

- 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 C₄₄H₆₈BBR₂P₄Fe (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.

Klärungsbedarf besteht noch immer bei mechanistischen Details der Pt-katalysierten Methan-Ammoniak-Kupplung.^[3] Hier können Gasphasenexperimente die Katalysatorforschung ergänzen, da sie über Elementarprozesse wie Bindungsaktivierungen und -knüpfungen wertvolle Informationen liefern und zudem durch die Intermediate der Reaktion charakterisiert werden können. In dieser Arbeit werden die Reaktionen atomarer Platinkationen mit Methan und Ammoniak in einem Fourier-Transform-Ion-Cyclotron-Resonance (FTICR)-Massenspektrometer^[5–7] vorgestellt.

Wie bereits beschrieben,^[8,9] wird Methan durch nackte Platinkationen unter Bildung des Platincarbonkations PtCH_2^+ mit einer Geschwindigkeitskonstante von $k = 8.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dehydriert.^[9a] PtCH_2^+ reagiert mit weiterem Methan zu PtC_2H_4^+ und höheren $\text{PtC}_n\text{H}_{2n}^+$ -Ionen; die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten sind beträchtlich kleiner als die von Reaktion (2).^[9a]



Die Umsetzung von Pt^+ mit Ammoniak unter FTICR-Bedingungen ($p \approx 10^{-8}$ mbar) führt lediglich zur Bildung von Addukten wie $\text{Pt}(\text{NH}_3)^+$ und $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2^+$. Die Assoziationsreaktion (3) ist vergleichsweise langsam ($k \approx 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$), wenngleich auf der Basis von B3LYP-Rechnungen eine hohe Energie für die Pt-N-Bindung vorhergesagt wird (74 kcal mol^{-1}).^[10,11] Die Bildung von PtNH^+ gemäß Gleichung (4) wird nicht festgestellt, obwohl die Dehydrierung von Ammoniak zu NH weniger endotherm ist ($101 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die entsprechende Dehydrierung von Methan zu Methylen ($111 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[2] Dieser Befund kann mit kinetischen Barrieren erklärt werden. Auf dem B3LYP-Niveau wird allerdings für die Reaktion (4) eine Endothermie von 17 kcal mol^{-1} berechnet, d. h., daß diese Reaktion nicht nur aus kinetischen, sondern auch aus thermodynamischen Gründen ausbleibt.



Massenselektiertes PtCH_2^+ reagiert schnell mit Ammoniak ($k = 6.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zu drei Primärprodukten gemäß den Gleichungen (5a–c) im Verhältnis 70:25:5. Reaktion (5c) ist ein einfacher Protonentransfer von der Säure PtCH_2^+ auf die Base Ammoniak und wird nicht weiter diskutiert. Interessanter ist die Bildung eines Iminium-Ions gemäß Reaktion (5a), die einer C-N-Bindungsknüpfung ausgehend von Methan und Ammoniak entspricht. Die Zuordnung einer Iminiumstruktur zum ionischen Produkt der Reaktion (5a) wird durch den Befund gestützt, daß PtCD_2^+ mit Ammoniak zu neutralem PtH und CD_2NH_2^+ reagiert. Bei dessen Folgereaktion mit Ammoniak findet ein Protonentransfer unter Bildung von NH_4^+ statt und kein Deuteronen-

transfer. Die Kombination der Reaktionen (2) und (5a) mit Deprotonierungs- und Dehydrierungsschritten ist ein Syntheseweg für HCN , der in Sequenz 1 zusammengefaßt ist. In dieser Sequenz aktiviert Platin Methan und vermittelt die anschließende Kupplung mit Ammoniak, ist aber an den letzten Schritten der Blausäuresynthese nicht beteiligt. Es sei darauf verwiesen, daß der Dehydrierungsschritt (6d) in Sequenz 1 annähernd thermoneutral ist ($0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[2] und damit bei einer hohen Temperatur möglich sein sollte, die auch das Überwinden kinetischer Barrieren erleichtert.^[12]

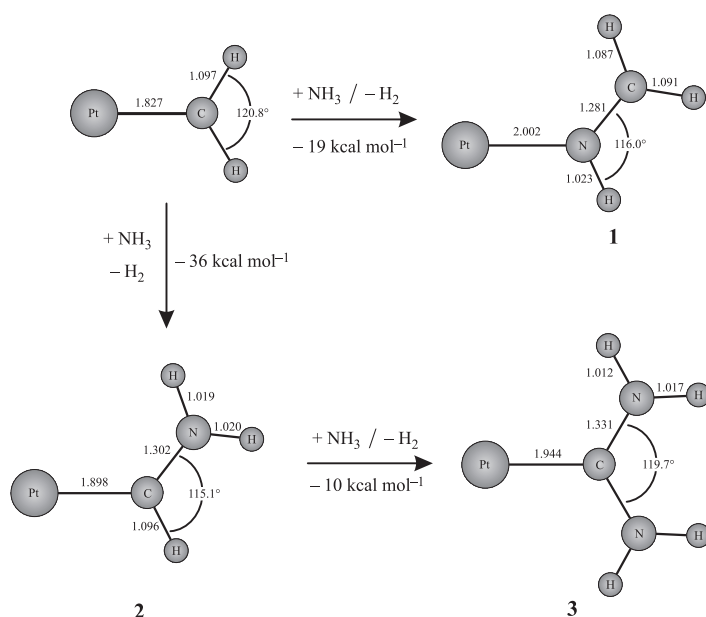
Sequenz 1



Wir wenden uns nun der Nebenreaktion (5b) zu, die zur Organometallspezies $[\text{Pt, C, N, H}_3]^+$ führt. Zwei Konnektivitäten für $[\text{Pt, C, N, H}_3]^+$ werden in Betracht gezogen: Die Bildung eines Formiminokomplexes $\text{PtN(H)(CH}_2\text{)}^+$, **1**, würde implizieren, daß in Reaktion (5b) beide H-Atome des gebildeten molekularen Wasserstoffs in einer 1,1-Eliminierung aus Ammoniak abgespalten werden. Die Reaktion von PtCD_2^+ mit Ammoniak führt jedoch ausschließlich zu HD-Verlust in (5b).^[13] Das war eine 1,2-Eliminierung zum Aminocarbonkomplex $\text{PtC(D)(NH}_2\text{)}^+$ **2** nahelegt. Ebenfalls aufschlußreich für die strukturelle Charakterisierung von $[\text{Pt, C, N, H}_3]^+$ ist die Folgereaktion des Komplexes mit überschüssigem Ammoniak, die zu einer weiteren Dehydrierung unter Bildung von $[\text{Pt, C, N}_2, \text{H}_4]^+$ führt. Wird PtCD_2^+ eingesetzt, so wird nach zwei Dehydrierungsschritten unter vollständigem Verlust der Isotopenmarkierung ebenfalls $[\text{Pt, C, N}_2, \text{H}_4]^+$ gebildet. Diese Befunde weisen auf eine Substitution der Wasserstoff- oder Deuteriumatome des Carbenliganden durch Aminogruppen hin. Das in den Gleichungen (7a) und (7b) dargestellte Reaktionsmuster ist ein deutlicher Hinweis auf Struktur **2**.



Die Ergebnisse von B3LYP-Rechnungen stehen mit der getroffenen Zuordnung in Einklang: Zum einen ist die Bildung von **2** um ca. 17 kcal mol^{-1} günstiger als die von **1** und um 33 kcal mol^{-1} günstiger als die eines η^2 -verbrückten Formimin-Komplexes, zum anderen verläuft die zum Diaminocarbonkomplex $\text{PtC(NH}_2\text{)}_2^+$ **3** führende zweite Dehydrierung exotherm (Schema 1). Es sei darauf hingewiesen, daß die derzeitigen theoretischen Resultate allenfalls ein grob qualitatives Bild liefern, weil die Barrieren bei der Produktbildung



Schema 1. Geometrien (Bindungslängen [Å] und -winkel [°]) von PtCH_2^+ und **1**–**3** (optimiert auf B3LYP/6-31 + G*-Niveau) sowie relative Energien für die Reaktion mit Ammoniak (berechnet auf B3LYP/6-311 + G**/B3LYP/6-31 + G*-Niveau).

nicht berücksichtigt werden. Dennoch sind die durch die Reaktion von PtCH_2^+ mit Ammoniak gebildeten Komplexe **2** und **3** bislang unbekannte Analoga zu Aminocarbenmetallkomplexen^[14] vom Arduengo-Typ in der Gasphase.^[15, 16]

Trägt der Aminocarbenkomplex **2** auch zur Bildung von Blausäure bei? Zur Beantwortung dieser Frage wurde ein Stoßaktivierungsexperiment mit massenselektiertem $[\text{Pt}, \text{C}, \text{N}, \text{H}_3]^+$ durchgeführt, das tatsächlich als Hauptprodukt die dehydrierte Spezies $[\text{Pt}, \text{C}, \text{N}, \text{H}]^+$ neben kleinen Mengen Pt^+ und $[\text{C}, \text{N}, \text{H}_3]^+$ lieferte. Laut B3LYP-Rechnungen sind die Bildung von $\text{Pt}(\text{CNH})^+$ (28 kcal mol^{-1}) und von $\text{Pt}(\text{NCH})^+$ (41 kcal mol^{-1}) die am wenigsten endothermen Prozesse. Die mit der Dehydrierung von $[\text{Pt}, \text{C}, \text{N}, \text{H}_3]^+$ verbundenen kinetischen Barrieren müssen allerdings noch ermittelt werden. Weitere Informationen darüber konnten experimentell durch die Untersuchung der Reaktionen von Pt^+ mit Methylamin^[17] erhalten werden. In diesem Fall werden einfache (10%) und doppelte (10%) Dehydrierung zu $[\text{Pt}, \text{C}, \text{N}, \text{H}_3]^+$ und $[\text{Pt}, \text{C}, \text{N}, \text{H}]^+$ festgestellt neben dem hier dominanten Hydridtransfer, der CH_2NH_2^+ und neutrales PtH (80%) liefert.

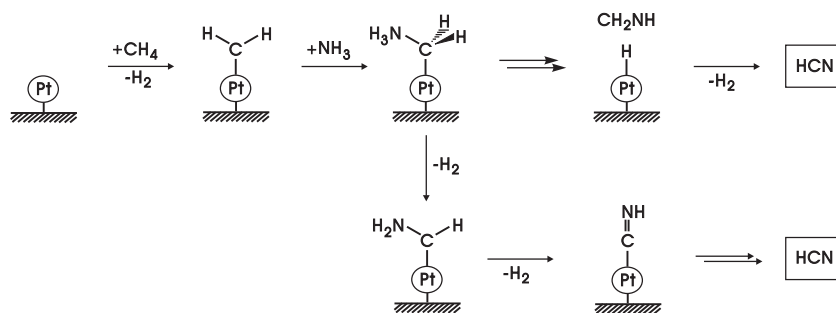
In vollkommener Analogie zum $\text{Pt}^+/\text{CH}_4/\text{NH}_3$ -System werden bei Verwendung von CD_3NH_2 ausschließlich D_2 , $\text{D}_2 + \text{HD}$ und PtD als neutrale Fragmente abgespalten. Offensichtlich reicht die Eintrittsenergie des $\text{Pt}^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ -Systems, die höher ist als die des $\text{PtCH}_2^+/\text{NH}_3$ -Systems ($\Sigma\Delta H_f^\circ = 328 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{Pt}^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ gegenüber $\Sigma\Delta H_f^\circ = 303 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $\text{PtCH}_2^+/\text{NH}_3$),^[2, 9b, 18] aus, um die mit der zweifachen Dehydrierung verbundenen Barrieren zu überwinden und $[\text{Pt}, \text{C}, \text{N}, \text{H}]^+$ zu bilden. Die Tatsache, daß die

Reaktion von Pt^+ mit CD_3NH_2 nur $[\text{Pt}, \text{C}, \text{N}, \text{H}]^+$ und kein $[\text{Pt}, \text{C}, \text{N}, \text{D}]^+$ liefert, weist ferner auf eine Isonitrilkoordination beim Komplex hin. Zusammenfassend ergibt die Kombination der Reaktionen (2) und (5b) mit einem Dehydrierungs- und Desorptionsschritt einen zweiten Weg zur Bildung von Blausäure (Sequenz 2).

Sequenz 2



Abschließend sollen diese Ergebnisse zu einer Arbeitshypothese für die heterogen katalysierte Kupplung von Methan und Ammoniak gemäß Gleichung (1) extrapoliert werden. Im ersten Schritt induziert ein aktives Platinzentrum die Dehydrierung von Methan zu einem an der Oberfläche



Schema 2. Vorgeschlagener molekularer Mechanismus bei der platinkatalysierten Methan-Ammoniak-Kupplung. Die unten gezeigte Isomerisierung ($\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$) kann durch Säure-Base-Katalyse erleichtert werden.

gebundenen Carbenintermediat (Schema 2).^[19] Anschließend findet die Reaktion mit Ammoniak unter C-N-Bindungsknüpfung statt. Diese Reaktion führt zu einem zu Formimin, das in der Gasphase zu Blausäure dehydriert wird, zum anderen zu oberflächengebundenem Aminocarben, das bei hoher Temperatur ebenfalls zu Blausäure zersetzt wird. Demnach bestehen zwei unabhängige Wege bei der Blausäuresynthese, von denen einer ein reiner Oberflächenprozeß ist, der andere hingegen in der Gasphase abgeschlossen wird. Gemeinsam ist beiden Wegen die anfängliche Methanaktivierung an der Platinoberfläche. Diese mögliche Koexistenz zweier Routen zum Produkt läßt auf komplexe Abhängigkeiten der Ausbeuten von Produkt- und Temperaturverhältnissen schließen. Zur Zeit wird von uns der Einfluß von Sauerstoff auf die Reaktion sowie die Entwicklung einer katalytischen Routine für den Gasphasenprozeß unter FTICR-Bedingungen untersucht.^[9, 20]

Eingegangen am 3. November 1997 [Z11117]

Stichwörter: Ammoniak • Blausäure • Gasphasenchemie • Methan • Platin

- [1] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987; b) J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 970.
- [2] 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, Suppl. 1. Ein Teil der Zusammenstellung ist im Internet abrufbar unter: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [3] a) D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1987**, 104, 441, zit. Lit.; b) N. Waletzko, L. D. Schmidt, *AIChE J.* **1988**, 34, 1146; c) A. Bockholt, I. S. Harding, R. M. Nix, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 3869; d) D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1985**, 91, 116.
- [4] *Chemistry of the Platinum Group Metals* (Hrsg.: F. R. Hartley), Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [5] Die Experimente wurden mit einem Spectrospin-CMS-47X-FTICR-Massenspektrometer durchgeführt, das an anderer Stelle beschrieben wurde.^[6] Dabei wurden in der externen Ionenquelle Pt⁺-Ionen durch Laserionisation erzeugt und in die Reaktionszelle überführt, die sich innerhalb eines supraleitenden Magneten (7,05 T) befindet. Vor den Ion-Molekül-Reaktionen wurde das ¹⁹⁵Pt⁺-Isotop durch Doppelresonanztechniken isoliert und durch Stöße mit zugepulstem Argon thermalisiert. Die Reaktionen finden bei Raumtemperatur statt. Anschließend wurde Pt⁺ mit Ammoniak umgesetzt, das mit einem Partialdruck zwischen 0,5 und 10 × 10⁻⁸ mbar kontinuierlich zugeführt wurde. Auf gleiche Weise wurde PtCH₃⁺ aus Pt⁺ und zugepulstem Methan erzeugt, isoliert und anschließend mit Ammoniak zur Reaktion gebracht. Die Reaktivitäten von Folgeprodukten wurden analog untersucht. Über eine detaillierte Analyse der kinetischen und thermodynamischen Daten, die auch Sekundärreaktionen und weitere Experimente umfaßt, wird an anderer Stelle berichtet.
- [6] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, 93, 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 621.
- [7] Eine Studie über die Gasphasenkupplung von CH₄ und CO₂ durch Ta⁺-Kationen: R. Wesendrup, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2033.
- [8] a) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2769; b) *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8344; c) Auch neutrale Platinatome aktivieren Methan: J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, P. E. M. Siegbahn, C. A. M. Wittborn, M. R. A. Blomberg, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14388.
- [9] a) R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1174; b) C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 239, 75; c) M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1567.
- [10] Die stationären Punkte der Pt⁺/CH₄/NH₃-Potentialhyperfläche wurden auf B3LYP-Niveau berechnet. Für die Nichtmetallatome wurde der 6-31+G*-Basissatz und für Platin die LANL2DZ-Basis verwendet; die 60 Rumpfelektronen wurden mit dem dazugehörigen LANL2DZ-Pseudopotential behandelt.^[11] Zunächst wurden mit dieser Basis Geometrieoptimierungen durchgeführt und stationäre Punkte durch Frequenzrechnungen verifiziert. Die Energetik der Minima wurde anschließend mit dem größeren 6-311+G***-Basissatz sowie einer erweiterten Valenzbasis für Platin^[9c] berechnet. Details sowie weiterführende Berechnungen, die auch Übergangszustände umfassen, werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [11] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 94, Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (USA), **1995**.
- [12] Die auf B3LYP-Niveau berechnete Barriere für die unimolekulare Dehydrierung von CH₂NH zu HCN ist hoch (93 kcal mol⁻¹), kann aber durch Säure- oder Basenkatalyse signifikant verringert werden, weil diese bimolekularen Reaktionen niedrige Barrieren aufweisen. Ein basenkatalysierter Prozeß ist z. B. durch Gleichung (9) gegeben.
- $$\text{CH}_2\text{NH} + \text{NH}_2^- \rightarrow \text{CH}_2\text{N}^- + \text{NH}_3 \quad (9a)$$
- $$(\Delta H = 15 \text{ kcal mol}^{-1})$$
- $$\text{CH}_2\text{N}^- + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2 + \text{NH}_2^- \quad (9b)$$
- $$(\Delta H = -15 \text{ kcal mol}^{-1})$$
- Säurekatalysiert ist eine Sequenz wie die in Gleichung (10) dargestellte denkbar.
- $$\text{CH}_2\text{NH} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{HCNH}^+ + \text{H}_2 + \text{NH}_3 \quad (10a)$$
- $$(\Delta H = 32 \text{ kcal mol}^{-1})$$
- $$\text{HCNH}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}_4^+ \quad (10b)$$
- $$(\Delta H = -32 \text{ kcal mol}^{-1})$$
- [13] Produktverteilung für PtCD₂⁺ + NH₃: [Pt,C,N,H₂,D]⁺ + HD (20%), CD₂NH₂⁺ + [PtH] (70%), NH₃D⁺ + [PtCD] (10%).
- [14] a) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361; b) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, 114, 5530; c) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162.
- [15] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023, zit. Lit.
- [16] Kürzlich wurden C=NH₂-Spezies auf Pt(111)-Flächen durch Reaktion von Dicyan mit Wasserstoff charakterisiert: P. Millis, D. Jentz, M. Trenary, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9002.
- [17] Zur heterogen katalysierten Zersetzung von Methylamin am Pt-Kontakt: a) S. Y. Hwang, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1988**, 114, 230; b) S. Y. Hwang, A. C. F. Kong, L. D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 8327.
- [18] a) K. K. Irikura, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8733; b) C. Heinemann, H. Schwarz, W. Koch, K. Dyall, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4642.
- [19] Es sei darauf verwiesen, daß Methan auch von neutralen Platinatomen, Platinclustern und Platinmetall aktiviert wird: a) J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, P. E. M. Siegbahn, C. A. M. Wittborn, M. R. A. Blomberg, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14388; b) D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3742; c) M. Valden, N. Xiang, J. Pere, M. Pessa, *Appl. Surf. Sci.* **1996**, 99, 83.
- [20] Weitere Beispiele für katalytische Prozesse unter FTICR-Bedingungen: a) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1286; b) S. W. Buckner, B. S. Freiser, *ibid.* **1988**, 110, 6606; c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *ibid.* **1989**, 111, 75; d) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1433; e) P. Schnabel, M. P. Irion, K. G. Weil, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9688; f) D. Schröder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *ibid.* **1994**, 98, 68; g) M. F. Ryan, D. Stöckigt, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9565; h) D. Stöckigt, H. Schwarz, *Liebigs Ann.* **1995**, 429.