

- [22] H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 1715–1723.
 [23] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371–377.
 [24] J. K. G. Watson in *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 6 (Hrsg.: J. R. Durig), Elsevier, New York, **1977**, S. 1–89.
 [25] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **1953**, *21*, 17–25.
 [26] H. C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.* **1963**, *6*, 445–460.
 [27] P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1979**, Kap. 12.
 [28] R. Meyer, *J. Mol. Spectrosc.* **1979**, *76*, 266–300.
 [29] A. R. Ubbelohde, K. J. Gallagher, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 71–83.
 [30] R. P. A. Bettens, R. M. Spycher, A. Bauder, *Mol. Phys.* **1995**, *86*, 487–511.
 [31] Die gemessenen Übergangsfrequenzen für alle Komplexe sind bei den Autoren erhältlich.

Einfluß des *trans*-Substituenten auf die N₂-Bindung in Fe^{II}-Phosphan-Verbindungen: Synthese, Struktur und Eigenschaften der monomeren Addukte *trans*-[FeX(N₂)(depe)₂]BPh₄, X = Cl, Br**

Beatrix E. Wiesler, Nicolai Lehnert, Felix Tuczek,*
 Jörg Neuhausen und Wolfgang Tremel

Bei unseren Untersuchungen zur Bindung und Aktivierung von Distickstoff an Übergangsmetallen haben wir den Komplex „*trans*-[FeCl(depe)₂](μ-N₂)](BPh₄)₂“ (depe = Et₂PCH₂CH₂PEt₂) nach einer Vorschrift von Bellerby et al. synthetisiert,^[1] der das einzige Literaturbeispiel für ein N₂-verbrücktes Fe^{II}-Dimer mit einer oktaedrischen Koordination aus Donorliganden ist. Dieser Komplex wäre als potentielle phosphananalogue N₂-Vorstufe der Diazen-verbrückten Fe^{II}-Dimere mit oktaedrischer Thiolat-/Thioetherumgebung von Interesse,^[2] deren elektronische und Schwingungseigenschaften wir unlängst charakterisiert haben.^[3] Zu den bekannten Fe-N₂-Dimeren zählen zweikernige Fe⁰-Komplexe mit trigonal bipyramidaler Koordination durch P-Donor- und CO-Liganden neben N₂ sowie Fe^{II}-Komplexe mit Vierfachkoordination aus N₂-, Diphosphan- und Cyclopentadienyl-Liganden.^[4] N₂-verbrückte Komplexe mit oktaedrischer Umgebung gibt es sonst nur bei den höheren Homologen Ruthenium(II) und Osmium(II).

Zweifel an der dimeren Struktur des eingangs erwähnten Fe-N₂-depe-Komplexes wurden bereits 1993 von Hughes et al. aufgrund eines Vergleiches mit dem analogen dmpe-Komplexes geäußert (dmpe = Me₂PCH₂CH₂PMMe₂), für den

spektroskopische Befunde eine monomere Struktur nahelegen.^[5] Tatsächlich ergab nun unsere röntgenstrukturanalytische Charakterisierung der Chloro- und Bromo-depe-Komplexe [FeClN₂(depe)₂]BPh₄ **1** bzw. [FeBrN₂(depe)₂]BPh₄ **2** monomere oktaedrische Strukturen mit *end-on* terminal gebundenem Distickstoff *trans* zum Halogenidliganden. Dies sind die ersten Röntgenstrukturanalysen von [FeXN₂P₄]⁺-Komplexen mit X = Halogen. Entsprechende Strukturen mit X = H sind bekannt.^[6]

Die Umsetzung von [FeX₂(depe)₂] (X = Cl, Br)^[7] mit N₂ in Methanol bei Raumtemperatur ergibt eine orangefarbene Lösung. Nach Zugabe von NaBPh₄ fallen Kristalle von [FeX(N₂)(depe)₂]BPh₄ (X = Cl **1**,^[8] X = Br **2**^[9]) aus. Im IR-Spektrum ist die N-N-Streckschwingung im typischen Bereich für Komplexe mit *end-on* koordiniertem N₂ (**1**: $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2088 \text{ cm}^{-1}$; **2**: $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2091 \text{ cm}^{-1}$; vgl.: $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2090 \text{ cm}^{-1}$ in [FeHN₂(depe)₂]BPh₄ **3**^[7]), jedoch bei tieferer Wellenzahl als in den analogen, strukturell nicht charakterisierten Komplexen [FeXN₂(dmpe)₂]BPh₄ (X = Cl: $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2105 \text{ cm}^{-1}$, X = Br: $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2107 \text{ cm}^{-1}$).^[10] Eine weitere Bande, die sich der Fe^{II}-N₂-Einheit zuordnen läßt, wird für **1** bei 513 cm⁻¹ und für **2** bei 509 cm⁻¹ beobachtet. Es ist uns gelungen, von den Komplexen **1** und **2** Raman-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ (30 K, 30 mW) zu erhalten. Dabei wurde $\tilde{\nu}_{\text{NN}}$ bei 2088 cm⁻¹ (für **1**) bzw. 2090 cm⁻¹ (für **2**) gefunden. Entsprechend der zeitlichen Abnahme der NN-Bande wird eine rasche Zersetzung der Substanzen bei Laserbestrahlung beobachtet.

Sowohl **1** (Abb. 1a, b) als auch **2** wurden in einer N₂-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen Mößbauer-spektroskopisch vermessen (Tabelle 1). Das Spektrum von **1**

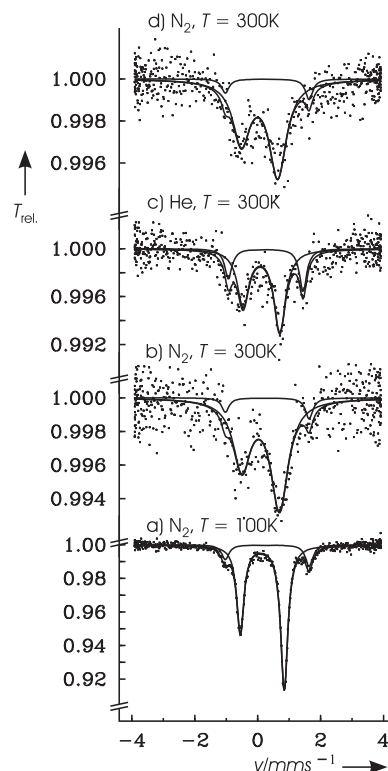


Abb. 1. Mößbauer-Spektren von **1** in N₂- und He-Atmosphäre. T_{rel}: relative Transmission.

[*] Dr. habil. F. Tuczek, Dipl.-Chem. B. E. Wiesler, Dipl.-Chem. N. Lehnert
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
 Staudingerweg 9, D-55099 Mainz
 Fax: (+49) 6131-39-2990
 E-mail: Tuczek@iacgu7.chemie.uni-mainz.de
 Dr. J. Neuhausen, Prof. Dr. W. Tremel
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
 Becherweg 24, D-55099 Mainz

[**] Wir danken S. Stauf für die Diffraktometermessungen, Prof. Dr. P. Güthlich für die Bereitstellung der Mößbauer-Apparatur sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Tu58-04/2) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Tabelle 1. Mößbauer-spektroskopische-Parameter der Komplexe **1** und **2** unter N₂ in mm s⁻¹ (δ gegen α -Eisen)

| | <i>T</i> [K] | δ (I) | ΔE_Q (I) | δ (II) | ΔE_Q (II) |
|----------|--------------|--------------|------------------|---------------|-------------------|
| 1 | 100 | 0.256(3) | 1.398(5) | 0.43(2) | 2.64(3) |
| | 150 | 0.244(4) | 1.371(7) | 0.38(3) | 2.64(5) |
| | 250 | 0.23(2) | 1.31(3) | 0.36(12) | 2.65(24) |
| | 300 | 0.21(1) | 1.30(2) | 0.41(3) | 2.66(7) |
| 2 | 150 | 0.268(8) | 1.42(2) | 0.39(1) | 2.70(1) |
| | 250 | 0.23(1) | 1.39(3) | 0.34(1) | 2.61(3) |
| | 300 | 0.23(2) | 1.34(4) | 0.33(1) | 2.61(3) |

zeigt bei 300 K zwei Dubletts mit einer Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von 1.3 (I) und 2.66 mm s⁻¹ (II) und einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.21$ (I) bzw. 0.41 mm s⁻¹ (II) (Abb. 1b). Dublett (I) ordnen wir dem Komplex **1** zu, was den in der Literatur für derartige Verbindungen angegebenen Parametern sowie einer Voraussage von Silver entspricht.^[11, 12] Für den Komplex **2** wurden entsprechend ΔE_Q und δ zu 1.34 bzw. 0.23 mm s⁻¹ bestimmt (Tabelle 1). Das zweite Dublett (II) schreiben wir dem analogen N₂-freien Komplex zu, da es in He-Atmosphäre bei Raumtemperatur an Intensität gewinnt (Abb. 1c). Interessanterweise ist dieser Zerfall reversibel, da eine anschließende Messung der Komplexe in N₂-Atmosphäre wieder das ursprüngliche Spektrum ergibt (Abb. 1d). Die Komplexe tauschen also bei Raumtemperatur im festen Zustand N₂ aus, und das N₂-freie Produkt bindet im festen Zustand reversibel N₂. Dies belegt die Schwächung der Fe-N-Bindungen in diesen Verbindungen gegenüber dem analogen Hydrido-Komplex **3**, der bei Raumtemperatur stabil ist.

Abbildung 2 zeigt die monomere Struktur des Kations von **1**. Im verzerrt oktaedrischen Kation ist der *end-on* gebundene Distickstoff *trans* zum Chloridliganden. Eines der beiden

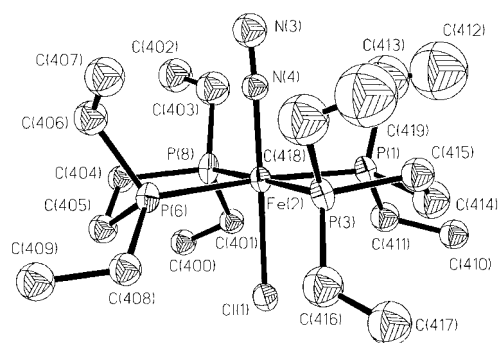


Abb. 2. Struktur des Kations von **1** (ohne H-Atome, Schwingungsellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(2)-P(1) 2.293(3); Fe(2)-P(3) 2.294(4); Fe(2)-P(6) 2.280(3); Fe(2)-P(8) 2.298(4); Fe(2)-Cl(1) 2.311(3); Fe(2)-N(4) 1.784(9); N(3)-N(4) 1.073(11); P(3)-Fe(2)-P(6) 96.58(12); P(3)-Fe(2)-P(1) 84.63(12); P(6)-Fe(2)-P(8) 84.18(12); P(1)-Fe(2)-P(8) 94.54(12); P(3)-Fe(2)-N(4) 89.3(3); P(3)-Fe(2)-Cl(1) 89.71(12); P(1)-Fe(2)-N(4) 92.5 (3); P(6)-Fe(2)-Cl(1) 86.64(12); Fe(2)-N(4)-N(3) 177.5(10).

unabhängigen Kationen in der Elementarzelle weist eine partielle Fehlordnung zwischen den Chlorid- und Distickstoffliganden auf.^[13] Bei der nachfolgenden Diskussion der Bindungslängen beziehen wir uns ausschließlich auf die Geometrie des nicht fehlgeordneten Kations (Abb. 2). Der Distickstoffabstand ist vergleichbar mit demjenigen im ver-

wandten Hydrido-Komplex **3**;^[14] die Fe-N-Bindung ist kürzer, die Fe-P-Bindungen sind deutlich länger (**3**: N-N 1.070(12) Å, Fe-N 1.825(7) Å, Fe-P (gemittelt) 2.240 Å). Weiterhin ist die Fe-Cl-Bindung kürzer als in [FeHCl(depe)₂] **4**^[15] und [FeCl₂(depe)₂] **5**^[16] (**4**: Fe-Cl 2.404(2) Å, Fe-P (gemittelt) 2.208 Å; **5**: Fe-Cl 2.344(2) Å, Fe-P (gemittelt) 2.260 Å).

Auch von [FeBr(N₂)(depe)₂]BPh₄ **2** konnten Einkristalle erhalten und vermessen werden. Erste Ergebnisse der Strukturlösung bestätigen, daß die Kationen von **2** analog zu denjenigen von **1** aufgebaut sind. Jedoch war bisher eine präzise Bestimmung der Geometrie aufgrund einer starken Fehlordnung der Liganden in beiden symmetrieeinabhängigen Komplex-Kationen nicht möglich.^[17]

Im allgemeinen sind Eisen(II)-Distickstoff-Komplexe stabil, sofern sie tertiäre Phosphane und Hydridionen als Coliganden enthalten.^[18] Eindrucksvoll zeigt sich diese Stabilität an den Komplexen [FeH₄(PETPh₂)₃] und [FeH(Ph₂PCH₂CH₂-PPh₂)₂]BPh₄, die Distickstoff aus der Luft fixieren können.^[19] Im Gegensatz dazu ist der Stickstoff in den Komplexen **1** und **2** nur sehr schwach gebunden. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied liegt darin, daß in der Übergangsmetall-N₂-Bindung die π -Rückbindung in die π^* -Orbitale des N₂ dominiert. Diese Wechselwirkung kann durch Coliganden verstärkt werden, die die effektive Kernladung Z_{eff} erniedrigen und damit die zur Rückbindung befähigten d-Orbitale des Metalls energetisch anheben. Hydrid als stärkster σ -Donor wirkt in dieser Hinsicht am effektivsten. So bindet die Fe-bis(hydrido)-Einheit N₂ ähnlich gut wie die analogen hydridfreien Ruthenium- und Osmium-Verbindungen.^[19b] Halogenide sind generell schwächere Donoren und besitzen auch π -Donorcharakter. Letzteres ist ungünstig, da der Beitrag des π -Donorliganden in den für die Rückbindung verantwortlichen Metall- t_{2g} -Orbitalen die Fe-N-Überlappung vermindert. Molekülorbital-Rechnungen scheinen diese Vermutung zu bestätigen.^[20] die von genereller Bedeutung für die Stabilität von Übergangsmetall-N₂-Addukten ist.

In Anbetracht der Schwäche der Fe-N-Bindung überrascht es nicht, daß für **1** eine monomere Struktur gefunden wurde, da die verbrückende Koordination von N₂ eine gewisse Stabilität der Fe-N-Bindung voraussetzt. Somit erscheint die Existenz dimerer Eisen(II)-N₂-Verbindungen mit oktaedrischer Koordination bei Raumtemperatur äußerst unwahrscheinlich.

Eingegangen am 7. Oktober 1997 [Z11010]

Stichwörter: Eisen • Mößbauer-Spektroskopie • N₂-Komplexe • Phosphankomplexe • Stickstofffixierung

- [1] J. M. Bellerby, M. J. Mays, P. L. Sears, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1232–1236.
- [2] D. Sellmann, A. Hennige, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 270–271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 276–278.
- [3] a) N. Lehnert, B. Wiesler, F. Tuzek, A. Hennige, D. Sellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8869–8878; b) *ibid.* **1997**, *119*, 8879–8888.
- [4] a) H. Kandler, C. Gauss, W. Bidell, S. Rosenberger, T. Bürgi, I. L. Eremenko, D. Veghini, O. Orama, P. Burger, H. Berke, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 541–548; b) H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2754–2768; c) W. E. Silverthorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1310–1311; d) D.

- Sellmann, E. Kleinschmidt, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *140*, 211–219; e) *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 595–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 571.
- [5] D. L. Hughes, G. J. Leigh, M. Jimenez-Tenorio, A. T. Rowley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 75–82.
- [6] a) I. E. Buys, L. D. Field, T. W. Hambley, A. E. D. McQueen, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1056–1059; b) A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, C41–C44; c) siehe Lit.^[5].
- [7] M. J. Mays, B. E. Prater, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 21–28.
- [8] Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von Standard Schlenk-Techniken oder in einer Glovebox (N₂) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet und vor dem Einsatz destilliert. Die physikalischen Messungen erfolgten mit folgenden Geräten: IR-Spektren (CsI-Preßlinge): Matson Instruments 2030 Galaxy FTIR Spektrometer; UV/Vis-Spektren (Methanol, N₂-Atmosphäre): Bruins Omega 10 Spektrophotometer; NMR-Spektren: Bruker DRX 400. Eine Lösung von 0.4 g (0.74 mmol) [FeCl₂(depe)₂] in 50 ml MeOH wurde bei Raumtemperatur unter N₂ über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 0.37 g (1.1 mmol) NaBPh₄ in 10 ml MeOH fielen langsam orangefarbene quaderförmige Kristalle von **1** aus, die unter N₂ abfiltriert wurden. Ausbeute: 0.6 g (95 %); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 233 K): δ = 1.19 (m, CH₃), 1.88 (m, CH₂), 7.13 (m, Ph); ³¹P-NMR (200 MHz, Feststoff, 303 K): δ = 61.5 (quin), ³¹P-NMR (400 MHz, CDCl₃, 233 K): δ = 65.7 (s); IR: $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2088 \text{ cm}^{-1}$; UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 280$ (7575), 333sh (2272), 382 (2020), 420sh nm ($\epsilon = 1818 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); Elementaranalyse ber. für C₄₄H₆₈BClN₂P₄Fe (850.99): C 62.1, H 8.1, N 3.3; gef.: C 62.0, H 8.2, N 2.0. Bei Einwirkung geringer Mengen an Sauerstoff verfärbten sich Lösungen von **1** rot und von **2** grün, nach Zugabe von NaBPh₄ fielen entsprechend farbige nadelförmige Kristalle aus, die sich unter N₂ wieder orange färben.
- [9] Eine Lösung von 0.35 g (0.56 mmol) [FeBr₂(depe)₂] in 40 ml MeOH wurde bei Raumtemperatur unter N₂ über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 0.28 g (0.84 mmol) NaBPh₄ in 10 ml MeOH fielen langsam orangefarbene prismenförmige Kristalle von **2** aus, die unter N₂ abfiltriert wurden. Ausbeute: 0.45 g (90 %); ¹H-NMR (200 MHz, CD₃OD, 303 K): δ = 1.19 (m, CH₃), 1.98 (m, CH₂), 7.15 (m, Ph); ³¹P-NMR (400 MHz, CD₃OD, 233 K): δ = 63.8 (s); IR: $\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2091 \text{ cm}^{-1}$; UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 284$ (8666), 328sh (4000), 394 nm ($\epsilon = 1818 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); Elementaranalyse ber. für C₄₄H₆₈BBR₂N₂P₄Fe (895.45): C 59.0, H 7.7, N 3.1; gef.: C 56.3, H 7.4, N 1.6.
- [10] a) A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *391*, C41–C44; b) siehe Lit.^[5]
- [11] δ = 0.26 mm s⁻¹ und ΔE_Q = 1.42 mm s⁻¹ bei 77 K, siehe Lit.^[5]
- [12] J. Silver, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *184*, 235–242.
- [13] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Ein oranger Quader wurde unter Verwendung von üblichen Inertgastechiken (N₂) auf einen Glasfaden aufgezogen und sofort gekühlt. Kristalldaten: triklin, P $\bar{1}$ (≡ Nr. 2), $a = 13.425(3)$, $b = 17.399(5)$, $c = 19.937(5)$ Å, $\alpha = 102.02(2)$, $\beta = 91.16(1)$, $\gamma = 95.7(3)^\circ$, $V = 4528(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.248 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.566 \text{ mm}^{-1}$. Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens P4 Diffraktometer (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit Monochromator, $T = 203$ K) zwischen $4 < 2\theta < 50^\circ$. 16528 (15785 symmetrieunabhängige) Reflexe wurden gemessen. Die Lösung des Phasenproblems mit direkten Methoden (SIR92) führte zur Lokalisation der Schweratome. Sukzessive Cyclen von Verfeinerungen (SHELXL93) und Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die weiteren Atomlagen. In der abschließenden Verfeinerung wurden die H-Atome mit idealisierten Positions- und isotropen Temperaturparametern berücksichtigt. 494 Parameter, semiempirische Absorptionskorrektur (ψ -scan) $R1 = 0.077$ (3108 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$), $wR2 = 0.202$ (alle Daten). Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieunabhängige Kationen. Eines dieser Kationen weist eine Fehlordnung der Chlorid- und Distickstoffliganden auf. Diese Fehlordnung über die zwei *trans*-Positionen (N₂, Cl) wurde durch partielle Besetzung dieser Positionen mit Chlorid bzw. Distickstoff modelliert, wobei der N–N-Abstand mit 1.10 Å festgehalten wurde. Das Besetzungsverhältnis Cl:N₂ auf den beiden Positionen wurde zu 56:44 bzw. 44:56 verfeinert. Nur die Lagen der Schweratome (Fe, P, Cl) wurden anisotrop, die der C- und N-Atome isotrop verfeinert. Bei der Diskussion der Molekülgeometrie beziehen wir uns auf das nicht fehlgeordnete Kation. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlimm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-407743 angefordert werden.
- [14] I. E. Buys, L. D. Field, T. W. Hambley, A. E. D. McQueen, *Acta Cryst. allogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1056–1059.
- [15] B. E. Wiesler, F. Tuzcek, C. Näther, W. Bensch, *Acta Cryst. allogr. Sect. C* **1998**, *54*, 44–46.
- [16] M. V. Baker, L. D. Field, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2872–2876.
- [17] Vorläufige Kristalldaten von **2**: triklin, P1 (≡ Nr. 1), $a = 11.5727(3)$, $b = 13.3353(4)$, $c = 16.6220(3)$ Å, $\alpha = 108.23(1)$, $\beta = 101.235(2)$, $\gamma = 104.545(2)^\circ$, $V = 2251(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.321 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.40 \text{ mm}^{-1}$.
- [18] C. A. Ghilardi, S. Midollini, L. Sacconi, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 193–202.
- [19] a) P. Giannoccaro, M. Rossi, A. Sacco, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *8*, 77–79; b) M. Aresta, P. Giannoccaro, M. Rossi, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 203–206.
- [20] N. Lehnert, F. Tuzcek, *J. Am. Chem. Soc.* eingereicht.

Ein Gasphasenmodell für die Pt⁺-katalysierte Kupplung von Methan und Ammoniak**

Massimiliano Aschi, Mark Brönstrup, Martin Diefenbach, Jeremy N. Harvey, Detlef Schröder* und Helmut Schwarz*

Professor Heribert Offermanns zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von Methan ist zur Zeit eine der zentralen Herausforderungen in der Chemie.^[1] Neben rein akademischen Aspekten ist die Methanaktivierung von großer industrieller Bedeutung; ein auch ökonomisch attraktiver Prozeß ist die Herstellung der Grundchemikalie Blausäure über die Reaktion von Methan mit Ammoniak gemäß Gleichung (1).



Diese Reaktion verläuft allerdings endotherm ($\Delta H = 61 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[2] so daß das thermochemische Gleichgewicht durch geeignete Eingriffe zur Produktseite verschoben werden muß. Industriell werden zwei Konzepte verfolgt,^[3] die beide auf Platin als Katalysator zurückgreifen.^[4] Der Degussa-Prozeß arbeitet bei sehr hohen Temperaturen (ca. 1500 K), während beim Andrussov-Verfahren Sauerstoff zudosiert wird, um die Energiebilanz durch Bildung von Wasser anstelle von Wasserstoff zu verbessern.

[*] Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. M. Aschi, Dipl.-Chem. M. Brönstrup, Dipl.-Chem. M. Diefenbach, Dr. J. N. Harvey
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: schw0531@www.chem.tu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. A. dankt der C. N. R. (Italien) für Unterstützung, und M. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium. Unser Dank gilt ferner P. E. M. Siegbahn für den Platin-Basisatz sowie der Degussa AG, die uns dieses reizvolle Thema nahegebracht hat.