konnte für diese Spezies keine Reaktivitätsstudie durchgeführt werden.

Für $[\text{Pt}(\text{CH})]^+$ ergibt sich für die Produkt-Ionen $[\text{NH}_4]^+$, $[\text{CH}_4\text{N}]^+$ und $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{N})]^+$ ein Verhältnis von 1 : 2.5 : 3.6; die Bildung von $[\text{Pt}(\text{CH}_2\text{N})]^+$ wurde bereits für das $[\text{PtC}]^+/\text{NH}_3$ -Paar beobachtet, und $[\text{NH}_4]^+$ sowie $[\text{CH}_4\text{N}]^+$ sind als Produkt-Ionen des $[\text{Pt}(\text{CH}_2)]^+/\text{NH}_3$ -Systems beschrieben worden.^[324,325]

Die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{CH})]^+$ mit NH_3 verläuft mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{rel}} = 70$ % relativ zu der des $[\text{Pt}(\text{CH})]^+/\text{NH}_3$ -Systems etwas ineffizienter, und führt neben den zu Gl. (7.27) und (7.28) analogen Produkt-Ionen $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{N})]^+$ und $[\text{CH}_4\text{N}]^+$ zu einem weiteren Reaktionskanal gemäß Gl. (7.31); die Bildung von $[\text{NH}_4]^+$ wird nicht beobachtet. Für die drei Reaktionsprodukte $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{N})]^+$, $[\text{CNH}_4]^+$ und $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N})]^+$ ergibt sich ein Verhältnis von 1 : 2.1 : 2.5. Das der Elementarzusammensetzung $[\text{CH}_4\text{N}]^+$ entsprechende Signal (m/z 30) ist charakteristisch für die Massenspektren von Aminen,^[361] und das Methaniminium-Ion $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ wurde als die stabilste Spezies aller in Frage kommenden Isomere charakterisiert.^[466]



Neben den beschriebenen Primärprodukten konnte $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^+$ als Sekundärprodukt identifiziert werden, Gl. (7.32), da ein Ligandenaustausch von $[\text{Ni}(\text{CH})]^+$ zu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)]^+$ aus thermochemischen Gründen ausgeschlossen werden kann.^[199,467]



Markierungsexperimente mit den isotopologen $[\text{M}(\text{CD})]^+/\text{NH}_3$ - und $[\text{M}(\text{CH})]^+/\text{ND}_3$ -Paaren bestätigen die Reaktionskanäle gemäß den Gln. (7.26) - (7.32). Ferner geben sie Aufschluss über den Ursprung der in den Reaktionen (7.27), (7.29) und (7.31) abgespaltenen Neutralprodukte H_2 bzw. H . Während bei der H-Abspaltung, Gl. (7.31), selektiv eine N–H-Bindung von NH_3 aktiviert wird, resultieren für die Bildung von H_2 für Nickel und Platin unterschiedliche Szenarien: Während für das $[\text{Ni}(\text{CH})]^+/\text{ND}_3$ -System zu 80 % D_2 -Verlust beobachtet wird, Gl. (7.33), ergibt sich für Platin ein umgekehrtes Verhältnis, d. h. für $[\text{Pt}(\text{CH})]^+$ und ND_3 entspricht der Verlust von HD dem Hauptkanal (80 %), Gl. (7.34).



Die zugrundeliegenden Mechanismen der C–N-Kupplungsprozesse sowie die unterschiedlichen Reaktionscharakteristika innerhalb der Nickel-Gruppe wurden mit quantenchemischen Rechnungen analysiert. Da die Verwendung des B3LYP-Funktional in Verbindung mit Stuttgart-Dresden-Pseudopotentialen^[158] den experimentell bestimmten Wert für $BDE(\text{Pt}^+-\text{CH})$ gut reproduziert,^[468] wurde dieses Protokoll auch für die vorliegende Studie angewendet. Für $BDE(\text{Ni}^+-\text{CH})$

liegt der berechnete Wert ($311.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen der experimentell bestimmten Bindungsdissoziationsenergie ($301.0 \pm 11.6 \text{ kJ mol}^{-1}$);^[467] für $BDE(\text{Pd}^+-\text{CH})$ ist in der Literatur kein Wert überliefert.

Für die Summenformel $[\text{MCH}]^+$ sind zwei Isomere denkbar, zum einen die Metallcarbin-Spezies $[\text{M}(\text{CH})]^+$ sowie das Hydridometallcarbide $[\text{HMC}]^+$. Für alle Metalle ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) entspricht das energetische Minimum dem Singulettzustand des Metallcarbins $[\text{M}(\text{CH})]^+$. Die entsprechenden Hydridometallcarbide liegen um $421.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ni), $160.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Pd) bzw. 89.9 kJ mol^{-1} (Pt) höher in der Energie; sie werden deshalb nicht weiter betrachtet.

In Abbildung 7.16 sind die mit der Bildung der $\text{M}/[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ -Paare assoziierten Potentialhyperflächen für $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ dargestellt; die relativen Energien der dort gezeigten Spezies sind in Tabelle 7.7 wiedergegeben. Geht man von den separierten Reaktanten aus, so bestehen zwei Koordinationsmöglichkeiten für das NH_3 -Molekül: die Knüpfung *i*) einer M-N-Bindung und Bildung des Ion-Dipol-Komplexes **40** oder *ii*) einer C-N-Bindung unter Bildung von **41**. Für Nickel und Palladium repräsentiert **41** den energetisch günstigeren Komplex, während für Platin der Ion-Dipol-Komplex **40** im Vergleich zu **41** energetisch bevorzugt ist. Eine Isomerisierung von **40** zu **41** ist via $\text{TS}_{40/41}$ möglich; die damit assoziierten Barrieren befinden sich ausnahmslos unterhalb des Eintrittskanals. Ausgehend von **41** kann ein Wasserstoffatomtransfer von der NH_3 -Einheit auf die Methingruppe entweder *i*) metallvermittelt über $\text{TS}_{41/42}$ und $\text{TS}_{42/43}$ oder *ii*) innerhalb des Liganden ohne die Beteiligung des Metallzentrums über $\text{TS}_{41/43}$ erfolgen. Die Übergangsstrukturen $^3\text{TS}_{41/42}$ für Ni und $^1\text{TS}_{41/43}$ für Pd sowie Pt konnten nicht als Minima auf den jeweiligen Potentialhyperflächen lokalisiert werden, da diese zu $^1\text{TS}_{41/43}$ bzw. $^3\text{TS}_{41/42}$ konvergieren. Da $\text{TS}_{41/43}$ im Vergleich zu

$\text{TS}_{41/42}$ im Fall von Nickel energetisch günstiger ist und die Strukturen von ${}^1\text{TS}_{41/43}$ für $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ zu ${}^1\text{TS}_{41/42}$ konvergieren, verläuft die Reaktion für Nickel am ehesten über $\text{TS}_{41/43}$, während für Palladium und Platin der mit $\text{TS}_{41/42}$ assoziierte Weg der energetisch günstigsten Route entspricht. **43** kann schließlich zu den neutralen Metallen und $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ dissoziieren; die Exothermie des Gesamtprozesses steigt von Platin über Nickel zu Palladium. Ein ladungsinverser Prozess unter Bildung der $[\text{M}]^+/\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Paare ist energetisch ungünstiger, da die Ionisierungsenergien der Metalle, also $IE(\text{Ni}) = 733.7 \text{ kJ mol}^{-1}$,^[309] $IE(\text{Pd}) = 804.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[469] und $IE(\text{Pt}) = 868.4 \text{ kJ mol}^{-1}$,^[369] die von CH_2NH_2 ($IE(\text{CH}_2\text{NH}_2) = 606.9 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[470] deutlich übersteigen. Die Bildung von $[\text{Ni}]^+$ liegt energetisch dennoch unterhalb des Eintrittskanals und sollte daher unter thermischen Bedingungen möglich sein; dass dieser Reaktionskanal im Experiment nicht beobachtet wird, kann durch die um 96.7 kJ mol^{-1} günstigere Bildung von ${}^1\text{Ni}/[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ erklärt werden, Tabelle 7.7.

Wie in Abbildung 7.16 und Tabelle 7.7 gezeigt, ist das Auftreten einer Zweizustandsreaktivität^[146-149] nicht notwendig, da alle Intermediate, Übergangsstrukturen und Produkte energetisch unterhalb des Eintrittskanals, d. h. der separierten Edukte im Singulettgrundzustand liegen. Es sei jedoch angemerkt, dass im Fall von Nickel für $\text{TS}_{40/41}$, **41**, **42**, $\text{TS}_{41/43}$ sowie für das Produktpaar $\text{Ni}/[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ der Triplettzustand energetisch begünstigt ist; für Palladium ist dies nur für **41** und für Platin lediglich im Produktpaar der Fall. Ein möglicher Spinwechsel hängt demnach entscheidend von der Effizienz der Spin-Bahn-Wechselwirkung ab, welche aufgrund relativistischer Effekte für Platin besonders groß ist.^[119,165]

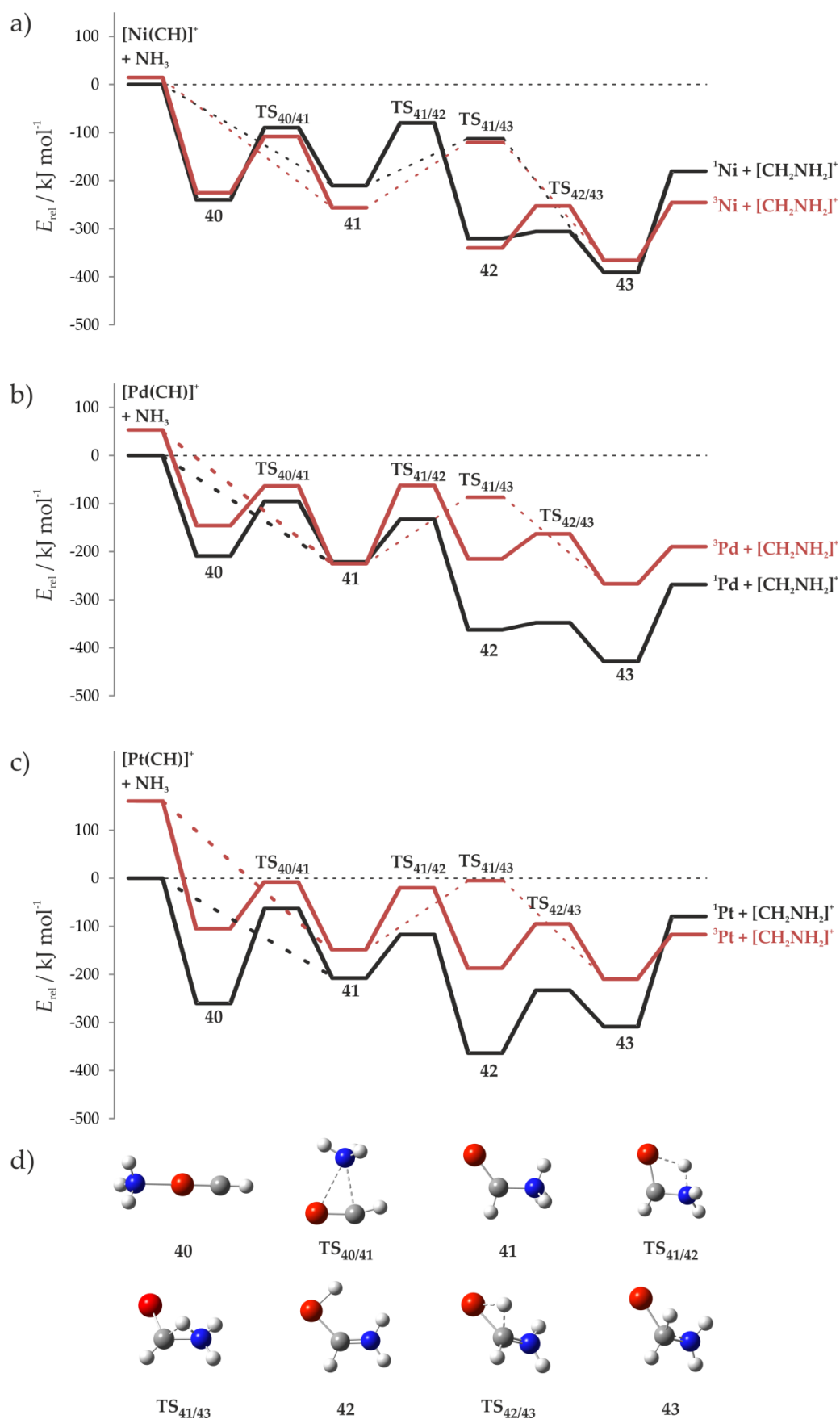


Abbildung 7.16 Schematische Darstellung der mit der Bildung von $M/[CH_2NH_2]^+$ assoziierten Potentialhyperflächen für a) Ni, b) Pd und c) Pt. Teil d) zeigt die zugehörigen Strukturmodelle. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ●, N ●, Metall ●.

Tabelle 7.7 Relative Energien (in kJ mol^{-1}) der in Abbildung 7.16 gezeigten Spezies sowie für die $[\text{M}]^+/\text{CH}_2\text{NH}_2$ - und $\text{MC}/[\text{NH}_4]^+$ -Produktpaare.

	Ni		Pd		Pt	
	1	3	1	3	1	3
$[\text{M}(\text{CH})]^+ + \text{NH}_3$	0.0	14.9	0.0	53.1	0.0	162.3
40	-243.6	-229.3	-209.0	-145.6	-260.4	-105.1
TS_{40/41}	-93.5	-112.2	-95.3	-63.6	-63.2	-7.9
41	-214.4	-260.5	-221.3	-225.1	-207.8	-148.6
TS_{41/42}	-84.2	^[a]	-132.9	-62.5	-117.2	-20.0
42	-324.4	-339.9	-362.7	-214.8	-363.8	-187.6
TS_{42/43}	-305.7	-252.6	-347.5	-163.0	-233.0	-95.0
TS_{41/43}	-120.3	-123.6	^[a]	-86.6	^[a]	-5.7
43	-394.7	-369.8	-428.0	-277.0	-308.8	-209.7
$\text{M} + [\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$	-184.1	-249.5	-268.3	-189.5	-79.2	-117.2
$[\text{M}]^+ + \text{CH}_2\text{NH}_2$	-87.4	-9.0	-45.3	233.7	159.0	236.0
$\text{MC} + [\text{NH}_4]^+$	63.0	91.8	27.4	33.4	-72.0	56.2

[a] Diese Struktur konnte auf der Potentialhyperfläche nicht lokalisiert werden.

Wie gezeigt, entstehen in der Reaktion des $[\text{Pt}(\text{CH})]^+/\text{NH}_3$ -Paars PtC und $[\text{NH}_4]^+$, Gl. (7.26), während die Bildung des Ammonium-Ions für das $[\text{Ni}(\text{CH})]^+/\text{NH}_3$ -System nicht beobachtet wird. Dies steht in Einklang mit den berechneten Protonenaffinitäten der Metallcarbine MC; sowohl $PA(\text{NiC}) = 915.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ wie auch $PA(\text{PdC}) = 879.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ übersteigen die Protonenaffinität von Ammoniak ($PA(\text{NH}_3) = 852.1 \text{ kJ mol}^{-1}$), während für Platin ($PA(\text{PtC}) = 780.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) im Vergleich zu $PA(\text{NH}_3)$ ein geringer Wert resultiert.

Neben der Bildung der $\text{M}/[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ - und $\text{MC}/[\text{NH}_4]^+$ -Paare wurden experimentell auch die C–N-Kupplungsprodukte $[\text{M}(\text{CH}_2\text{N})]^+$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) sowie $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{N})]^+$ beobachtet, deren Bildungsmechanismen im Folgenden besprochen werden. Dazu sind die schematischen Potentialhyperflächen in Abbildung 7.17 und die dazugehörigen Energien in Tabelle 7.8 dargestellt.

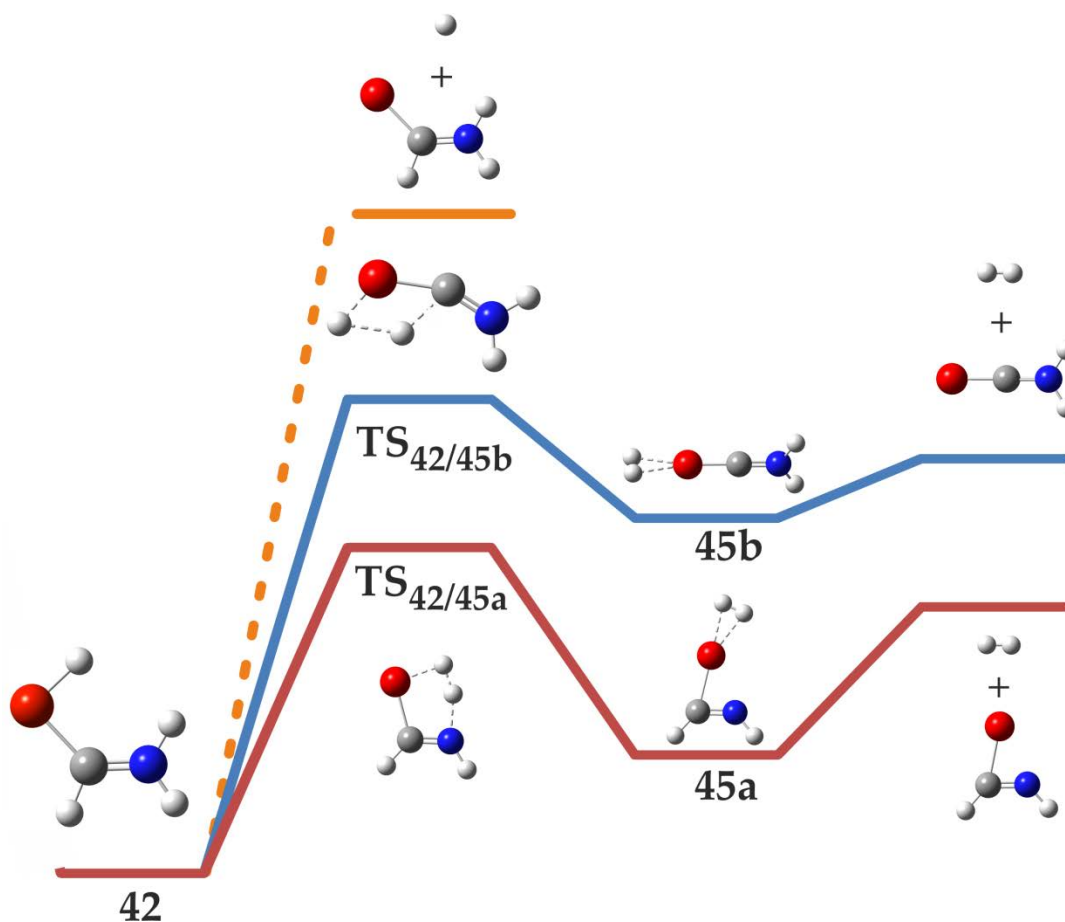


Abbildung 7.17 Schematische Potentialhyperflächen für die Bildung von $[M(\text{CHNH}_2)]^+$, $[M(\text{CNH}_2)]^+$ sowie $[M(\text{CHNH})]^+$. Die dazugehörigen Energien sind in Tabelle 7.8 aufgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C ●, H ●, N ●, Metall ●.

Dass für $[M(\text{CH}_3\text{N})]^+$ die Aminocarbenspezies $[M(\text{CHNH}_2)]^+$ als die Grundzustandsstruktur zuzuordnen ist, wurde bereits durch Diefenbach et al. für $[\text{Pt}(\text{CHNH}_2)]^+$ gezeigt,^[62] und dies trifft auch auf Nickel und Palladium zu. Die M-H-Bindungsenergie in **42** nimmt von Nickel über Palladium zu Platin zu; daher wird die Bildung von $[M(\text{CHNH}_2)]^+$ experimentell nur für Nickel beobachtet. Für Palladium und Platin ist dieser Reaktionsweg mit 37.3 bzw. 81.2 kJ mol⁻¹ endotherm.

Aus thermochemischen Überlegungen sind für $[M(\text{CH}_2\text{N})]^+$ zwei Isomere zu berücksichtigen: $[M(\text{CNH}_2)]^+$ sowie $[M(\text{CHNH})]^+$, die ausgehend von **42** über die Übergangszustände $\text{TS}_{42/45a}$ bzw. $\text{TS}_{42/45b}$ gebildet werden. Diese entsprechen

Tabelle 7.8 Relative Energien (in kJ mol⁻¹) der in Abbildung 7.17 gezeigten Spezies.

	Ni		Pd		Pt	
	1	3	1	3	1	3
$[\text{M}(\text{CH})]^+ + \text{NH}_3$	0.0	14.9	0.0	53.1	0.0	162.3
42	-324.4	-339.9	-362.7	-214.8	-363.8	-187.6
$[\text{M}(\text{CHNH}_2)]^+ + \text{H}$	-156.1	6.3	37.3	158.4	81.2	216.9
TS_{42/45a}	-127.5	-193.9	-141.7	-86.0	[a]	-15.8
45a	-293.2	-262.0	-296.0	-168.1	-261.0	-105.1
$[\text{M}(\text{CHNH})]^+ + \text{H}_2$	-234.2	-208.7	-254.3	-113.2	-133.0	-48.1
TS_{42/45b}	-131.8	-121.4	-131.7	-65.8	[a]	[a]
45b	-258.5	-270.0	-268.8	-179.9	-248.5	-111.8
$[\text{M}(\text{CNH}_2)]^+ + \text{H}_2$	-205.1	-202.9	-224.9	-155.9	-185.2	-74.2

[a] Diese Struktur konnte auf der Potentialhyperfläche nicht lokalisiert werden.

mechanistisch einer σ -Bindungsmetathese und führen zu den isomeren Komplexen **45a** und **45b**, welche molekularen Wasserstoff unter Bildung der jeweiligen $[\text{M}(\text{CH}_2\text{N})]^+$ -Isomere eliminieren. Für Nickel und Palladium entspricht dabei $[\text{M}(\text{CHNH})]^+$ dem thermodynamisch (um circa 30 kJ mol⁻¹) stabileren Produkt, während sich für Platin als energetisch bevorzugte Struktur das Ion $[\text{M}(\text{CNH}_2)]^+$ ergibt; alle drei Spezies besitzen einen Singulettgrundzustand. Geht man davon aus, dass ein Spinwechsel nicht erfolgt, so unterscheiden sich die Barrieren **TS_{42/45a}** und **TS_{42/45b}** für Nickel und Palladium (4.3 kJ mol⁻¹ bzw. 10.0 kJ mol⁻¹) nur geringfügig; eine Begünstigung von $[\text{M}(\text{CHNH})]^+$ im Vergleich zu $[\text{M}(\text{CNH}_2)]^+$ sollte daher maßgeblich durch die Thermochemie begründet sein.

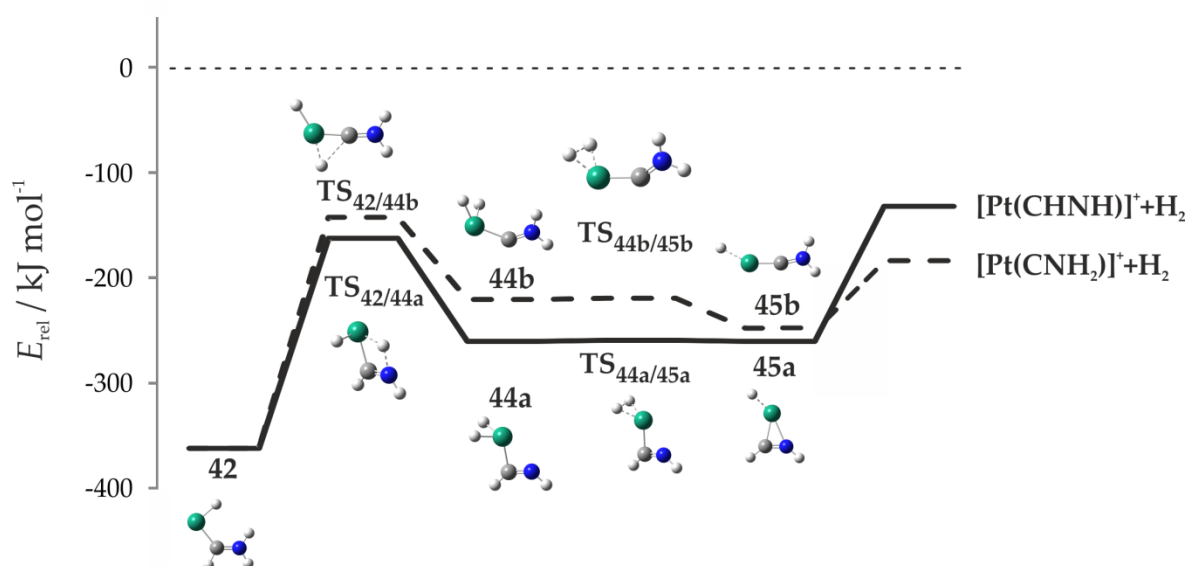


Abbildung 7.18 Schematische Darstellung der mit einer oxidativen Addition/reduktiven Eliminierung assoziierten Bildung von $[\text{Pt}(\text{CHNH})]^+$ (durchgezogene Linie) und $[\text{Pt}(\text{CNH}_2)]^+$ (gestrichelte Linie) für den Singulettzustand. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen gezeigt. C ●, H ●, N ●, Pt ●.

Bei der Berechnung der Reaktionsbarrieren des $[\text{Pt}(\text{CH})]^+/\text{NH}_3$ -Paares konnte für $\text{TS}_{42/45a}$ nur der Triplettzustand und $\text{TS}_{42/45b}$ für keinen der beiden Spinzustände lokalisiert werden. Wie erwähnt, entsprechen diese Übergangszustände einer σ -Bindungsmetathese; für Platin konvergieren die Rechnungen hingegen zu Strukturen, die der Reaktionssequenz einer oxidativen Addition (OA) und anschließender reduktiven Eliminierung (RE) entsprechen, Abbildung 7.18. Derartige Unterschiede wurden auch für die durch die Übergangsmetallhydride $[\text{MH}]^+$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) vermittelte Dehydrierung von Methan,^[251,471] und die degenerierten Reaktionen der $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+/\text{CH}_4$ -Paare ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$) beobachtet.^[472] Beispiele für OA/RE-Prozesse zeigen sich dabei hauptsächlich in Systemen mit elektronenreichen, späten 4d- und 5d-Übergangsmetallen,^[225,473] während σ -Bindungsmetathesemechanismen typischerweise für d^0 -Systeme anzunehmen sind.^[474-476] Wie in den Kapiteln 5.1 und 5.3 gezeigt, verläuft auch die N-H-Bindungsaktivierung für die kationischen 3d-

Übergangsmetallhydride und -hydroxide gemäß einer σ -Bindungsmetathese; diese Komplexe verfügen über eine freie Koordinationsstelle, tragen weniger als 16 Außenelektronen und erfüllen so die Anforderungen für das Ablaufen eines solchen Prozesses.^[272] Eine Sequenz aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung wird vor allem dann beobachtet, wenn relativ hohe Oxidationsstufen zugänglich sind.^[477,478] Da Nickel in seinen Verbindungen hauptsächlich in der Oxidationsstufe II vorliegt, wird ein Mechanismus bevorzugt, der auf einer σ -Bindungsmetathese basiert; für Platin ist aufgrund der relativistischen 5d-Orbitalexpansion die Oxidationsstufe IV begünstigt, weshalb eine Sequenz aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung favorisiert wird.^[155] Im Zuge dieser Reaktion, Abbildung 7.18, werden in einem ersten Schritt die Platindihydridkomplexe **44a** und **44b** gebildet; die mit der Bildung von **44a** assoziierten Barriere ($\text{TS}_{42/44a}$) ist energetisch um circa 20 kJ mol^{-1} gegenüber $\text{TS}_{42/44b}$ begünstigt. Die Bildung der σ -Wasserstoffkomplexe **45a** und **45b** erfolgt schließlich nahezu barriereelos (1.0 kJ mol^{-1} bzw. 1.1 kJ mol^{-1} relativ zu **44a** und **44b**).

Ausgehend von **41** ist ein weiteres Szenario zur Bildung von $[\text{M}(\text{CNH}_2)]^+$ denkbar. Dabei wird zunächst das Wasserstoffatom der CH-Funktionalität auf das Metallzentrum übertragen, welches dann mit einem Wasserstoffatom der NH_3 -Gruppe ein H_2 -Molekül bildet. Während die Bildung des $[\text{HM}(\text{CNH}_3)]^+$ -Intermediates zwar kinetisch und thermodynamisch möglich wäre, scheidet dieser Reaktionspfad dennoch aus, da die mit der Bildung von $[(\text{H}_2)\text{M}(\text{CNH}_2)]^+$ (**45b**) aus $[\text{HM}(\text{CNH}_3)]^+$ assoziierten Barrieren energetisch oberhalb des Eintrittskanals liegen (^1Ni : 53.2 kJ mol^{-1} , ^1Ni : 28.2 kJ mol^{-1} , ^1Pt : 9.9 kJ mol^{-1}).

Vergleicht man die zuvor beschriebenen Reaktionspfade und Energieprofile mit den experimentellen Daten der $[M(\text{CH})]^+/\text{NH}_3$ -Systeme ($M = \text{Ni}, \text{Pt}$), so stimmen diese qualitativ überein. Das für Nickel beobachtete 1 : 2.1 : 2.5 Verhältnis von $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{N})]^+$ zu $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ zu $[\text{Ni}(\text{CHNH}_2)]^+$ beruht eher auf kinetischen als auf thermodynamischen Aspekten, da letztere (unter Ausschluss eines TSR-Szenarios) eine umgekehrte Reihenfolge erwarten lassen würden. Ausgehend von **42** ist eine Dissoziation zu $[\text{Ni}(\text{CHNH}_2)]^+/\text{H}$ gegenüber der Bildung der geordneten Übergangsstrukturen $\text{TS}_{42/43}$, $\text{TS}_{42/45a}$ und $\text{TS}_{42/45b}$ entropisch bevorzugt. Eine abschließende Aussage ist jedoch deshalb schwierig, da es nicht gelang $^3\text{TS}_{41/42}$ auf der Potentialhyperfläche zu lokalisieren.

Da sowohl $\text{TS}_{42/45a}$ wie auch $\text{TS}_{42/45b}$ energetisch oberhalb des jeweils dazugehörigen Austrittskanals liegen, resultieren die für die $[\text{Ni}(\text{CD})]^+/\text{NH}_3$ - und $[\text{Ni}(\text{CH})]^+/\text{ND}_3$ -Paare beobachteten Produktverhältnisse ausschließlich aus den unterschiedlichen Reaktionsmechanismen der Dehydrierung; eine Equilibrierung der Wasserstoffpositionen (*scrambling*) scheidet hier aus. Dass $[\text{Ni}(\text{CHNH})]^+$ im Vergleich zu $[\text{Ni}(\text{CNH}_2)]^+$ bevorzugt gebildet wird, erklärt sich durch die mit dem ersteren Produkt assoziierte günstigere Thermochemie; wird ein Spinzustandswechsel angenommen, so begünstigt auch die Reaktionskinetik die Bildung von $[\text{Ni}(\text{CHNH})]^+$.

Für Platin korreliert das gegebene Produktverhältnis $[\text{NH}_4]^+ : [\text{CH}_2\text{NH}_2]^+ : [\text{Pt}(\text{CH}_2\text{N})]^+$ von 1 : 2.5 : 3.6 qualitativ mit den thermochemischen Daten. Die Bildung von $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ sollte hier nahezu ausschließlich über $\text{TS}_{41/42}$ sowie $\text{TS}_{42/43}$ verlaufen, da $^3\text{TS}_{41/43}$ mit -5.7 kJ mol^{-1} nur wenig unterhalb des Eintrittskanals liegt. Die für die isotopologen Paare beobachteten Reaktionen, Gl. (7.33) und (7.34), deuten darauf hin, dass die Bildung von $[\text{Pt}(\text{CNH}_2)]^+$ gegenüber der von

$[\text{Pt}(\text{CHNH})]^+$ bevorzugt ist; dieses Ergebnis resultiert aus einer günstigeren Thermochemie für das $[\text{Pt}(\text{CNH}_2)]^+/\text{H}_2$ -Paar. Da jedoch $\text{TS}_{42/44a}$ energetisch unterhalb des Austrittskanals liegt, ist das beobachtete Produktverhältnis auch durch H/D-Austauschprozesse beeinflusst.

In Tabelle 7.9 sind ausgewählte Bindungslängen für die in den Abbildungen 7.16 und 7.17 gezeigten Spezies zusammengestellt. Die M–C-Bindungslängen in $[\text{M}(\text{CH})]^+$ (M = Ni, Pd, Pt) entsprechen den mit Pyykkös Dreifachbindungsmodell berechneten Werten und somit den von Metallcarbinen.^[315] Dieser Charakter bleibt auch in **40** und $\text{TS}_{40/41}$ erhalten, und erst in **41** wird die M–C-Bindung um circa 0.1 Å aufgeweitet.^[316] Diese Bindungsverlängerung setzt sich schließlich fort, weshalb in **43** die M–C-Abstände so groß sind, dass die Werte des Einfachbindungsmodells überschritten werden und sich eine koordinative Bindung ergibt.^[316,317] Vergleicht man $r(\text{C–N})$ von **43** mit dem Wert in $[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ ($r(\text{C–N}) = 1.27$ Å), so ist diese um circa 0.1 Å verlängert; die Übertragung von Elektronendichte in antibindende Orbitale des Ligand führt zu einer Schwächung der Bindung.

Die Bildung von $[\text{M}(\text{CHNH})]^+$ und $[\text{M}(\text{CNH}_2)]^+$, ausgehend von **42**, geht erwartungsgemäß mit deutlich unterschiedlichen Änderungen der Bindungslängen einher. Die für $r(\text{M–C})$ in **42** resultierenden Werte liegen zwischen denen, die für eine Einfach- bzw. Zweifachbindung zu erwarten wären.^[316,317] Bei der Bildung von $[\text{M}(\text{CHNH})]^+$ wird die M–C-Bindung nur unwesentlich um 0.02 Å bis 0.05 Å verlängert. Die M–N-Bindungssituation in $[\text{M}(\text{CHNH})]^+$ unterscheidet sich je nach Metall; für Nickel entspricht $r(\text{Ni–N})$ einer Einfachbindung während die Abstände für Palladium und Platin um 0.18 Å bzw. 0.12 Å über den Werten einer M–N-Einfachbindung liegen. Die C–N-Bindung der CH_2NH_2 -Einheit entspricht in allen drei Fällen einer Doppelbindung. Die

Änderungen der Bindungslängen im Bildungsprozess von $[M(CNH_2)]^+$ sind im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen deutlich ausgeprägter. Ausgehend von **42** wird die M–C-Bindung um 0.13 Å bis 0.17 Å verkürzt und auch der C–N-Bindungsabstand verkleinert sich. Die für $[M(CNH_2)]^+$ festgestellten M–C-Bindungslängen liegen zwischen den aus dem Doppel- und Dreifachbindungsmodell abgeleiteten Werten und der für die C–N-Bindung resultierende Abstand entspricht dem einer Doppelbindung.^[315,316]

Tabelle 7.9 Ausgewählte Bindungslängen (r , in Å) der in den Abbildungen 7.16 und 7.17 dargestellten Spezies.

	Ni			Pd			Pt		
	r (M–C)	r (M–N)	r (C–N)	r (M–C)	r (M–N)	r (C–N)	r (M–C)	r (M–N)	r (C–N)
[M(CH)]⁺	1.61 (1.77)			1.75 (1.85)			1.69 (1.84)		
40	1.61 (1.77)	2.00 (2.00)		1.74 (1.86)	2.18 (2.17)		1.71 (1.80)	2.17 (2.17)	
TS_{40/41}	1.61 (1.75)	2.60 (2.35)	2.39 (2.18)	1.77 (1.85)	2.81 (2.55)	2.46 (2.30)	1.70 (1.79)	2.92 (2.70)	2.87 (2.40)
41	1.70 (1.85)		1.52 (1.50)	1.86 (1.96)		1.52 (1.50)	1.79 (1.91)		1.52 (1.50)
TS_{41/42}	1.73		1.43	1.90 (1.95)		1.42 (1.42)	1.83 (1.94)		1.44 (1.43)
42	1.80 (2.01)		1.29 (1.29)	1.93 (2.06)		1.29 (1.29)	1.90 (2.02)		1.29 (1.29)
TS_{42/43}	1.78 (1.87)		1.31 (1.32)	1.95 (2.05)		1.30 (1.31)	2.00 (2.01)		1.33 (1.32)
TS_{41/43}	1.87 (1.87)		1.47 (1.48)	(1.98)		(1.47)	(1.92)		(1.48)
43	1.87 (1.98)		1.41 (1.37)	2.04 (2.25)		1.37 (1.35)	2.03 (2.12)		1.41 (1.37)
TS_{42/45a}	1.85 (1.98)		1.25 (1.25)	1.94 (2.13)		1.26 (1.24)	(2.05)		(1.24)
45a	1.85 (1.92)	1.83 (2.06)	1.23 (1.24)	1.98 (2.15)	2.12 (3.00)	1.21 (1.22)	1.95 (2.05)	2.10 (2.83)	1.22 (1.22)
[M(CHNH)]⁺	1.82 (1.90)	1.83 (2.14)	1.23 (1.24)	1.95 (2.12)	2.20 (2.81)	1.20 (1.21)	1.95 (2.02)	2.06 (2.74)	1.22 (1.21)
TS_{42/45b}	1.75 (1.83)		1.28 (1.27)	1.96 (1.99)		1.28 (1.27)			
45b	1.64 (1.84)		1.27 (1.26)	1.82 (1.97)		1.27 (1.27)	1.77 (1.91)		1.27 (1.27)
[M(CNH₂)]⁺	1.64 (1.84)		1.27 (1.26)	1.80 (1.94)		1.27 (1.27)	1.73 (1.87)		1.27 (1.27)

8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde anhand ausgewählter Beispiele gezeigt, wie durch Übergangsmetalle die Aktivierung von Ammoniak sowie C-N-Kupplungsprozesse vermittelt werden können. Durch massenspektrometrische Untersuchungen in Verbindungen mit Markierungsexperimenten und quantenchemischen Rechnungen wurden die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen studiert und aufgeklärt. Im ersten Teil wurden die N-H-Bindungsaktivierung von Ammoniak durch „nackte“ und ligierte Übergangsmetalle der formalen Oxidationsstufen I bis III sowie die damit verbundenen Ligandeneffekte besprochen. Im Anschluss daran wurden C-N-Bindungsknüpfungen, ausgehend von Komplexen mit sowohl M-N- wie auch M-C-Bindungen untersucht.

Die Thermochemie der Ammoniakaktivierung durch „nackte“ Metallkationen der ersten, zweiten und dritten Übergangsreihe wurde mit Blick auf die experimentell ermittelten Daten der Böhme-Gruppe^[153] quantenchemisch untersucht. Dabei konnten qualitative Aussagen zu den beobachteten Dehydrierungsprozessen für $M = \text{Sc, Ti, Y, Zr, Nb, La, Hf, Ta, W und Os}$, sowie über die Notwendigkeit einer Zweizustandsreaktivität,^[146-149] getroffen werden. Da auch die Entstehung von $[\text{Mo}(\text{NH})]^+$ aufgrund der Reaktionsenthalpie möglich sein sollte, diese aber im Experiment nicht beobachtet wurde, wurde auf eine kinetische Barriere oberhalb des Eintrittskanals geschlossen. Lediglich für die Bildung von $[\text{Ir}(\text{NH}_2)]^+$ besteht ein Widerspruch zwischen Experiment und berechneter Thermochemie.

Die Einflüsse der Liganden wurden für die 3d-Übergangsmetalle der Oxidationsstufe II anhand der $[\text{M}(\text{L})]^+$ -Ionen experimentell ($M = \text{Sc - Ni, Zn; L} = \text{H, F, Cl, Br, I, OH}$) und quantenchemisch ($M = \text{Sc - Zn; L} = \text{H, OH}$) untersucht. Für die kationischen Übergangsmetallhydride $[\text{MH}]^+$ wurden drei Primärreaktionen

beschrieben: *i*) Eliminierung von H_2 durch N–H-Bindungsaktivierung, *ii*) Ligandenaustausch zu $[\text{M}(\text{NH}_3)]^+$ und *iii*) Protonentransfer unter Bildung von $[\text{NH}_4]^+$. Theoretische Untersuchungen zeigten eine σ -Bindungsmetathese als zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus der N–H-Bindungsaktivierung.

Die untersuchten Metallhalogenide $[\text{MX}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) liefern im Allgemeinen drei Produkte: *i*) $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+/\text{HX}$, *ii*) $[\text{M}(\text{NH}_3)]^+/\text{X}$ sowie *iii*) $[\text{MX}(\text{NH}_3)]^+$; für $[\text{TiX}]^+$ wurde zudem die Bildung von $[\text{TiX}(\text{NH})]^+$ und $[\text{TiX}(\text{NH}_2)]^+$ beobachtet. Da sich die Reaktionskanäle und relativen Geschwindigkeiten aus einem Wechselspiel von Metallzentrum und Ligand ergeben, konnten keine generellen Trends abgeleitet werden; es ist lediglich festzustellen, dass das reaktivste Fluorid durch $[\text{ZnF}]^+$ repräsentiert wird, während für $[\text{MX}]^+$ die Chloride, Bromide und Iodide der Nickelspezies die größten Effizienzen aufwiesen.

Für die Übergangsmetallhydroxide $[\text{M}(\text{OH})]^+$ wurden hauptsächlich zwei Reaktionen beobachtet, nämlich N–H-Bindungsaktivierung durch Eliminierung von H_2O sowie die Bildung des Adduktkomplexes $[\text{M}(\text{OH})(\text{NH}_3)]^+$. Wie schon für die $[\text{MH}]^+/\text{NH}_3$ -Systeme beschrieben, entspricht der zugrundeliegende Mechanismus einer σ -Bindungsmetathese, in diesem Fall jedoch mit Barrieren unterhalb des Austrittskanals.

In Tabelle 7.1 ist zusammengefasst, aus welchen Ionen die Metallamidkationen $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ unter thermischen bzw. quasi-thermischen Bedingungen gebildet werden können. Demnach sind, mit Ausnahme von Vanadium und Kupfer, alle Amide zugänglich und können auf den beschriebenen Wegen dargestellt werden. Diese Informationen sind vor allem für weitere Reaktivitätsstudien der $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+$ -Ionen von Vorteil, Untersuchungen deren Potential im zweiten Teil dieser Arbeit am Beispiel von $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ belegt wurde.

Tabelle 8.1 Bildung der jeweiligen Metallamidkationen $[M(NH_2)]^+$ aus den in dieser Arbeit untersuchten ligierten Metallkationen der Oxidationsstufe II.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$[MH]^+$	√	√		√	√	√	√	√		
$[MF]^+$				√	√	√	√	√		√
$[MCl]^+$				√			√	√		√
$[MBr]^+$										
$[MI]^+$										
$[M(OH)]^+$				√	√	√	√	√		√

Die Metalloxidkationen wurden stellvertretend für ligierte Metalle der formalen Oxidationsstufe III besprochen. Dabei zeigte sich, dass eine Ammoniakaktivierung durch die mittleren und späten 3d-Metalle vermittelt wird und in zwei Hauptreaktionen ihre Ausprägung findet: *i*) Dehydratisierung unter Bildung von $[M(NH)]^+$ sowie *ii*) einem Wasserstoffatomtransfer, der zu $[M(OH)]^+$ führt. Zusätzlich wird die Übertragung eines Sauerstoffatoms von $[MO]^+$ auf NH_3 für $M = Ni$ und Zn beobachtet, wobei neutrales bzw. ionisiertes Hydroxylamin entstehen. Den quantenchemischen Rechnungen zufolge ist die Bildung von $[M(NH)]^+$ für die Oxide von Scandium bis Vanadium endotherm, für die folgenden mittleren und späten Übergangsmetalle hingegen exotherm; die Bildung von $[M(OH)]^+$ ist für $[MnO]^+$ und die folgenden Metalloxidkationen mit negativen Reaktionsenthalpien verbunden, und der Sauerstoffatomtransfer ist aus thermochemischen Gründen auf die Oxide von Nickel bis Zink beschränkt. Durch die so gezeigten Reaktivitäten, konnte die bislang auf Scandium, Titan und Eisen beschränkte Zugänglichkeit von kationischen Metallimiden $[M(NH)]^+$ dahingehend erweitert werden,^[131,321] dass diese nun auch für die 3d-Übergangsmetalle, mit Ausnahme von Kupfer und Vanadium, erzeugt werden können. Durch die von Dietl et al. benutzte Methode zur Erzeugung von $[CuO]^+$ könnten Experimente nun auch auf dieses System ausgedehnt werden,^[479] das gemäß quantenchemischen Rechnungen $[Cu(NH)]^+$ liefern sollte.

Tabelle 8.2 Zugänglichkeit der kationischen Metallimide $[M(NH)]^+$ durch bereits beschriebene Reaktionen von $[M]^+$ sowie durch die in dieser Arbeit untersuchten Metalloxydkationen $[MO]^+$.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$[M]^+$	✓	✓								
$[MO]^+$				✓	✓	✓	✓	✓		✓

Eine Erweiterung der Studien zur C–N-Bindungsknüpfung durch Reaktionen kationischer Metallimide mit Kohlenwasserstoffen^[128,320,321] könnte auf die anderen Elemente der ersten Übergangsreihe (mit Ausnahme von Vanadium) ausgedehnt und somit Erkenntnisse über das Verhältnis von Reaktivität und Selektivität beim Wechsel des Metallzentrum gewonnen werden. Dies scheint vor allem deshalb angebracht, da in der kondensierten Phase für Imidkomplexe der mittleren und späten Übergangsmetalle Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer vor allem Wasserstofftransferprozesse beobachtet wurden;^[480–488] zu C–N-Bindungsknüpfungen kommt es nur in wenigen Fällen.^[483,488–491]

C–N-Kupplungsprozesse sind in dieser Arbeit in zwei Teilbereiche untergliedert: Zum einen wurden die Reaktionen von M–N-Spezies mit Kohlenwasserstoffen, am Beispiel von $[Ni(NH_2)]^+$ in der Reaktion mit Acetylen und Ethylen, besprochen, zum anderen wurde durch die Reaktionen von $[M(CH_3)]^+$ (M = Zn, Cd, Hg) und $[M(CH)]^+$ (M = Ni, Pd, Pt) mit Ammoniak auch die C–N-Bindungsknüpfung, ausgehend von M–C-Verbindungen, diskutiert.

In der Reaktion von $[Ni(NH_2)]^+$ mit C_2H_4 wurden die Produktpaare $Ni/[C_2H_6N]^+$ und $[Ni(C_2H_4N)]^+/H_2$ in Primärprozessen gebildet. $[Ni(C_2H_4N)]^+$ ist zudem so reaktiv, dass in einer Sekundärreaktion unter C–C-Bindungsbruch und C–C-Bindungsknüpfung $[Ni(C_4H_6N)]^+$ und H_2 entstehen. Anhand quantenchemischer Rechnungen wurden die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen aufgeklärt. Auch für das $[Ni(NH_2)]^+/C_2H_2$ -Paar wurden ähnlich effiziente

Reaktionen beobachtet, wobei, neben den beiden Primärprodukten $\text{Ni}/[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}]^+$ und $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})]^+/\text{H}$, in einer sehr effizienten Sekundärreaktion auch $[\text{Ni}(\text{CHN})]^+$ gebildet wird. Vor allem die aus dem $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ -Paar gezogenen mechanistischen Aspekte können dazu genutzt werden, die bislang auf 4d- und 5d-Übergangsmetalle beschränkten Hydroaminierungsreaktionen^[272] auf die 3d-Elemente auszudehnen. Ferner könnten Studien bezüglich der Reaktivitäten von $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ -Systemen innerhalb der ersten Übergangsreihe, aber auch innerhalb der Nickelgruppe, einen Beitrag für ein tieferes Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen leisten.

Massenselektierte $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ -Ionen ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) reagieren mit Ammoniak unter Bruch der Metall-Kohlenstoff-Bindung und führen zum C-N-Kupplungsprodukt $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$. Die Bildung von *N*-protoniertem Methylamin geht mit dem Austritt eines neutralen Metallatoms einher. Für die $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+/\text{NH}_3$ - und $[\text{M}(\text{NH}_2)]^+/\text{CH}_4$ -Paare ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) konnten hingegen weder N-H- noch C-H-Bindungsaktivierungsprozesse festgestellt werden. Anhand theoretischer Studien wurde gezeigt, dass $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ in einer Gasphasen- $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion entsteht, wobei ein neutrales Metallatom als neuartige Abgangsgruppe fungiert. Dieser Prozess verläuft unter Inversion der Konfiguration am Kohlenstoffzentrum; der entsprechende Retentionsprozess ist durch eine kinetische Barriere inhibiert. Für diese Reaktionen könnten Dynamiksimulationen helfen, die zugrundeliegenden Mechanismen genauer zu verstehen. Bezüglich einer Übertragung dieser Reaktionen in die kondensierte Phase erscheint die Verwendung von Quecksilberverbindungen am erfolgversprechendsten. Da jedoch bekannt ist, dass in der Reaktion von $[\text{Hg}(\text{CH}_3)]^+$ -halogeniden mit Ammoniak unlösliche $[(\text{NH}_3)\text{Hg}(\text{CH}_3)]^+$ -Komplexe entstehen,^[492-494] erscheint eine Absättigung der zweiten Valenz, durch z. B. 2,2'-Bipyridin,^[495,496] unumgänglich. Ferner würde die Verwendung von Alkylaminen als Nukleophil die Stabilität des gebildeten Ammonium-Ions erhöhen.^[497,498]

$[M(CH)]^+$ -Ionen ($M = Ni, Pt$) gehen mit Ammoniak ebenfalls C–N-Kupplungsprozesse ein und führen dabei mit $M/[CNH_4]^+$, $[M(CHNH)]^+/H_2$ sowie $[M(CNH_2)]^+/H_2$ zu gleichen und mit $[Ni(CHNH_2)]^+/H$ und $Pt/[NH_4]^+$ auch zu verschiedenen Reaktionsprodukten. Basierend auf quantenchemischen Rechnungen wurde die Ursache des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens aufgeklärt und Vorhersagen über das experimentell nicht untersuchte $[Pd(CH)]^+/NH_3$ -System getroffen. Bedingt durch die Unterschiede in Reaktivität und Selektivität der $[M(CH_2)]^+$ -Spezies ($M = Fe, Co, Rh, W, Os, Ir, Pt, Au$) in der Reaktion mit Ammoniak,^[62] erscheint eine Ausweitung der Studien auf Metallcarbine $[M(CH)]^+$ außerhalb der Nickelgruppe sinnvoll und könnte so zu einem besseren Verständnis der damit verbundenen C–N-Kupplungsreaktionen beitragen. Die Verwendung von Acetatderivaten, wie z. B. Propionat, Pivalat und Trifluoracetat, könnte zudem zu länger-kettigen Carbinen führen und somit neue Reaktionspfade eröffnen.

9. Anhang

9.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von ABCR, Acros Organics, Alfa-Aesar und Sigma Aldrich bezogen. Die Scandiumhalogenide, mit Ausnahme von Scandiumchlorid Hexahydrat, wurden aus Scandium(III)-carbonat-Hydrat und den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gewonnen. Die Bromide und Iodide von Chrom, Kobalt und Mangan wurden durch Auflösen der Metalle in Brom- bzw. Iodwasserstoffsäure erhalten. Titanocendifluorid $\text{Ti}(\text{Cp})_2\text{F}_2$ wurde entsprechend der Literatur dargestellt.^[499]

Die eingesetzten Gase wurden von den folgenden Lieferanten bezogen und entsprechen den vom Hersteller angegebenen Reinheitsgraden: Acetylen ohne Lösungsmittel (Linde Gase), Ammoniak N38 wasserfrei (Air Liquide), Ethen 2.5 (Westfalen Gas), Methan 4.5 (Westfalen Gas), Xenon 4.0 (Westfalen Gas).

Die deuteriummarkierten Verbindungen wurden von Sigma Aldrich sowie CDN-Isotopes bezogen. Bezüglich des Grades der Deuterierung gelten die folgenden Angaben: ND_3 99.0 Atom-% D, (E)- und (Z)- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ 99.7 Atom-% D, C_2D_4 99.0 Atom-% D, C_2D_2 99.0 Atom-% D.

9.2 Erzeugung der untersuchten Ionen

Die in den Tabellen 9.1 - 9.3 gezeigten Lösungen wurden über eine Spritzenpumpe (ca. $4 \mu\text{L min}^{-1}$) in die ESI-Quelle des *VG-Bio Q* eingeleitet; die mit Deuterium markierten Ionen wurden durch Verwendung der volldeuterierten Lösungsmittel erhalten. Das Ausmaß der Fragmentierungen der Vorläufer-Ionen wurde durch Stöße mit Stickstoff in der ESI-Quelle über die Konusspannung kontrolliert. Die gemessenen Ionenintensitäten wurden mit den zu erwartenden Isotopenmustern

überprüft.^[500] Für die Ionen/Molekül-Reaktionen wurde die Stoßenergie im Hexapol (E_{lab}) nominell auf 0 eV gesetzt, was die Untersuchung von quasi-thermischen Reaktionen ermöglicht und in der Literatur ausführlich dargestellt worden ist.^[269,280,501,502]

Tabelle 9.1 Zur Erzeugung der in den Kapiteln 5 und 6 untersuchten Ionen verwendete Metallsalze (M = Sc - Mn) und Lösungsmittel.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn
[MH] ⁺	ScCl ₃ × 6 H ₂ O (CH ₃ OH)	TiCl ₄ (CH ₃ OH)	VCl ₃ (CH ₃ OH)	CrCl ₃ × 3 THF (CH ₃ OH)	MnCl ₂ × 4 H ₂ O (CH ₃ OH)
[MF] ⁺	ScF ₃ × n H ₂ O (H ₂ O)	Ti(Cp) ₂ F ₂ (ACN)	VF ₃ (ACN)	CrF ₃ (H ₂ O)	MnF ₂ × n H ₂ O (H ₂ O)
[MCl] ⁺	ScCl ₃ × 6 H ₂ O (H ₂ O)	TiCl ₄ (ACN)	VCl ₃ (CH ₃ OH)	CrCl ₃ (H ₂ O)	MnCl ₂ × 4 H ₂ O (CH ₃ OH)
[MBr] ⁺	ScBr ₃ × n H ₂ O (H ₂ O)	TiBr ₄ (ACN)	VBr ₃ (ACN)	CrBr ₃ × n H ₂ O (H ₂ O)	MnBr ₂ × n H ₂ O (H ₂ O)
[MI] ⁺	ScI ₃ × n H ₂ O (H ₂ O)	TiI ₄ (ACN)	VI ₃ (ACN)	CrI ₃ × n H ₂ O (H ₂ O)	MnI ₂ × n H ₂ O (H ₂ O)
[M(OH)] ⁺	ScCl ₃ × 6 H ₂ O (H ₂ O)	TiO(SO ₄) (H ₂ O/H ₂ O ₂)	VCl ₃ (H ₂ O)	CrCl ₃ (H ₂ O)	MnCl ₂ × 4 H ₂ O (H ₂ O)
[MO] ⁺	Sc(NO ₃) ₃ × H ₂ O (CH ₃ OH)	TiCl ₄ (CH ₃ OH)	VO(O- <i>i</i> Pr) ₃ (CH ₃ OH)	Cr(NO ₃) ₃ × 9 H ₂ O (CH ₃ OH)	Mn(NO ₃) ₂ × 4 H ₂ O (CH ₃ OH)

Tabelle 9.2 Zur Erzeugung der in den Kapiteln 5 und 6 untersuchten Ionen verwendete Metallsalze (M = Fe - Zn) und Lösungsmittel.

	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
[MH] ⁺	FeBr ₃ (CH ₃ OH)	CoCl ₂ × 6 H ₂ O (CH ₃ OH)	NiI ₂ (CH ₃ OH)	CuCl ₂ × 2 H ₂ O (CH ₃ OH)	ZnCl ₂ (CH ₃ OH)
[MF] ⁺	FeF ₂ × 4 H ₂ O (H ₂ O)	CoF ₃ (H ₂ O)	NiF ₂ × 4 H ₂ O (D ₂ O)	CuF ₂ × 2 H ₂ O (D ₂ O)	ZnF ₂ × n H ₂ O (H ₂ O)
[MCl] ⁺	FeCl ₂ × 6 H ₂ O (CH ₃ OH)	CoCl ₂ × 6 H ₂ O (CH ₃ OH)	NiCl ₂ × 6 H ₂ O (CH ₃ OH)	CuCl ₂ × 2 H ₂ O (CH ₃ OH)	ZnCl ₂ (CH ₃ OH)
[MBr] ⁺	FeBr ₃ (CH ₃ OH)	CoBr ₂ × n H ₂ O (CH ₃ OH)	NiBr ₂ × 3 H ₂ O (CH ₃ OH)	CuBr ₂ × 4 H ₂ O (CH ₃ OH)	ZnBr ₂ × n H ₂ O (H ₂ O)
[MI] ⁺	FeI ₂ (CH ₃ OH)	CoI ₂ × n H ₂ O (CH ₃ OH)	NiI ₂ (CH ₃ OH)		ZnI ₂ × n H ₂ O (H ₂ O)
[M(OH)] ⁺	FeCl ₂ × 6 H ₂ O (H ₂ O)	CoCl ₂ × 6 H ₂ O (H ₂ O)	NiCl ₂ × 6 H ₂ O (H ₂ O)	CuCl ₂ × 2 H ₂ O (H ₂ O)	ZnCl ₂ (H ₂ O)
[MO] ⁺	Fe(NO ₃) ₃ × 9 H ₂ O (CH ₃ OH)	Co(NO ₃) ₂ × 6 H ₂ O (CH ₃ OH)	Ni(NO ₃) ₂ × 6 H ₂ O (CH ₃ OH)	Cu(NO ₃) ₂ × 3 H ₂ O (CH ₃ OH)	Zn(NO ₃) ₂ × 6 H ₂ O (CH ₃ OH)

Tabelle 9.3 Zur Erzeugung der in Kapitel 7 untersuchten Ionen verwendete Metallsalze und Lösungsmittel.

	Ni	Pd	Pt	Zn	Cd	Hg
$[M(NH_2)]^+$	NiI ₂ (Formamid)			ZnCl ₂ (Formamid)	CdCl ₂ (Formamid)	HgCl ₂ (Formamid)
$[M(CH_3)]^+$				Zn(OAc) ₂ (CH ₃ OH)	Cd(OAc) ₂ (CH ₃ OH)	HgCl(CH ₃) (ACN)
$[M(CH)]^+$	Ni(OAc) ₂ (CH ₃ OH)	Pd ₃ (OAc) ₆ (CH ₃ OH)	Pt ₄ (OAc) ₈ (CH ₃ OH)			

9.3 Bestimmung der Produktverhältnisse und der kinetischen Parameter

Zur Bestimmung der Produktverhältnisse wurden die Ionenintensitäten der Primärprodukte als Funktion des Partialdrucks des verwendeten Gases aufgetragen und gegen $p = 0$ extrapoliert.

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten wurden erhalten, indem $\ln(c(\text{Mutter-Ion})/c_0(\text{Mutter-Ion}))$ als Funktion des Gasdrucks aufgetragen wurde. Aus den unterschiedlichen Steigungen resultieren die relativen Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel}). Die Reaktionen der $[Ni(NH_2)]^+/C_2H_4^-$, $[Ni(NH_2)]^+/C_2H_2^-$ und $[M(CH_3)]^+/NH_3$ -Paare ($M = Zn, Cd, Hg$) wurden relativ zu Systemen mit bekannten Kinetikdaten, d.h. $[Pt]^+/CH_4$ und $[Ti]^+/NH_3$,^[134,503] untersucht und so die Geschwindigkeitskonstanten abgeleitet. Die Kollisionsrate^[86] wurde mit der *average-dipole orientation* (ADO) Methode berechnet.^[87]

Für die in Kapitel 6 beschriebenen Reaktionen der Metalloxydkationen $[MO]^+$ wurde die in einem ICR-Experiment ermittelte Geschwindigkeitskonstante des $[FeO]^+/NH_3$ -Paares als interne Referenz verwendet.^[259]

9.4 Protokoll der quantenchemischen Berechnungen

Die Berechnungen wurden mit den Programmen Gaussian03^[504] (für $[\text{MH}]^+/\text{NH}_3$, Kapitel 5.1) und Gaussian09^[505] durchgeführt. Dabei wurde mit Ausnahme der $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+/\text{NH}_3$ -Systeme (Kapitel 7.3) die Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des uneingeschränkten B3LYP-Funktional^[126,127] angewandt. Die verwendeten Basissätze sind in Tabelle 9.4 zusammengestellt.

Tabelle 9.4 Verwendete Basissätze und Pseudopotentiale.

Kapitel	System	Basissatz	Pseudopotential
4	$[\text{M}]^+/\text{NH}_3$ (M = Sc - Zn, Y - Cd, La - Hg)	def2-QZVP ^[157]	def2-QZVP ^[158]
5.1	$[\text{MH}]^+/\text{NH}_3$ (M = Sc - Zn)	def2-QZVP ^[157]	
5.2	$[\text{M}(\text{OH})]^+/\text{NH}_3$ (M = Sc - Zn)	def2-QZVP ^[157]	
6	$[\text{MO}]^+/\text{NH}_3$ (M = Sc - Zn)	def2-QZVP ^[157]	
7.1	$[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+/\text{C}_2\text{H}_4$	def2-QZVP ^[157]	
7.4	$[\text{M}(\text{CH})]^+/\text{NH}_3$ (M = Ni, Pd, Pt)	M: SDD ^[158,506] C, N, H: TZVP ^[507]	M: SDD ^[158]

Die angegebenen Energien (in kJ mol^{-1}) wurden stets um die Nullpunktschwingungsenergie korrigiert. Für die in Kapitel 7 angegebenen Reaktionspfade, wurden die intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) berechnet, um die Übergangszustände mit den zugehörigen Minima zu verbinden.^[508-511]

Zur Berechnung der in Kapitel 7.3 beschriebenen $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+/\text{NH}_3$ -Systeme wurden die Reaktionspfade zunächst auf B3LYP/def2-QZVP-Niveau energieminiert, und die Energien der so erhaltenen Geometrien für die selektierten Spezies (Intermediate, Übergangszustände) wurden durch Einzelpunktrechnungen unter Verwendung von CCSD(T)/def2-QZVP bestimmt.^[121] Diese wurden dann um die

Nullpunktschwingungsenergie (mit B3LYP berechnet) korrigiert. Für Cadmium und Quecksilber wurden quasi-relativistische Pseudopotentiale verwendet.^[158]

Referenzen

- [1] A. Ricci *Amino Group Chemistry: From Synthesis to the Life Science*, Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
- [2] S. A. Lawrence *Amines: Synthesis, Properties, and Applications*, Cambridge University Press: New York, **2004**.
- [3] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) Band XI/1*, 4. Aufl. (Hrsg.: E. Müller), Thieme: Stuttgart, **1957**.
- [4] H. Kwart, A. A. Khan, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1951.
- [5] D. S. Breslow, M. F. Sloan, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5349.
- [6] D. Carr, T. P. Seden, R. W. Turner, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 477.
- [7] R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 1400.
- [8] R. Breslow, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6728.
- [9] P. Müller, C. Fruit, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2905.
- [10] H. M. L. Davies, M. S. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3518.
- [11] A. R. Dick, M. S. Sanford, *Tetrahedron* **2006**, 62, 2439.
- [12] C. G. Liang, F. Collet, F. Robert-Peillard, P. Muller, R. H. Dodd, P. Dauban, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 343.
- [13] F. Collet, R. H. Dodd, P. Dauban, *Chem. Comm.* **2009**, 5061.
- [14] F. Collet, C. Lescot, C. G. Liang, P. Dauban, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10401.
- [15] J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2302.
- [16] D. N. Zalatan, J. Du Bois, *Top. Curr. Chem.* **2010**, 292, 347.
- [17] F. Collet, C. Lescot, P. Dauban, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1926.
- [18] C. M. Che, V. K. Y. Lo, C. Y. Zhou, J. S. Huang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1950.
- [19] T. A. Ramirez, B. G. Zhao, Y. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 931.
- [20] J. L. Roizen, M. E. Harvey, J. Du Bois, *Acc. Chem. Res.* **2012** (in press) DOI: 10.1021/ar200318q.
- [21] E. Haak, S. Doye, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 297.
- [22] T. E. Müller, K. C. Hultsch, M. Yus, F. Foubelo, M. Tada, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3795.
- [23] J. Haggin, *Chem. Eng. News* **1993**, 71, 23.
- [24] A. Ricci *Modern Amination Methods*, Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.
- [25] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen/mcs-2012-nitro.pdf>.
- [26] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [27] T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5012.
- [28] E. G. Bryan, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1328.
- [29] R. Koelliker, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 707.
- [30] J. Zhao, A. S. Goldman, J. F. Hartwig, *Science* **2005**, 307, 1080.
- [31] C. M. Fafard, D. Adhikari, B. M. Foxman, D. J. Mindiola, O. V. Ozerov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10318.
- [32] T. E. Hanna, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2677.
- [33] T. Kimura, N. Koiso, K. Ishiwata, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8880.
- [34] S. Aguado-Ullate, J. J. Carbo, O. Gonzalez-del Moral, A. Martin, M. Mena, J. M. Poblet, C. Santamaria, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6269.
- [35] I. Mena, M. A. Casado, P. Garcia-Orduna, V. Polo, F. J. Lahoz, A. Fazal, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11735.

- [36] H. Kameo, Y. Nakajima, K. Namura, H. Suzuki, *Organometallics* **2011**, 30, 6703.
- [37] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadiou, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439.
- [38] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 4288.
- [39] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6338.
- [40] J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1534.
- [41] G. D. Vo, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11049.
- [42] K. D. Hesp, M. Stradiotto, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1192.
- [43] J. L. Klinkenberg, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 86.
- [44] H. Schwarz, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, 25, 268.
- [45] J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1170.
- [46] K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1121.
- [47] D. Schröder, C. Heinemann, W. Koch, H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 273.
- [48] H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2319.
- [49] V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 951.
- [50] K. M. Ervin, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 20, 127.
- [51] U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321.
- [52] P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2832.
- [53] R. A. J. O'Hair, G. N. Khairallah, *J. Clust. Sci.* **2004**, 15, 331.
- [54] D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2336.
- [55] M. N. Eberlin, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2007**, 13, 19.
- [56] G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **2008**, 105, 18108.
- [57] M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2009**, 10155.
- [58] J. Roithova, D. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 666.
- [59] D. Agrawal, D. Schröder, *Organometallics* **2011**, 30, 32.
- [60] H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10096.
- [61] B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 308.
- [62] M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10614.
- [63] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3676.
- [64] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2004**, 23, 1132.
- [65] D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1986**, 97, 156.
- [66] R. Horn, G. Mestl, M. Thiede, F. C. Jentoft, P. M. Schmidt, M. Bewersdorf, R. Weber, R. Schlogl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4514.
- [67] D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **2008**, 105, 18114.
- [68] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 40.
- [69] J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3871.
- [70] G. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1964**, 280, 383.
- [71] A. P. Bruins, T. R. Covey, J. D. Henion, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2642.
- [72] T. R. Covey, R. F. Bonner, B. I. Shushan, J. Henion, R. K. Boyd, *Rap. Commun. Mass Spectrom.* **1988**, 2, 249.
- [73] T. R. Covey, A. P. Bruins, J. D. Henion, *Org. Mass. Spectrom.* **1988**, 23, 178.
- [74] J. W. Strutt III Baron Rayleigh, *Phil. Mag.* **1882**, 14, 184.
- [75] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2240.

- [76] M. Dole, R. L. Hines, L. L. Mack, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *Macromolecules* **1968**, *1*, 96.
- [77] G. Schmelzeisen-Redeker, L. Butfering, F. W. Rollgen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1989**, *90*, 139.
- [78] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2287.
- [79] B. A. Thomson, J. V. Iribarne, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4451.
- [80] W. Paul, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 739.
- [81] J. H. Gross *Mass Spectrometry*, 1. Aufl., Springer, **2004**.
- [82] W. Paul, H. Steinwedel, *Z. Naturforsch. A.* **1953**, *8*, 448.
- [83] W. Paul, M. Raether, *Z. Phys.* **1955**, *140*, 262.
- [84] J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, *20*, 169.
- [85] M. P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **1905**, *8*, 245.
- [86] G. Gioumousis, D. P. Stevenson *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 294.
- [87] T. Su, M. T. Bowers *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3027.
- [88] R. C. Dunbar, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, *11*, 309.
- [89] Für abweichende Beispiele siehe: D. Stöckigt, H. Hrušák, H. Schwarz *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1995**, *149/150*, 1, und die dort zitierte Literatur.
- [90] W. J. Moore, D. O. Hummel *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Walter deGruyter: Berlin, **1986**.
- [91] Für ein seltenes Beispiel des nicht-ergodischen Verhaltens von Radikalkationen siehe: G. Depke, C. Lifshitz, H. Schwarz, E. Tzidony *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 792.
- [92] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **1952**, *38*, 667.
- [93] R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. Coll. Chem.* **1951**, *55*, 894.
- [94] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 364.
- [95] G. M. Wieder, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1835.
- [96] O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 1617.
- [97] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1927**, *32*, 225.
- [98] L. S. Kassel, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **1928**, *14*, 23.
- [99] W. Forst *Unimolecular Reactions - A Concise Introduction*, Cambridge University Press, **2003**.
- [100] K. M. Weitzel, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 490.
- [101] W. N. Olmstead, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4219.
- [102] R. Zahradnik, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 306.
- [103] R. B. Cody, B. S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1982**, *41*, 199.
- [104] R. C. Burnier, R. B. Cody, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7436.
- [105] M. J. Polce, S. Beranova, M. J. Nold, C. Wesdemiotis, *J. Mass. Spectrom.* **1996**, *31*, 1073.
- [106] P. B. Armentrout in *Modern Mass Spectrometry* Band 225 (Hrsg.: C. A. Schalley), Springer-Verlag: Berlin, **2003**.
- [107] F. A. Carey, R. J. Sundberg *Advanced Organic Chemistry*, Plenum Press: New York, **1993**.
- [108] M. Gomez-Gallego, M. A. Sierra, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4857.
- [109] E. M. Simmons, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3066.
- [110] F. W. Patureau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4784.
- [111] M. Born, P. Jordan, *Z. Phys.* **1925**, *34*, 858.

- [112] M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, *Z. Phys.* **1926**, 35, 557.
- [113] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361.
- [114] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, 79, 489.
- [115] L. de Broglie, *C.R. Acad. Sci.* **1923**, 177, 507.
- [116] Vorlesung *Theoretische Chemie*, Prof. Dr. Leticia Gonzalez, Sommersemester 2009, Friedrich-Schiller-Universität Jena.
- [117] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457.
- [118] W. Ritz, *J. reine angew. Math.* **1908**, 135, 1.
- [119] P. Atkins, R. Friedman *Molecular Quantum Mechanics*, 4. Aufl., Oxford University Press: Oxford, NY, **2005**.
- [120] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256.
- [121] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 479.
- [122] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- [123] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [124] M. Alcamí, O. Mo, M. Yanez, *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, 20, 195.
- [125] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10757.
- [126] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [127] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [128] S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6606.
- [129] D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8280.
- [130] D. E. Clemmer, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 208.
- [131] D. E. Clemmer, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3008.
- [132] D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3084.
- [133] B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4879.
- [134] R. S. MacTaylor, W. D. Vann, A. W. Castleman, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5329.
- [135] R. Liyanage, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass. Spectrom.* **2005**, 241, 243.
- [136] Y. Song, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1995**, 357, 147.
- [137] M. Hendrickx, M. Ceulemans, K. Gong, L. Vanquickenborne, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8540.
- [138] Y. Nakao, T. Taketsugu, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 10863.
- [139] N. Russo, E. Sicilia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2588.
- [140] E. Sicilia, N. Russo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1471.
- [141] M. d. C. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 8937.
- [142] M. d. C. Michelini, E. Sicilia, N. Russo, M. E. Alikhani, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4862.
- [143] S. Chiodo, O. Kondakova, M. d. C. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, A. Irigoras, J. M. Ugalde, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1069.
- [144] M. d. C. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4944.
- [145] T. Taketsugu, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 8504.
- [146] P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 313.
- [147] P. B. Armentrout, *Science* **1991**, 251, 175.
- [148] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 139.
- [149] H. Schwarz, *Int. J. Mass. Spectrom.* **2004**, 237, 75.
- [150] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 75.
- [151] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2769.
- [152] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8344.

- [153] Die Daten wurden bislang lediglich auf einer Homepage veröffentlicht (abgerufen am 27.12.2010):
<http://www.chem.yorku.ca/profs/bohme/research/molecule/NH3.html>.
- [154] P. J. Marinelli, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4101.
- [155] A. F. Hollemann, E. Wiberg *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter deGruyter: Berlin, New York, **1995**.
- [156] R. Ruede, H. Troxler, C. Beglinger, M. Jungen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 203, 477.
- [157] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [158] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123.
- [159] X. H. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 5882.
- [160] X. H. Zhang, H. Schwarz, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, 129, 389.
- [161] E. Sicilia, N. Russo, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1471.
- [162] *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg: B. S. Freiser), Kluwer: Dordrecht, **1996**.
- [163] M. R. Sievers, Y. M. Chen, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6322.
- [164] V. Blagojevic, G. K. Koyanagi, V. V. Lavrov, G. Orlova, D. K. Bohme, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 389, 303.
- [165] A. Shayesteh, V. V. Lavrov, G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5602.
- [166] J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 629.
- [167] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [168] G. Ohanessian, M. J. Brusich, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7179.
- [169] G. Ohanessian, W. A. Goddard III, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 386.
- [170] J. B. Schilling, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1988**, 7, 194.
- [171] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., Walter deGruyter: Berlin, New York, **1995**.
- [172] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 231.
- [173] M. Ephritikhine, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2193.
- [174] S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2077.
- [175] A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233, 107.
- [176] G. S. McGrady, G. Guilera, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 383.
- [177] N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3856.
- [178] Z. M. Hou, M. Nishiura, T. Shima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2535.
- [179] W. Hieber, F. Leutert, *Naturwissenschaften* **1931**, 19, 360.
- [180] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3421.
- [181] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 451.
- [182] R. F. Wing, J. Cohen, J. W. Brault, *Astrophys. J.* **1977**, 216, 659.
- [183] M. Singh, *Astrophys. Space Sci.* **1988**, 141, 75.
- [184] T. J. Carlin, L. Sallans, C. J. Cassady, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6320.
- [185] Q. Zhang, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9755.
- [186] L. F. Halle, F. S. Klein, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2543.
- [187] S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* **1989**, 8, 1401.
- [188] P. Antoniotti, L. Operti, R. Rabezzana, G. A. Vaglio, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 182, 63.
- [189] L. R. Thorne, V. G. Anicich, W. T. Huntress, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 98, 162.

- [190] D. Smith, B. J. McIntosh, N. G. Adams, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 6213.
- [191] J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5626.
- [192] J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4862.
- [193] J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5736.
- [194] J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6576.
- [195] J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 1868.
- [196] J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1988**, 83, 259.
- [197] J. L. Elkind, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3151.
- [198] B. L. Kickel, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2024.
- [199] D. Walter, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3176.
- [200] S. T. Gibson, J. P. Greene, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 4319.
- [201] J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2744.
- [202] E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1998**, 27, 413.
- [203] P. Pyykkö, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1979**, 75, 1256.
- [204] J. B. Schilling, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 582.
- [205] J. B. Schilling, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 5616.
- [206] T. Ziegler, J. Li, *Can. J. Chem.* **1994**, 72, 783.
- [207] V. Barone, C. Adamo, F. Mele, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 249, 290.
- [208] V. Barone, C. Adamo, *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, 61, 443.
- [209] J. M. Galbraith, A. Shurki, S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1262.
- [210] J. F. Harrison, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 679.
- [211] D. J. D. Wilson, C. J. Marsden, E. I. von Nagy-Felsobuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 252.
- [212] S. Goel, A. E. Masunov, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 2143021.
- [213] A. Dedieu *Transition Metal Hydrides*, Wiley-VCH: New York, **1990**.
- [214] M. F. A. Hendrickx, S. Clima, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 12629.
- [215] Die Theorie sagt fälschlicherweise für V einen Sextettgrundzustand voraus, wobei gemäß spektroskopischen Daten ein Quartettgrundzustand vorliegt: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html.
- [216] K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 26.
- [217] J. T. Poulton, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3190.
- [218] J. T. Poulton, M. P. Sigalas, K. Folting, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1476.
- [219] N. M. Doherty, N. W. Hoffman, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 553.
- [220] S. K. Agbossou, C. Roger, A. Igau, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 419.
- [221] W. W. Lukens Jr., M. R. Smith III, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1719.
- [222] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- [223] Bezüglich des Versagens des HSAB-Modells zur Deutung ambidenter Reaktivität in organischen Reaktionen siehe: H. Mayr, M. Breugst, A. R. Ofial *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6470.
- [224] M. L. Tobe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Band 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, L. A. McCleverty), Pergamon: New York, **1987**.
- [225] R. H. Crabtree *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5. Aufl., Wiley & Sons: Hoboken, **2009**.
- [226] J. Allison, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 35.
- [227] J. S. Uppal, D. E. Johnson, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 508.
- [228] M. L. Mandich, M. L. Steigerwald, W. D. Reents, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6197.

- [229] D. Schröder, J. Hrušák, H. Schwarz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1085.
- [230] A. Gapeev, R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, 13, 477.
- [231] M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6810.
- [232] M. Schlangen, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, 91, 2203.
- [233] P. Duan, M. Fu, D. S. Pinkston, S. C. Habicht, H. I. Kenttämää, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9266.
- [234] D. Schroder, J. Hrušák, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 2215.
- [235] U. Mazurek, D. Schroder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1622.
- [236] D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 227, 121.
- [237] U. Mazurek, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5586.
- [238] S. Kardahakis, C. Koukounas, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122,
- [239] C. W. Bauschlicher Jr, *Chem. Phys.* **1996**, 211, 163.
- [240] S. Kardahakis, A. Mavridis, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 6818.
- [241] E. R. Fisher, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7375.
- [242] P. A. M. van Koppen, P. R. Kemper, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5616.
- [243] K. P. Huber, G. Herzberg *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold: New York, **1979**.
- [244] L. Visscher, J. Styszynski, W. C. Nieuwpoort, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 1987.
- [245] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore *Organische Chemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH: Weinheim, **2000**.
- [246] W. Kaim, B. Schwederski *Bioanorganischen Chemie*, 4. Aufl., B. G. Teubner Verlag: Wiesbaden, **2005**.
- [247] C. Elschenbroich *Organometallchemie*, 5. Aufl., B. G. Teubner Verlag: Wiesbaden, **2005**.
- [248] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1973.
- [249] N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5544.
- [250] C. J. Cassady, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5690.
- [251] M. Schlangen *Nickel-mediated Bond Activation of Small Alkanes and of Molecular Oxygen – Ligand Effects and the Role of the Metal's Formal Oxidation State*, Dissertation D83, Technische Universität Berlin, **2008**.
- [252] P. Jayaweera, A. T. Blades, M. G. Ikonomou, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2452.
- [253] Z. Cheng, K. Siu, R. Guevremont, S. Berman, *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.* **1992**, 3, 281.
- [254] D. Vukomanovic, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 202, 251.
- [255] M. K. Beyer, *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, 26, 517.
- [256] D. Schröder, S. O. Souvi, E. Alikhani, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 470, 162.
- [257] D. Schröder, L. Duchackova, J. Tarabek, M. Karwowska, K. J. Fijalkowski, M. Oncak, P. Slavicek, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2444.
- [258] S. W. Buckner, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4715.
- [259] M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1176.
- [260] D. E. Clemmer, N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 544.
- [261] D. E. Clemmer, Y. M. Chen, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6522.
- [262] Y.-M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7815.
- [263] T. F. Magnera, D. E. David, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4100.

- [264] B. Ruscic, D. Feller, D. A. Dixon, K. A. Peterson, L. B. Harding, R. L. Asher, A. F. Wagner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 1.
- [265] A. Ricca, C. W. Bauschlicher Jr., *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8949.
- [266] R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 596.
- [267] N. F. Dalleska, K. Honma, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3519.
- [268] M. Kohler, J. Leary, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, 8, 1124.
- [269] D. Schröder, M. Engeser, H. Schwarz, E. C. E. Rosenthal, J. Döbler, J. Sauer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6235.
- [270] E. Miliordos, J. F. Harrison, K. L. C. Hunt, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135,
- [271] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, **1995**.
- [272] J. F. Hartwig in *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Book: Sausalito, **2010**.
- [273] R. Houriet, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1983**, 2, 1818.
- [274] G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4561.
- [275] G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *Organometallics* **1989**, 8, 2439.
- [276] A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, B. L. Tjelta, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5047.
- [277] S. G ribaldicor, S. Breton, M. Decouzon, M. Azzaro, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1996**, 7, 1151.
- [278] D. A. Kirkwood, A. J. Stace, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 171, 39.
- [279] D. Schröder, H. Schwarz, S. Polarz, M. Driess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 1049.
- [280] P. Gruene, C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4546.
- [281] M. Schlangen, H. Schwarz, *ChemCatChem* **2010**, 2, 799.
- [282] C. J. Cassidy, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1566.
- [283] S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 353.
- [284] A. J. Bell, A. Citra, J. M. Dyke, F. Ferrante, L. Gagliardi, P. Watts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1213.
- [285] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, **2012**, (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [286] J. L. Tilson, J. F. Harrison, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5097.
- [287] C. W. Bauschlicher Jr., H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 272, 127.
- [288] A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 114.
- [289] J. Z. Guo, J. M. Goodings, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, 571, 171.
- [290] M. Trachtman, G. D. Markham, J. P. Glusker, P. George, C. W. Bock, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4230.
- [291] E. Miliordos, K. L. C. Hunt, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 4436.
- [292] M. Trachtman, G. D. Markham, J. P. Glusker, P. George, C. W. Bock, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4421.
- [293] T. J. Lee, P. R. Taylor, *Int. J. Quantum. Chem.* **1989**, S23, 199.
- [294] Prof. Dr. M. Kaupp (persönliche Mitteilung, 15. April 2011).
- [295] R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 1401.
- [296] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879.

- [297] C. R. N. Rao, B. Raveau, *Transition Metal Oxides*, 2. Auflage, Wiley-VCH: New York, **1998**.
- [298] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 942.
- [299] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1286.
- [300] S. Chiodo, O. Kondakova, M. D. Michelini, N. Russo, E. Sicilia, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8773.
- [301] S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3159.
- [302] E. R. Fisher, J. L. Elkind, D. E. Clemmer, R. Georgiadis, S. K. Loh, N. Aristov, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2676.
- [303] D. E. Clemmer, J. L. Elkind, N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3387.
- [304] D. E. Clemmer, N. F. Dalleska, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7263.
- [305] M. T. Rodgers, B. Walker, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass. Spectrom.* **1999**, 183, 99.
- [306] M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretzschmar, C. A. Schalley, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1529.
- [307] A. J. Kirby, J. E. Davies, T. A. S. Brandao, P. F. Da Silva, W. R. Rocha, F. Nome, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12374.
- [308] R. E. Kutina, G. L. Goodman, J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 1664.
- [309] R. L. Kelly, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1987**, 16, 651.
- [310] A. Bozović, D. K. Bohme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 5940.
- [311] D. Schröder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 68.
- [312] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Böhme, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1997**, 161, 175.
- [313] D. Danovich, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1773.
- [314] M. Filatov, S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3835.
- [315] P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3511.
- [316] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12770.
- [317] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 186.
- [318] M. Schlangen, J. Neugebauer, M. Reiher, D. Schröder, J. P. Lopez, M. Haryono, F. W. Heinemann, A. Grohmann, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4285.
- [319] J. P. Boyd, M. Schlangen, A. Grohmann, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, 91, 1430.
- [320] D. F. A. Ranatunga, Y. D. Hill, B. S. Freiser, *Organometallics* **1996**, 15, 1242.
- [321] M. Brönstrup, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 2348.
- [322] D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1987**, 104, 441.
- [323] A. Bockholt, I. S. Harding, R. M. Nix, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 3869.
- [324] M. Aschi, M. Brönstrup, M. Diefenbach, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 829.
- [325] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2003**, 22, 3809.
- [326] K. Koszinowski, M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 237, 19.
- [327] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 121.
- [328] B. M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471.
- [329] D. Steinborn, R. Taube, *Z. Chem.* **1986**, 26, 349.
- [330] T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 675.

- [331] R. Taube in *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, Band 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH: Weinheim, **1997**.
- [332] J. J. Brunet, D. Neibecker in *Catalytic Heterofunctionalization from Hydroamination to Hydrozirconation*, (Hrsg.: A. Togni, H. Grützmaier), Wiley-VCH: Weinheim, **2001**, S. 91-141.
- [333] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Science* **1970**, 167, 825.
- [334] D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1.
- [335] D. M. Roundhill, *Catal. Today* **1997**, 37, 155.
- [336] M. Nobis, B. Driessen-Holscher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3983.
- [337] P. W. Roesky, T. E. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2708.
- [338] M. Beller, J. Seayad, A. Tillack, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3368.
- [339] J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 507.
- [340] K. C. Hultsch, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 367.
- [341] J.-J. Brunet, N.-C. Chu, M. Rodriguez-Zubiri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 4711.
- [342] J. F. Hartwig, *Nature* **2008**, 455, 314.
- [343] G. P. Pez, J. E. Galle, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 1917.
- [344] M. Beller, C. Breindl, *Tetrahedron* **1998**, 54, 6359.
- [345] M. Beller, C. Breindl, T. H. Riermeier, M. Eichberger, H. Trauthwein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 3389.
- [346] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6738.
- [347] R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10857.
- [348] D. M. Gardner, R. T. Clark, US4.454.321 (1984); *Chem. Abstr.* **1984**, 101, 130217r.
- [349] M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, J. Herwig, T. E. Müller, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1306.
- [350] V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadieu, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5224.
- [351] M. R. Gagné, L. Brard, V. P. Conticello, M. A. Giardello, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1992**, 11, 2003.
- [352] M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Brard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10241.
- [353] Y. W. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, 15, 3770.
- [354] S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673.
- [355] A. L. Reznichenko, H. N. Nguyen, K. C. Hultsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8984.
- [356] T. Hamann, E. Böhrer, P. Swiderek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4643.
- [357] Für einen Überblick siehe: M. Schlangen, H. Schwarz, *J. Catal.* **2011**, 284, 126, und dort zitierte Literatur.
- [358] *Metal Ions in Life Science Vol. 2 - Nickel and its Surprising Impact in Nature* (Hrsg.: A. Sigel, H. Sigel, R. K. O. Sigel), Wiley & Sons: Sussex (UK), **2007**.
- [359] Eine komplette Ausgabe von *Tetrahedron* widmet sich der modernen nickelbasierten Katalyse: T. F. Jamison, *Tetrahedron* **2006**, 62, 7503.
- [360] B. H. Solka, M. E. Russell, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 1268.
- [361] K. Levsen, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 139.
- [362] F. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 76.
- [363] R. D. Bowen, D. H. Williams, G. Hvistendahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7509.
- [364] V. Barone, F. Lelj, P. Grande, N. Russo, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1985**, 124, 319.
- [365] J. Henriksen, S. Hammerum, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, 179-180, 301.

- [366] B. Åkermark, M. Almemark, J. Almlöf, J. E. Bäckvall, B. Roos, Å. Støgard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4617.
- [367] Y. Zhao, N. Gonzalez-Garcia, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2012.
- [368] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 157.
- [369] <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [370] F. Sette, J. Stohr, A. P. Hitchcock, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 4906.
- [371] M. R. Sievers, L. M. Jarvis, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1891.
- [372] X. Q. Lu, W. Y. Guo, T. F. Yang, L. M. Zhao, S. C. Du, L. Wang, H. H. Shan, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 5312.
- [373] F. Pohlki, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 104.
- [374] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3079.
- [375] R. Severin, S. Doye, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1407.
- [376] G. Kovács, A. Lledós, G. Ujaque, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11147.
- [377] Die thoeretische Stoßrate wurde unter Verwendung von $a = 3.33 \text{ \AA}^3$ berechnet (J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, R. B. Bird *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley: New York, **1954**).
- [378] A. J. Illies, S. Liu, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5674.
- [379] A. M. Lamsabhi, O. Mo, M. Yanez, J. Y. Salpin, V. Haldys, J. Tortajada, J. C. Guillemin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 10509.
- [380] L. Z. Chen, J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.* **1991**, 2, 120.
- [381] T.-K. Ha, M. T. Nguyen, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1982**, 87, 355.
- [382] M. T. Nguyen, T. K. Ha, *J Chem Soc Perk T 2* **1984**, 1401.
- [383] E. U. Wurthwein, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2971.
- [384] G. Bouchoux, F. Penaudberruyer, M. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9728.
- [385] Für das einzig bekannte Beispiel einer stabilen Quecksilber(IV)-Verbindung, HgF_4 , welche in einer Edelgasmatrix isoliert wurde, siehe: X. Wang, L. Andrews, S. Riedel, M. Kaupp *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8371.
- [386] Für einen Überblick über die Chemie der Metalle der Zinktriade siehe: a) K. Nützel *Houben-Weyl Methoden Org. Chem.* **1973**, 13/2a, 553; b) H. Straub, K. P. Zeller, H. Leditschke *Houben-Weyl Methoden Org. Chem.* **1974**, 13/2b, 9.
- [387] P. Pyykkö, *Adv. Quantum Chem.* **1978**, 11, 353.
- [388] P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276.
- [389] M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4718.
- [390] A. Leyva-Pérez, A. Corma *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 614.
- [391] Bezüglich der Rolle von relativistischen Effekten in der Gasphasen-Ionenchemie siehe: H. Schwarz *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4442, und dort zitierte Literatur.
- [392] R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2119.
- [393] T. B. McMahon, T. Heinis, G. Nicol, J. K. Hovey, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7591.
- [394] E. Uggerud, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2000**, 6, 131.
- [395] Y. Wei, G. N. Sastry, H. Zipse, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3473.
- [396] Y. Wei, T. Singer, H. Mayr, G. N. Sastry, H. Zipse, *J. Comp. Chem.* **2008**, 29, 291.
- [397] E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1127.
- [398] P. Jaramillo, P. Pérez, P. Fuentealba, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, 20, 1050.
- [399] Bezüglich einer kombinierten experimentellen/theoretischen Studie zur Dynamik der $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion für das $\text{Cl}/\text{CH}_3\text{I}$ -Paar siehe: J. Mikosch, S. Trippel, C. Eichhorn,

- R. Otto, U. Lourderaj, J. X. Zhang, W. L. Hase, M. Weidemüller, R. Wester *Science*, **2008**, 183.
- [400] Für einen Übersichtsartikel über Simulationen zur chemischen Dynamik von S_N2 -Reaktionen in der Gasphase siehe: P. Manikandan, J. X. Zhang, W. L. Hase *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 3061.
- [401] F. A. Cotton, G. Wilkinson *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley: New York, **1980**.
- [402] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 7290.
- [403] A. P. Bento, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 1783.
- [404] Z. Z. Yang, Y. L. Ding, D. X. Zhao, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5432.
- [405] D. K. Bohme, L. B. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7354.
- [406] L. B. Young, E. Lee-Ruff, D. K. Bohme, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1973**, 35.
- [407] D. K. Bohme, G. I. Mackay, J. D. Payzant, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4027.
- [408] J. D. Payzant, K. Tanaka, L. D. Betowski, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 894.
- [409] K. Tanaka, G. I. Mackay, J. D. Payzant, D. K. Bohme, *Can. J. Chem.* **1976**, 54, 1643.
- [410] J. I. Brauman, W. N. Olmstead, C. A. Lieder, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4030.
- [411] C. A. Lieder, J. I. Brauman, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1975**, 16, 307.
- [412] O. I. Asubiojo, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3715.
- [413] J. Chandrasekhar, S. F. Smith, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3049.
- [414] R. A. J. O'Hair, G. E. Davico, J. Hacaloglu, T. T. Dang, C. H. Depuy, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3609.
- [415] C. K. Regan, S. L. Craig, J. I. Brauman, *Science* **2002**, 295, 2245.
- [416] S. Kato, J. Hacaloglu, G. E. Davico, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9887.
- [417] G. Vayner, K. N. Houk, W. L. Jorgensen, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9054.
- [418] X. Chen, C. K. Regan, S. L. Craig, E. H. Krenske, K. N. Houk, W. L. Jorgensen, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16162.
- [419] J. M. Garver, Y. R. Fang, N. Eyet, S. M. Villano, V. M. Bierbaum, K. C. Westaway, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3808.
- [420] R. C. Lum, J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8568.
- [421] M. E. Jones, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1645.
- [422] C. H. Depuy, S. Gronert, A. Mullin, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8650.
- [423] R. C. Lum, J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9663.
- [424] S. Gronert, L. M. Pratt, S. Mogali, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3081.
- [425] S. Gronert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 848.
- [426] S. Gronert, A. E. Fagin, K. Okamoto, S. Mogali, L. M. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12977.
- [427] S. M. Villano, N. Eyet, W. C. Lineberger, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8227.
- [428] T. C. Correra, J. M. Riveros, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 11910.
- [429] V. M. Bierbaum, J. M. Garver, N. Eyet, S. M. Villano, Z. B. Yang, *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, 301, 151.
- [430] S. Gronert, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4009.
- [431] W.-P. Hu, D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 860.

- [432] S. Kato, G. E. Davico, H. S. Lee, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, 210, 223.
- [433] S. M. Villano, S. Kato, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 736.
- [434] E. Uggerud, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1459.
- [435] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 6621.
- [436] R. H. Nobes, L. Radom, *Chem. Phys.* **1983**, 74, 163.
- [437] J. B. Schilling, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5573.
- [438] V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 6508.
- [439] V. A. Shagun, S. G. Shevchenko, V. L. Frolov, *J. Struct. Chem.* **2003**, 44, 736.
- [440] M. Solimannejad, A. Boutalib, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, 672, 113.
- [441] C. X. Yao, F. Tureček, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 912.
- [442] D. Cremer, E. Kraka, M. Filatov, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2510.
- [443] T. I. Sølling, S. B. Wild, L. Radom, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6049.
- [444] J. Z. Dávalos, R. Herrero, J.-L. M. Abboud, O. Mó, M. Yáñez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 381.
- [445] I. Fernández, E. Uggerud, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8620.
- [446] S. C. A. H. Pierrefixe, S. J. M. van Stralen, J. N. P. van Stralen, C. Fonseca Guerra, F. M. Bickelhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6469.
- [447] I. Fernández, G. Frenking, E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2166.
- [448] Eine Potentialhyperfläche mit nur einem Minimum wurde ebenfalls für die unsymmetrische Reaktion von $[\text{NF}_3\text{H}]^+$ mit Xe beobachtet. Für Details siehe: L. Operti, R. Rabezzana, F. Turco, S. Borocci, M. Giordani, F. Grandinetti *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 10682.
- [449] E. J. Bieske, O. Dopfer *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3963 und dort zitierte Literatur.
- [450] S. C. A. H. Pierrefixe, J. Poater, C. Im, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 6901.
- [451] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570.
- [452] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215.
- [453] S. Gronert, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 329.
- [454] R. Vetter, L. Zülicke, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5136.
- [455] J. M. Gonzales, R. S. Cox, S. T. Brown, W. D. Allen, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 11327.
- [456] J. M. Gonzales, C. Pak, R. S. Cox, W. D. Allen, H. F. Schaefer, A. G. Csaszar, G. Tarczay, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2173.
- [457] K. Lammertsma, M. Swart, A. W. Ehlers, *Mol. Phys.* **2004**, 102, 2467.
- [458] J. M. Gonzales, W. D. Allen, H. F. Schaefer, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 10613.
- [459] F. M. Bickelhaupt, A. P. Bento, M. Solà, *J. Comput. Chem.* **2005**, 26, 1497.
- [460] M. Swart, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 1551.
- [461] A. P. Bento, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, 4, 929.
- [462] M. Swart, M. Sola, F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 094103.
- [463] M. Swart, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 3145.
- [464] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 1104.
- [465] B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11761.
- [466] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 1.
- [467] F. Liu, X. G. Zhang, P. B. Armentrout, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 1054.

- [468] X. G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5563.
- [469] T. Ishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, 32, 4779.
- [470] J. M. Dyke, E. P. F. Lee, M. H. Z. Niavarani, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1989**, 94, 221.
- [471] M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5614.
- [472] M. Armélin, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5229.
- [473] C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3125.
- [474] A. A. Vitale, J. S. Filippio, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7341.
- [475] M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 308.
- [476] M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 203.
- [477] S. Niu, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6169.
- [478] T. M. Gilbert, I. Hristov, T. Ziegler, *Organometallics* **2001**, 20, 1183.
- [479] N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4966.
- [480] N. A. Eckert, S. Vaddadi, S. Stoian, R. J. Lachicotte, T. R. Cundari, P. L. Holland, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6868.
- [481] I. Nieto, F. Ding, R. P. Bontchev, H. Wang, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2716.
- [482] N. P. Mankad, P. Müller, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4083.
- [483] E. R. King, E. T. Hennessy, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4917.
- [484] R. E. Cowley, N. A. Eckert, S. Vaddadi, T. M. Figg, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9796.
- [485] S. Thyagarajan, D. T. Shay, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4440.
- [486] V. M. Iluc, A. J. M. Miller, J. S. Anderson, M. J. Monreal, M. P. Mehn, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 13055.
- [487] E. Kogut, H. L. Wiencko, L. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11248.
- [488] Y. M. Badiei, A. Dinescu, X. Dai, R. M. Palomino, F. W. Heinemann, T. R. Cundari, T. H. Warren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9961.
- [489] D. T. Shay, G. P. A. Yap, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1508.
- [490] C. A. Laskowski, A. J. M. Miller, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 133, 771.
- [491] S. Wiese, J. L. McAfee, D. R. Pahls, C. L. McMullin, T. R. Cundari, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10114.
- [492] K. Brodersen, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2703.
- [493] G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. Chim. Acta* **1965**, 48, 28.
- [494] D. Breitinger, K. Brodersen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 357.
- [495] G. E. Coates, A. Lauder, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1857.
- [496] A. J. Canty, A. Marker, B. M. Gatehouse, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 88, C31.
- [497] F. Becker, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 1150.
- [498] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books: Sausalito, **2006**.
- [499] E. Koleros, T. C. Stamatatos, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, N. Klouras, *Bioinorganic Chemistry and Applications* **2010**, DOI: 10.1155/2010/914580,

- [500] www.sisweb.com/mstools/isotope.htm.
- [501] D. Schröder, H. Schwarz, S. Schenk, E. Anders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5087.
- [502] C. Trage, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2454.
- [503] D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1936.
- [504] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*, **2004**.
- [505] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.1*, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2009**.
- [506] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry*, 3. Aufl. (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum Press: New York, **1976**.
- [507] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [508] K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161.
- [509] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- [510] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- [511] D. G. Truhlar, M. S. Gordon, *Science* **1990**, *249*, 491.

Publikationsliste

- 1) „Parameterization of an empirical model for the prediction of *n*-octanol, alkane and cyclohexane/water as well as brain/blood partition coefficients” Mohamed Zerara, Jürgen Brickmann, Robert Kretschmer, Thomas E. Exner, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **2009**, 23, 105.
- 2) „Novel Synthetic Routes to *s*-Block Metal 2,5-Diphenyl-phospholides and Crystal Structures of the Bis(tetrahydrofuran) Complexes of the Potassium, Calcium, and Strontium Derivatives” Katja Wimmer, Christin Birg, Robert Kretschmer, Tareq M.A. Al-Shboul, Helmar Görls, Sven Kriek, Matthias Westerhausen, *Z. Naturforsch.* **2009**, 64b, 1360.
- 3) „A New Synthesis of Functionalized 2,2'-Biimidazoles” Kevin Stippich, Robert Kretschmer, Rainer Beckert, Helmar Görls, *Synthesis* **2010**, 8, 1311.
- 4) „N14-Substitution of the Dopamine Receptor Antagonist LE 300 Modulates Affinities and Selectivities for the Dopamine D₁-D₅ Receptors” Dina Robaa, Robert Kretschmer, Oliver Siol, Shams ElDin AbulAzm, ElSayeda ElKhawass, Jochen Lehmann, Christoph Enzensperger, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **2011**, 334 (1), 28.
- 5) „Catalytic Synthesis of Vinylphosphanes via Calcium-Mediated Intermolecular Hydrophosphanylation of Alkynes and Butadiynes” Tareq M. A. Al-Shboul, Villő K. Pálfi, Lian Yu, Robert Kretschmer, Katja Wimmer, Reinold Fischer, Helmar Görls, Markus Reiher, Matthias Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 216.
- 6) „Dicarbonyl-bis(cysteamine)iron(II): A Light Induced Carbon Monoxide Releasing Molecule Based on Iron (CORM-S1)” Robert Kretschmer, Guido Gessner, Helmar Görls, Stefan H. Heinemann, Matthias Westerhausen, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, 105, 6.
- 7) „Thermal Activation of N-H Bonds by Transition-Metal Oxide Cations: Does a Hierachy Exist in the First Row?” Robert Kretschmer, Xinhao Zhang, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3886.
- 8) „Rubidium-Mediated Birch-Type Reduction of 1,2-Diphenylbenzene in Tetrahydrofura” Sven Kriek, Robert Kretschmer, Helmar Görls, Matthias Westerhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6960.

-
- 9) „Efficient and Selective Gas-Phase Monomethylation versus N-H Bond Activation of Ammonia by “Bare” $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$: Atomic Zinc as a Leaving Group in an $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaction” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5387.
- 10) „Structure of the Oxygen-Rich Cluster Cation Al_2O_7^+ and its Reactivity toward Methane and Water” Zhe-Chen Wang, Thomas Weiske, Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Martin Kaupp, Helmut Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16930.
- 11) „Catalytic Redox Reactions in the $\text{CO}/\text{N}_2\text{O}$ System Mediated by Bimetallic Oxide-Cluster Couple $\text{AlVO}_3^+/\text{AlVO}_4^+$ ” Zhe-Chen Wang, Nicolas Dietl, Robert Kretschmer, Thomas Weiske, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12351.
- 12) „Mechanistic Aspects and Elementary Steps of N-H Bond Activation of ammonia and C-N Coupling Induced by Gas-Phase Ions: A Combined Experimental/Computational Exercise” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 40.
- 13) „The role of hydrogen bonds in protein-ligand interactions. DFT calculations in 1,3-dihydrobenzimidazole-2 thione derivatives with glycine as model HIV RT inhibitors.” Robert Kretschmer, Daniel Kinzel, Leticia González, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 1786.
- 14) „C-N and C-C Bond Formation in the Thermal Reactions of “Bare” $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$ with C_2H_4 : Mechanistic Insight on the Metal-mediated Hydroamination of an Unactivated Olefin” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3483.
- 15) „Direct Conversion of Methane to Formaldehyde by $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+\bullet$ at Room Temperature” Zhe-Chen Wang, Nicolas Dietl, Robert Kretschmer, Jia-Bi Ma, Thomas Weiske, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3703.

-
- 16) „Atomic Metals as a Novel Leaving Group in Thermal Gas-Phase S_N2 Reactions: $M(CH_3)^+ + NH_3 \rightarrow CH_3NH_3^+ + M$ ($M = Zn, Cd, Hg$)” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Martin Kaupp, Helmut Schwarz, *Organometallics* **2012**, 31, 3816.
- 17) „Thermal Ammonia Activation by Cationic Transition-Metal Hydrides of the First Row – Small but Mighty” Robert Kretschmer, Maria Schlangen, Helmut Schwarz, *Chem. Asian. J.* **2012**, 7, 1214.
- 18) „[1-Methoxy-3-(pyridin-2-yl)indolizin-2-yl](pyridin-2-yl)methanone” Tobias Kloubert, Robert Kretschmer, Helmar Görls, Matthias Westerhausen, *Acta Crystallogr. Sect. E.* **2012**, E68, o2631.