

Die katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak mit Molybdän: Theorie und Experiment

Richard R. Schrock*

Ammoniak · Distickstoff · Homogene Katalyse ·
Molybdän · Reduktionen

Molybdänkomplexe mit dem Triamidoamin-Liganden $[(RNCH_2CH_2)_3N]^3-$ ($R = 3,5-(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_2C_6H_3$) katalysieren die Reduktion von Distickstoff unter Einwirkung von Protonen und Elektronen zu Ammoniak. Die Protonen stammen dabei aus 2,6-Dimethylpyridinium-Ionen, die Elektronen aus Decamethylchromocen, die Reaktion verläuft bei 22 °C und 1 atm Druck. Mögliche Intermediate dieser Reduktion und ihre Reaktionscharakteristik wurden in mehreren theoretischen Arbeiten untersucht. So wurden DFT-Rechnungen des Mo-Komplexes $[(HIPTNCH_2CH_2)_3N]Mo$ (HIPT = Hexaisopropylterphenyl = $3,5-(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_2C_6H_3$) durchgeführt, der wie die katalytisch wirksamen Intermediate den Liganden Triamidoamin enthält. In diesem Kurzaufsatz vergleichen wir für jeden angenommenen Teilschritt der Katalysereaktion aktuelle theoretische Befunde und experimentelle Ergebnisse.

1. Einleitung

Distickstoff wird in der Natur unter milden Bedingungen durch Nitrogenasen in Ammoniak überführt und so „fixiert“. Das am besten untersuchte dieser Enzyme ist die FeMo-Nitrogenase,^[1–4] unter deren Wirkung schätzungsweise 10⁸ Tonnen Ammoniak pro Jahr entstehen.^[5] Andere Nitrogenasen enthalten Vanadium statt Molybdän (sie sind aktiv, wenn Vanadium verfügbar ist, aber ein Mangel an Molybdän herrscht)^[6–9] oder Eisen (wenn weder Mo noch V verfügbar sind).^[10–13] In die Erforschung der Nitrogenasen wurden bereits mehrere hundert Mannjahre Zeit investiert, und die Untersuchungen gehen weiter. Die Effizienz, mit der Ammoniak – und nicht Wasserstoff – gebildet wird, nimmt in der Reihe Mo → V → Fe drastisch ab. Die verfügbaren Elektronen werden bei der FeMo-Nitrogenase also am effizientesten genutzt, und in diesem 8e/8H⁺-Prozess entsteht nur ca. 1 Mol H₂ pro Mol an reduziertem N₂. Trotz der Bemühungen zahlreicher Wissenschaftler über einen Zeitraum von mehr als vierzig Jahren gibt es noch keine Beweise für den Mechanismus und die Art des Reaktionszentrums.^[14]

Die Isolierung des ersten Distickstoff-Komplexes, $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$,^[15] war ein Auslöser Jahrzehntelanger Forschungen. Ziele waren die katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak unter milden Bedingungen in Lösung mit Protonen und Elektronen, oder die selektive Kupplung von

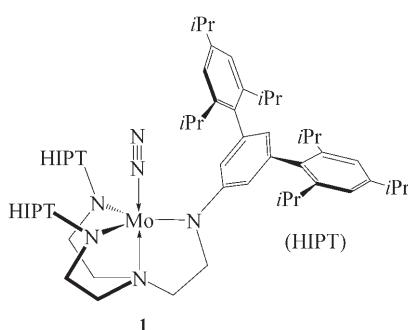
Distickstoff mit anderen Elementen unter milden Bedingungen.^[16–24] Diese katalytische Reduktion von Distickstoff hat sich als außerordentlich schwierig herausgestellt, unter anderem weil Protonen meist glatt zu Wasserstoff reduziert werden, während Distickstoff relativ beständig gegen eine Reduktion ist. Dass die Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak an einem Mo⁰- oder W⁰-Zentrum prinzipiell möglich ist, wurde ab dem Ende der 60er Jahre in Untersuchungen vor allem von Chatt^[16,25] und Hidai nachgewiesen.^[17,26] Eine katalytische Reduktion von N₂ zu Ammoniak in Gegenwart von Protonen und Elektronen gelang aber nicht.

Shilov berichtete mehrfach über die katalytische Reduktion von Distickstoff zu Hydrazin.^[27–29] Dabei entsteht mit der Zeit ein Gemisch aus Hydrazin und Ammoniak ($\approx 10:1$), vermutlich weil ein Teil des Hydrazins metallkatalysiert in Stickstoff und Ammoniak disproportioniert. Diese Reduktion von N₂ zu Hydrazin setzt die Anwesenheit von Molybdän voraus. Die Umsetzung wird in Methanol in Gegenwart von Magnesiumhydroxid und einem starken Reduktionsmittel wie Natriumamalgam oder Ti^{III} durchgeführt. Dabei wurden bis zu 1700 Äquivalente Stickstoff reduziert, mindestens 25 % der Elektronen trugen aber zur H₂-Bildung bei. Über die mechanistischen Details der Reaktion ist wenig bekannt, vermutlich sind aber wenigstens zwei Metallzentren an der Reduktion beteiligt.

[*] Prof. R. R. Schrock

Department of Chemistry 6-331, Massachusetts Institute of Technology, 77 Mass Avenue, Cambridge, MA 02139 (USA)
Fax: (+1) 617-253-7670
E-Mail: rrs@mit.edu

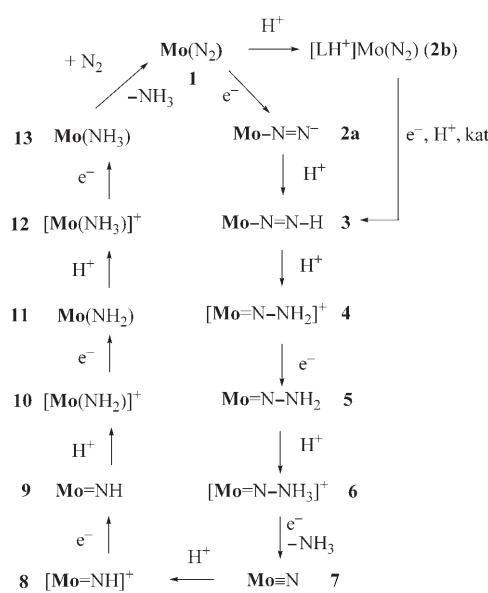
In den frühen 90er Jahren begannen wir, Komplexe früher Übergangsmetalle zu untersuchen, die den Triamidoamin-Liganden, $[(RNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$ oder $[RN_3N]^{3-}$, enthalten.^[30] Als Rest R setzten wir zunächst Trimethylsilyl- oder C_6F_5 -Gruppen ein. Wie wir fanden, lassen sich Liganden $[(RNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$, in denen R eine gewöhnliche Arylgruppe ist, am einfachsten durch eine Buchwald-Hartwig-Arylierung von Triethylentetramin erhalten.^[31,32] Wir wendeten uns dann Molybdänkomplexen mit dem $[HIPTN_3N]^{3-}$ -Liganden zu ($HIPT = 3,5-(2,4,6-iPr_3C_6H_2)_2C_6H_3$, Hexaisopropylterphenyl; Schema 1), unter anderem weil Liganden



Schema 1. Struktur von $[HIPTN_3N]Mo(N_2)$ (Kurznotation $Mo(N_2)$).

den $[(RNCH_2CH_2)_3N]^{3-}$ mit 2,4,6-Triisopropylphenyl-, Mesityl- oder 2-Methylphenylgruppe als Rest R keinen Komplex mit Molybdän bilden.^[31] Ziel beim Design des Liganden $[HIPTN_3N]^{3-}$ war auch, die Bildung von Komplexen $[ArN_3N]MoN=NMo[ArN_3N]$ zu verhindern, die wir für relativ stabil gegenüber Protonen und Elektronen halten oder aus denen Hydrazin statt Ammoniak entstehen könnte. $[HIPTN_3N]^{3-}$ -Liganden schirmen ferner die Metallzentren in Monometallverbindungen sterisch ab und verbessern die Löslichkeit der Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln.

Für eine hypothetische „lineare“ Reduktion von N_2 wurden Intermediate vorgeschlagen (Schema 2), von denen die folgenden acht synthetisiert und kristallographisch und mit anderen Verfahren charakterisiert wurden:^[33-36] **Mo**(N_2) (paramagnetisch [Low-Spin], **1**, Schema 1; sofern nicht anders angegeben gilt **Mo** = $[HIPTN_3N]Mo$), **Mo**(N_2)⁻ (**2a**, diamagnetisch), **Mo**-N=N-H (**3**, diamagnetisch), **Mo**=N-NH₂⁺



Schema 2. Angenommene Intermediate bei der Reduktion von Distickstoff mit $[HIPTN_3N]Mo$ (oder **Mo**) durch schrittweise Aufnahme von Protonen und Elektronen.

$[\text{BAr}'_4]$ (**4**; $\text{Ar}' = 3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, diamagnetisch), $\text{Mo}\equiv\text{N}$ (**7**, diamagnetisch), $[\text{Mo}=\text{NH}][\text{BAr}'_4]$ (**8**, diamagnetisch), $[\text{Mo}(\text{NH}_3)][\text{BAr}'_4]$ (**12**, paramagnetisch) und $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ (**13**, paramagnetisch [Low-Spin]). Mit Ausnahme von **7** sind alle Verbindungen extrem empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit. Mit einigen dieser Komplexe gelang in Heptan die katalytische Reduktion von N_2 zu NH_3 mit Protonen (aus [3,5-Dimethylpyridinium][BAr'_4] und Elektronen (aus Decamethylchromocen).^[35] Etwa 4 Äquivalente Stickstoff (bezogen auf Mo) wurden in Ammoniak überführt (60–65 % Ausbeute bezogen auf die reduzierenden Äquivalente, der Rest trug zur Wasserstoffbildung bei). Hydrazin wurde nicht oder nur in Spuren gebildet (< 0.01 Äquivalente bezogen auf Mo). Wir haben einige Teilschritte des Katalysezyklus detailliert untersucht und nachgewiesen, dass die Verbindungen $[HIPTN_3N]\text{Cr}$,^[37] $[HIPTN_3N]\text{W}$ ^[38] und $[HIPTN_3N]\text{V}$ ^[39] die Reduktion von N_2 nicht katalysieren. Wir haben auch Mo-Komplexe untersucht, deren Liganden gegenüber $[HIPTN_3N]^{3-}$ leicht modifiziert waren,^[40,41] und neuere Belege bei der Reduktion von Distickstoff zusammengefasst.^[42-44] Die eingesetzte Säure beeinflusst den Erfolg der Reduktion sehr stark.^[42] Auch mit einem schwächeren Reduktionsmittel (CoCp_2) verläuft die Reaktion noch katalytisch, die Ausbeute an Ammoniak ist dann aber nur etwa halb so groß.^[40] Es wurde ein Kation nachgewiesen, bei dem ein Proton vermutlich an eines der Amido-Stickstoffatome gebunden ist (**2b**, Schema 2). Möglicherweise nimmt **2b** dann ein Elektron auf und das entstandene Zwitterion isomerisiert säurekatalysiert zu **3**.

Mögliche Intermediate bei der katalytischen Reduktion von N_2 und ihre Reaktionen wurden kürzlich theoretisch erforscht.^[45-55] Über die ersten Berechnungen an vereinfachten Liganden ($[(\text{HNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^{3-}$, abgekürzt $[\text{HN}_3\text{N}]^{3-}$) berichtete Morokuma 2002.^[50] Er beschrieb den „Sigma-trans-



Richard R. Schrock studierte Chemie an der University of California in Riverside (B.A. 1967) und promovierte 1971 in anorganischer Chemie bei J. A. Osborn. Es folgten ein Postdoc-Aufenthalt als NSF-Stipendiat bei Lord Jack Lewis an der Cambridge University und eine Anstellung bei DuPont de Nemours. 1975 wechselte er an das Massachusetts Institute of Technology und wurde dort 1980 Full Professor. 2005 erhielt er den Nobelpreis für Chemie. Er ist Mitglied der National Academy of Sciences. Seine Forschungsinteressen umfassen Imidoalkyliden-Katalysatoren zur Olefinmetathese, Polymerisationen mit Alkyleniden und die katalytische Reduktion von Distickstoff.

Promotion“-Effekt in Triamido-Mo-Komplexen und verglich die Bindung von N_2 an vierfach koordinierte Triamido-Mo^{III}-Komplexe mit der an fünffach koordinierte Triamido-Mo^{III}-Komplexe. Cao et al. gingen in ihren Berechnungen von $[\text{PhN}_3\text{N}]\text{Mo}$ -Komplexen auch auf Modelle der FeMo-Nitrogenase ein,^[45] dabei wurden als Säure Ammoniumionen und als Elektronendonator ein Eisen-Schwefel-Cluster angenommen. Auch Magistrato et al. untersuchten $[\text{PhN}_3\text{N}]\text{Mo}$ -Komplexe.^[54] Tuczek et al. stellten Berechnungen an Verbindungen an, die $[\text{HN}_3\text{N}]^{3-}$ -Ionen enthalten, wie $\{[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{N}-\text{NH}_2\}^+$, $\{[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{N}-\text{NH}_2\}^-$, $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$, $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{N}-\text{NH}_2$ und $\{[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{N}-\text{NH}_3\}^+$.^[49] Sie berechneten den gesamten Katalyzyklus; die Energie für die Teilschritte Reduktion und Protonierung wurde dabei in den Prozessen $\text{CrCp}_2^* \rightarrow [\text{CrCp}_2^+]^+$ bzw. $[\text{2,6-LutH}]^+ \rightarrow \text{2,6-Lut}$ berücksichtigt (Lut = Lutidinium), da dies die auch bei der katalytischen Reduktion in Heptan eingesetzten Reagentien sind.^[48,55] Die Befunde wurden dann mit denen ähnlicher Untersuchungen hypothetischer Chatt-Katalysatoren verglichen.^[56] Reiher et al. wiesen nach, wie stark die Rechenergebnisse bei Komplexen, die Liganden $[\text{RN}_3\text{N}]^{3-}$ enthalten (z.B. R = H, Me, 3,5- $\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3$ oder 3,5-Mesityl₂ C_6H_3), vom Rest R abhängen.^[46,47] Besonders wichtig sind die Berechnungen des vollständig HIPT-substituierten Systems mit CrCp_2^* als Elektronenquelle und $[\text{2,6-LutH}]^+$ -Ionen als Protonenquelle.^[46,51] Leitner et al. untersuchten eine mögliche Reduktion von N_2 mit Katalysatoren, die HIPT-substituierte Liganden aufweisen (M = Mo, Ru, und Os), und H_2 als Reduktionsmittel.^[53] Wir fassen hier die wichtigsten theoretischen Befunde über Verbindungen des Typs $[\text{RN}_3\text{N}]\text{Mo}$ zusammen, die vermutlich an der katalytischen N_2 -Reduktion beteiligt sind, und vergleichen sie mit experimentellen Daten von $[\text{RN}_3\text{N}]\text{Mo}$. Da die Werte für unterschiedliche Verbindungen $[\text{RN}_3\text{N}]\text{Mo}$ um mehr als 20 kcal mol^{-1} streuen, werden wir uns auf Komplexe mit dem Liganden $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ konzentrieren.^[46,51]

2. Die katalytische Reduktion von N_2

2.1. $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$ und $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ (neutral, anionisch, kationisch)

Morokuma und Mitarbeiter waren die ersten, die DFT-Rechnungen zu $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}$ -Komplexen ausführten.^[50] Den Rechnungen zufolge werden sowohl die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Orbitale durch starke antibindende Wechselwirkungen mit den Orbitalen des trigonalen Amidoliganden in der horizontalen Ebene als auch das d_{z^2} -Orbital durch die Wechselwirkung mit dem apikalen Amindonor energiereicher als die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale. Der Grundzustand von $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}$ ist ein Dublett, der Quartettzustand ist aber nur 3.1 kcal mol^{-1} energiereicher. Auch in den Berechnungen von Reiher et al., die den kompletten Liganden berücksichtigen, wurde der Quartettzustand als energiereicher ausgewiesen, und zwar um 11.0 kcal mol^{-1} .^[46,51] Planare Triamido-d³-Mo-Komplexe mit trigonaler Symmetrie wiesen eine High-Spin-Konfiguration auf.^[57-59] Tuczek et al. erhielten für die Bindung von N_2 an $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}$ für ΔG° einen Wert von -14.2 kcal mol^{-1} .^[48]

Magistrato et al. berücksichtigten nur Enthalpiedifferenzen und berechneten die Bindungsenergie ΔE von $[\text{PhN}_3\text{N}]\text{Mo}$ zu -29 kcal mol^{-1} .^[54] Reiher et al. berechneten den Wert von ΔE für die Bindung von N_2 an $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$ zu -37.8 kcal mol^{-1} [Gl. (1)].^[46,51]



Für die Bindung von N_2 an die leicht zugängliche Low-Spin-Verbindung $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$ unter Bildung von $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ (Low-Spin) könnte eine allenfalls sehr niedrige Energiebarriere erwartet werden. Der Zustand $S = 3/2$ von $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ ist 27.8 kcal energiereicher als der Zustand $S = 1/2$,^[48] daher kann der Zustand $S = 3/2$ von $[\text{RN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ wohl vernachlässigt werden. Nach einer kürzlich durchgeföhrten EPR-Untersuchung liegt $\text{Mo}(\text{N}_2)$ (Elektronenkonfiguration d^3) im Low-Spin-Zustand vor ($S = 1/2$), und das d_{z^2} -Orbital ist deutlich energiereicher als die e_g -Orbitale d_{xz} und d_{yz} .^[60]

$\text{Mo}^{(15)\text{N}_2}$ wandelt sich unter einer Stickstoffatmosphäre (1 atm) durch Austausch von Stickstoff in $\text{Mo}(\text{N}_2)$ um. Die Reaktion verläuft erster Ordnung bezogen auf Mo, die Halbwertzeiten betragen ca. 36 h bei einem Druck von 15 psi ($k = 5.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $\Delta G^\circ = 24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[34] 32 h bei 30 psi^[42] und 30 h bei 55 psi.^[42] Diese Werte legen nahe, dass der Austausch von $^{15}\text{N}_2$ gegen N_2 in diesem Druckbereich unabhängig vom Stickstoffdruck ist. Vielmehr verläuft der Austausch dissoziativ über „ $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$ “ als Intermediat. $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Cr}$ ist dagegen ein High-Spin-Komplex und bindet CO überraschend langsam unter Bildung von $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Cr}(\text{CO})$ (Low-Spin). $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Cr}$ bildet aber keinen Komplex mit N_2 , und unter den für Mo gewählten Standardbedingungen katalysiert $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Cr}$ auch nicht die Reduktion von Distickstoff.^[37] Im analogen Molybdänkomplex mit Hexa(*tert*-butyl)-substituiertem Liganden, $[\text{HTBTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$, verläuft der Austausch von $^{15}\text{N}_2$ gegen N_2 etwa 20-mal langsamer ($t_{1/2} \approx 750 \text{ h}$ bei 22°C oder $k = 2.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) als in $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$. Auch diese Reaktion ist druckunabhängig ($k = 3.1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bei 5 atm).^[40] Da die Wellenzahlen der N-N-Streckschwingung in $[\text{HTBTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ und $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ identisch sind ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 1990 \text{ cm}^{-1}$), muss auch die Mo-N₂-Bindung in beiden Verbindungen gleich stark sein. Dass sich die Geschwindigkeitskonstanten der unimolekularen Abspaltung von N_2 aus $[\text{HTBTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ und $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ dennoch unterscheiden, könnte sterische Gründe haben: Beim stärker raumerfüllenden $[\text{HTBTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ wird das abgespaltene N₂-Molekül möglicherweise langsamer freigesetzt, hält sich länger in der Nähe des Metallzentrums auf und koordiniert mit höherer Wahrscheinlichkeit wieder an das Metallatom als bei $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$. Eine andere Erklärung wäre, dass das N₂-Molekül nicht direkt entlang der *z*-Achse aus einem *C*₃-symmetrischen Komplex abgespalten wird, sondern aus einem nur verzerrt *C*₃-symmetrischen Komplex oder einem Komplex mit seitlich gebundenem Stickstoffliganden.^[61-63] Der Ligand $[\text{HTBTN}_3\text{N}]^{3-}$ bindet N₂ möglicherweise bevorzugt in einer Kopf-Schwanz-Anordnung. Es gibt weitere mögliche Erklärungen. So könnte gleichzeitig mit der N₂-Abspaltung eine reversible agostische C-H-Wechselwirkung

oder eine oxidative Addition einer C-H-Bindung an das Metallatom eintreten, und diese Wechselwirkung der C-H-Bindung mit dem Mo-Atom könnte bei $[\text{HTBTN}_3\text{N}]^{3-}$ und $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ -Komplexen unterschiedlich ausfallen. Es ist unklar, ob die Stickstoffabspaltung in sterisch weniger stark beanspruchten Analoga von $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ noch schneller verläuft, wir wissen nur, dass sie in $[\text{HTBTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ langsamer ist als in $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$. Es lässt sich daher nicht mit Bestimmtheit sagen, ob die Geschwindigkeitskonstante von $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ eine Obergrenze für die unimolekulare Abspaltung von N_2 ist. Wie erwähnt kennen wir jedenfalls die Geschwindigkeitskonstante der Abspaltung von $^{15}\text{N}_2$ aus $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}^{(15)}\text{N}_2$, darauf werden wir in Abschnitt 2.8 noch zurückkommen. Ein Wert von $\Delta E = 37.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Abspaltung von N_2 aus $\text{Mo}(\text{N}_2)$ ^[51] ist vergleichbar mit dem gemessenen Wert für ΔG^\ddagger von $24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ für den Austausch von N_2 (Reaktion erster Ordnung mit $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$ als angenommenem Intermediat). Setzt man für die Abspaltung von Stickstoff für ΔS einen relativ großen, positiven Wert an, müsste ΔG° etwa so groß sein wie ΔG^\ddagger oder sogar noch etwas kleiner. Dies legt auch der berechnete Wert für ΔG° von $14.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Abspaltung von Distickstoff aus $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ nahe.^[48]

Im Cyclovoltammogramm (CV) von $\text{Mo}(\text{N}_2)$ lassen sich zwei Prozesse ausmachen: eine reversible Oxidation zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^+$ und eine reversible Reduktion zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^-$. Es wurden $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^-$ -Komplexe mit zahlreichen Kationen isoliert, $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^+$ wurde dagegen nur IR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen. Die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung hängt stark von der Ladung dieser drei Komplexe ab. Auch über mehrere Wochen war unter einer N_2 -Atmosphäre (1 atm) in C_6D_6 nahezu kein Austausch zwischen $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Mo}^{(15)}\text{N}_2]$ und N_2 nachweisbar. Dabei muss ein starkes Reduktionsmittel wie CoCp_2^* anwesend sein, um das Ausmaß der Nebenreaktion von $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^-$ zu $\text{Mo}(\text{N}_2)$ und einen resultierenden schnelleren Austausch zu begrenzen. In völligem Gegensatz dazu tauscht das Kation $[\text{Mo}^{(15)}\text{N}_2]^+$ binnen Minuten N_2 aus.^[42] Die Austauschdaten sind alle konsistent mit berechneten ΔE -Werten für die Abspaltung von N_2 aus kationischen, neutralen und anionischen Verbindungen von $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ von 26.5 , 37.8 bzw. $57.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[51] und mit den Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{\text{NN}}$ der Strettschwingung bei 2255 , 1989 bzw. 1855 cm^{-1} .

2.2. $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2) \rightarrow \text{Mo-N}=\text{NH}$ (Aufnahme des ersten Protons und Elektrons)

Durch Aufnahme eines ersten Proton-/Elektronenpaares wird $\text{Mo}(\text{N}_2)$ in $\text{Mo-N}=\text{NH}$ überführt. Diese Reaktion läuft in Benzol in Gegenwart von $[2,6\text{-LutH}][\text{BAr}'_4]$ und Cobaltocen glatt ab. Drei Mechanismen wurden für diese Umsetzung vorgeschlagen.^[36] Der erste umfasst eine Protonierung des N_β -Stickstoffatoms des Liganden unter Bildung von $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{H})]^+$, gefolgt von der Addition eines Elektrons. Ferner könnte auch $\text{Mo}(\text{N}_2)$ zunächst zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^-$ reduziert werden und das N_β -Atom des Anions dann ein Proton aufnehmen. Schließlich könnte auch eine „Protonen-katalysierte“ Addition eines Elektrons eintreten, an die sich die Aufnahme des Protons

anschließt. Wir werden auf alle drei Mechanismen in dieser Reihenfolge eingehen. Die Reaktion von $\text{Mo}(\text{N}_2)$ zu $\text{Mo-N}=\text{NH}$ tritt mit einer beliebigen Kombination einer der drei Säuren $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{OTf}]$, $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{BAr}'_4]$ oder $[2,6\text{-LutH}][\text{BAr}'_4]$ und einem der beiden Reduktionsmittel (CoCp_2 oder CrCp_2^*) ein und verläuft in allen Fällen schnell. Ohne Säure tritt keine Reduktion von $\text{Mo}(\text{N}_2)$ ein.

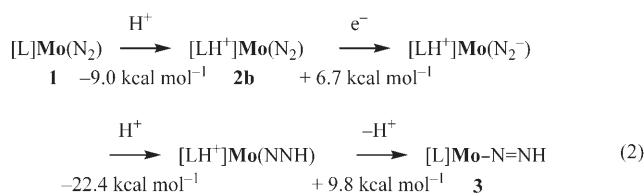
Für die Übertragung eines Protons vom Lutidiniumion auf das N_β -Atom in $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ wurde ein Wert von $\Delta E \approx 0$ berechnet^[51] und für die anschließende Aufnahme eines Elektrons aus CrCp_2^* unter Bildung von $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2\text{H})^+$ ein Wert von $\Delta E = -14.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Diese Werte wurden mit berechneten intrinsischen Reaktionsenergien, einer Ionisationsenergie von CrCp_2^* von $115.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ und einer Energie zur Deprotonierung des Lutidinium-Kations im Vakuum von $239.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhalten.^[51] Wenigstens aus thermodynamischer Sicht, aber ohne Berücksichtigung von Entropie- und Lösungsmittelleinflüssen, ist die Protonierung des N_β -Atoms in $\text{Mo}(\text{N}_2)$ und die anschließende Aufnahme eines Elektrons ein möglicher Weg von $\text{Mo}(\text{N}_2)$ zu $\text{Mo-N}=\text{NH}$. Beim Versuch, „ $[\text{MoN}=\text{NH}]^{+}$ “ elektrochemisch durch Oxidation von $\text{MoN}=\text{NH}$ herzustellen (in PhF mit $0.1\text{M} [\text{Bu}_4\text{N}][\text{BAr}'_4]$ als Elektrolyt, bei Raumtemperatur und 500 mV s^{-1}), wurden nur mehrere irreversible Oxidationswellen in der Nähe des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaars nachgewiesen. Dies ist in Einklang mit einer hohen Instabilität von $[\text{MoN}=\text{NH}]^+$.^[36]

Nach Berechnungen ist die Aufnahme eines Elektrons aus CrCp_2^* durch $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ stark endotherm ($\Delta E = 71.6 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[46, 51] Dies ist typisch für alle Neutralmoleküle in Schema 2. Aus Experimenten ist bekannt, dass $\text{Mo}(\text{N}_2)$ bei -2.01 V in $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ oder bei -1.81 V in THF (bezogen jeweils auf $\text{FeCp}_2/\text{FeCp}_2^+$) reversibel zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^-$ reduziert wird. Das Redoxpaar von Cobaltocen tritt in THF bei -1.33 V auf, sodass Cp_2Co als Reduktionsmittel zu schwach ist (um ca. 500 mV), um $\text{Mo}(\text{N}_2)$ in nennenswertem Ausmaß zu $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^-$ reduzieren zu können, selbst wenn das entstehende $[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$ ausfällt. In Benzol entsteht aus $\text{Mo}(\text{N}_2)$ in Gegenwart von Lutidinium-Kationen und Cp_2Co allerdings $\text{Mo-N}=\text{NH}$. Eine Bildung von $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^-$ bei der Katalyse durch Reduktion von $\text{Mo}(\text{N}_2)$ ist daher unwahrscheinlich.

Nach der Zugabe eines Äquivalents $[2,6\text{-LutH}][\text{BAr}'_4]$ zu $\text{Mo}(\text{N}_2)$ in Fluorbenzol wird bei Abwesenheit eines Reduktionsmittels in einer Ausbeute von ca. 20% eine neue Verbindung gebildet, deren $\tilde{\nu}_{\text{NN}}$ -Bande verglichen mit $\text{Mo}(\text{N}_2)$ um 67 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben ist. Dies deutet auf eine geringere Rückbindung zum Liganden N_2 hin. Bei niedrigeren Energien tritt keine neue Absorption auf, wie das zu erwarten wäre, wenn das N_β -Atom des Liganden N_2 protoniert wäre. Wohl in Analogie dazu wird nach unseren Befunden $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{CO})$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1885 \text{ cm}^{-1}$) in Fluorbenzol in einer Ausbeute von ca. 40% durch Zusatz eines Äquivalents $[2,6\text{-LutH}][\text{BAr}'_4]$ zu „ $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{CO})\text{H}$ “ protoniert, dessen Absorptionsbande bei $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1932 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta = 47 \text{ cm}^{-1}$) auftritt.^[64] Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass weder N_2 noch CO direkt protoniert werden. Die geringere Verschiebung um 47 cm^{-1} bei $\text{Mo}(\text{CO})$ verglichen mit 67 cm^{-1} bei $\text{Mo}(\text{N}_2)$ lässt sich mit der stärkeren Bindung von CO erklären, denn Veränderungen der Rückbindungseigenschaften

von **Mo** wirken sich dann weniger aus. Bei der Reaktion entsteht umso mehr protoniertes **Mo(N₂)** (**2b**, Schema 2), je mehr [2,6-LutH][BAR'₄] zugesetzt wird. Das Gleichgewicht zwischen **1** und **2b** konnte aber nicht genau analysiert werden, weil beide Stoffe sich langsam zersetzen, besonders wenn mehr Säure zugegen ist. Vermutlich kann der Ligand bei hohen Säurekonzentrationen unter Bildung anderer Reaktionsprodukte abgespalten werden, und die Konzentration an „freiem“ Liganden nimmt mit der Zeit zu. Eine Bestimmung der Gleichgewichtslage zwischen **1** und **2b** dürfte daher schwierig sein. Über die Struktur von **2b** konnten wir weder IR- noch NMR-spektroskopisch genauere Informationen gewinnen.

Die Zentren mit der größten Brønsted-Basizität in **Mo(N₂)** sind die Amido-Stickstoffatome und das Metallatom. Bei der Berechnung der Protonierung eines Amido-Stickstoffatoms des Komplexes mit dem vollständigen Liganden $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ mit Lutidinium-Kationen erhielten Reiher et al. einen Wert von $\Delta E = -9.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ [46, 51]. Es gab dabei keine Hinweise auf die Existenz von $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{H})]^+$ auf der Potentialhyperfläche, vielmehr wanderte das Proton bei der Optimierung zu einem nahen Amido-Stickstoffatom. Die Autoren schlossen daraus, dass $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{H})]^+$ im Katalyzyklus nicht auftritt und die Protonierung eines Amido-Stickstoffatoms thermodynamisch günstiger ist (um ca. 9 kcal mol⁻¹) als eine Protonierung des Liganden N₂. Von den drei in Betracht gezogenen Mechanismen bei der Reaktion von **Mo(N₂)** zu **Mo-N=NH** wird daher die „Protonen-katalysierte reduktive Protonierung“ von **1** (über **2b**) zu **3** [Gl. (2)]



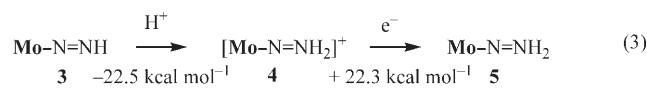
mit $[L]^{3-} = [HIPTN_3N]^{3-}$ ^[51] als der wahrscheinlichste angesenen, vor allem weil die Protonierung des Liganden stärker exotherm ist. Nach „One-Pot“-Berechnungen halten die Autoren Rückschlüsse auf die Kinetik alleine auf der Basis thermodynamischer Daten von Protonierungen für zulässig, d.h., die Aktivierungsbarrieren für die Protonierung von **Mo(N₂)** und **Mo(N)** mit dem Lutidiniumion betragen nur ca. 5 kcal mol⁻¹. Weitere Berechnungen hierzu wären wünschenswert. Wir möchten noch anmerken, dass auch basenvermittelte Protonenübertragungen von Lutidinmolekülen, die in der Liganden-Überstruktur gebunden sind (z.B. $[LH^+]Mo(N_2^-) \rightarrow 3$), möglich sind.

2.3. $\text{Mo-N=NH} \rightarrow [\text{Mo=N-NH}_2]^+ \rightarrow \text{Mo=NNH}_2$ (Aufnahme des zweiten Protons und Elektrons)

Die Protonierung von **Mo**-N=NH mit 1 Äquivalent [2,6-LutH][**Bar**'₄] in C₆D₆ liefert nach 15 min bei 22°C eine Gleichgewichtsverteilung (44:56) aus **Mo**-N=NH und [**Mo**=

NNH_2^+ . In $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Signale von Mo-N=NH und $[\text{Mo=NNH}_2]^+$ unter diesen Bedingungen nur geringfügig verbreitert, was einen auf der NMR-Zeitskala langsamem Protonenaustausch zwischen MoN=NH und Mo=NNH_2^+ anzeigt. Bei einer Reaktion, die bimolekular in Bezug auf Mo ist, ist ein direkter Protonenaustausch nahezu ausgeschlossen; vielmehr ist eine Base, z. B. Lutidin, als Protonenüberträger erforderlich. Dieser Prozess kann langsam verlaufen.

Die Reduktion von **3** durch CrCp_2^* ist energetisch viel ungünstiger ($\Delta E = 134 \text{ kcal mol}^{-1}$). Die Protonierung von **Mo**-N=NH am N_β -Atom des Diazenido-Liganden durch Lutidinium-Kationen ($\Delta E = -22.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist gegenüber der am Amido-Stickstoffatom um $12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ begünstigt.^[51] Für die anschließende Aufnahme eines Elektrons durch $[\text{Mo}=\text{NNH}_2]^+$ unter Bildung von $\text{Mo}=\text{NNH}_2$ wurde ein Wert von $\Delta E = 22.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet, insgesamt ist die Aufnahme des zweiten Proton-/Elektronenpaares daher energetisch nahezu neutral [Reaktion **3**→**5**, Gl. (3)].^[51]



Es gibt Hinweise auf eine Beschleunigung der Zersetzung von **Mo-N**=NH durch Lutidiniumionen,^[34] der Mechanismus ist aber unklar. Möglicherweise sind daher Mo-N=NH-Verbindungen mit kleineren Liganden als $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ (siehe Abschnitt 2.10) katalytisch weniger wirksam, unter anderem weil die Diazenido-Verbindung katalytisch durch die zur Protonierung am N_β-Atom eingesetzte Säure zersetzt wird. Auch das sich bei der Umsetzung bildende Lutidin wirkt daran möglicherweise mit.^[41] Die Stabilität von **Mo-N**=NH und das Gelingen der Protonierung zu $[\text{Mo-N=NH}_2]^+$ sind daher bemerkenswert.

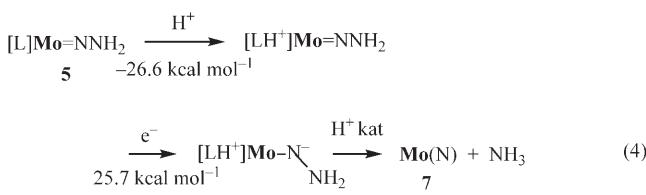
Die Umsetzung von $[\text{Mo}=\text{NNH}_2]^+$ mit drei verschiedenen Metallocenen (CoCp_2 , CrCp_2^* oder CoCp_2^*) in C_6D_6 verläuft binnen 10 min bei Raumtemperatur quantitativ, dabei entsteht ein komplexes Produktgemisch aus $\text{Mo}-\text{N}=\text{NH}$, $\text{Mo}\equiv\text{N}$, $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$, $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ und Ammoniak.^[36] $\text{Mo}=\text{NNH}_2$ wurde nicht nachgewiesen. All diese Molybdänverbindungen sind stabil und liefern nach weiterer Aufnahme von Protonen und Elektronen Ammoniak. Der Ligand NNH_2 in $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{NNH}_2$ ($S = 1/2$) weist Berechnungen zufolge am N_α -Atom ein freies Elektronenpaar und einen gewinkelten Bau auf (Winkel $\text{MoNN} < 180^\circ$).^[49] Auch bei $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{NNH}_2$ ^[51] und $[\text{PhN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{NNH}_2$ wurde für diese Einheit eine gewinkelte Struktur berechnet.^[54] Das SOMO (einfach besetztes Molekülorbital) ist ein d_{xz} -Orbital, das antibindend in Bezug auf das freie Elektronenpaar an N_α ist. Wegen des gewinkelten Baus kann das N_α -Atom protoniert werden, oder die NNH_2 -Einheit kann eine η^2 -Bindung eingehen. Einer dieser Faktoren (oder beide) könnte der Grund für die Disproportionierung sein, die bei der Reduktion von $[\text{Mo}=\text{NNH}_2]^+$ eintritt. Die Einzelheiten der Disproportionierung sind unbekannt, die Bildung von Stickstoffradikalen ist aber in Betracht zu ziehen. In welchem Ausmaß die Disproportionierung mit der Protonierung von $\text{Mo}=\text{NNH}_2$ am N_β -Atom unter Entstehung von **6** konkurriert, ist unklar.

Wegen des Winkels am N_α -Atom in $\text{Mo}=\text{N}-\text{NH}_2$ könnte man den Komplex statt als einen an das Mo^{V} -Atom gebundenen Diazenido(2-)Liganden auch als ein an ein Mo^{III} -Zentrum koordiniertes Isodiazabenzen auffassen. Auch könnten *cis*- oder *trans*-Diazabenzen-Komplexe von Mo^{III} durch eine Isomerisierung von $\text{Mo}=\text{N}-\text{NH}_2$ zugänglich sein. Nach einer Berechnung von Reiher et al. ist der *trans*-Diazabenzen-Komplex nur $4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als $\text{Mo}=\text{N}-\text{NH}_2$, der *cis*-Diazabenzen-Komplex aber $9.1 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[51] Die Autoren halten daher die Entstehung besonders von *trans*-Diazabenzen durch eine Isomerisierung von Isodiazabenzen für möglich. Diese Reaktion könnte durch eine Säure als Katalysator erleichtert werden, was ein Verständnis der Disproportionierungen von $\text{Mo}=\text{NNH}_2$ weiter erschwert.

2.4. $\text{Mo}=\text{NNH}_2 \rightarrow [\text{Mo}=\text{NNH}_3]^+ \rightarrow \text{Mo}=\text{N}$ (Aufnahme des dritten Protons und Elektrons)

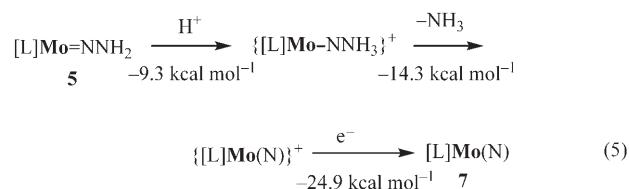
Nach Berechnungen ist die Mo-N-N-Einheit auch beim $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{NNH}_3^+$ -Ion gewinkelt.^[48] Das einfach besetzte Molekülorbital weist in der Mo-N $_\alpha$ -Ebene π -antibindenden Charakter auf, zudem gibt es eine antibindende Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am N_α -Atom und einem p-Orbital von N_β . Diese antibindenden Wechselwirkungen führen zu längeren Mo-N- (1.85 \AA) und N-N-Bindungen (1.57 \AA). Bei der Reduktion von $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{NNH}_3^+$ gibt es keine Aktivierungsbarriere, die freie Energie ändert sich dabei um $\Delta G^\circ = -72.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert übertrifft den aller anderen Stoffe im Katalysezyklus in Schema 2. Für das System $[\text{PhN}_3\text{N}]\text{Mo}$ wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.^[51]

In Berechnungen des Komplextsystems $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$ untersuchten Reiher et al.^[51] auch die Protonierung der Amido-Stickstoffatome in anderen Reaktionsschritten als dem von **1**→**3**, z.B. im Schritt **5**→**7** [Gl. (4)] (die Reduktion



von **5** durch CrCp_2^* ist energetisch sehr ungünstig, $\Delta E = 134 \text{ kcal mol}^{-1}$). Nach diesen Befunden ist die Protonierung eines Amido-Stickstoffatoms in $\text{Mo}=\text{NNH}_2$ (**5**) günstiger ($-26.6 \text{ kcal mol}^{-1}$; Gleichung (4)) als die Protonierung des β -Stickstoffatoms im Liganden NNH_2 von $\text{Mo}=\text{NNH}_2$ ($-9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$; Gleichung (5)), von der man bei einer Chatt-Reduktion von N_2 meist ausgeht (interessanterweise konnte diese Struktur im Potentialdiagramm nicht lokalisiert werden, wenn HIPT durch eine Methylgruppe oder Wasserstoff ersetzt wurde).^[51] Die Aufnahme eines Elektrons und eine anschließende säurekatalysierte Umlagerung könnten dann zu **7** und Ammoniak führen [Gl. (4)]. Reiher et al. fanden auch heraus, dass $[\text{Mo}=\text{N}-\text{NH}_3]^+$ unter Bildung von

„ $[\text{Mo}(\text{N})]^+$ “, der oxidierten Form des energiearmen Nitrids, spontan NH_3 abspalten kann [Gl. (5)],^[51] dieses Kation wird dann glatt zu **7** reduziert. Die positive Ladung in $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^+$ ist

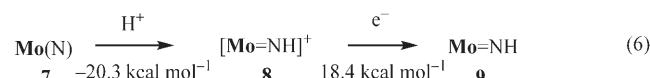


über den Liganden $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ delokalisiert, nicht über die $\text{Mo}(\text{N}_2)$ -Einheit, $[\text{Mo}(\text{N}_2)]^+$ ist daher eigentlich ein Mo^{VI} -Nitrid. Da die Teilschritte in Gleichung (5) exotherm sind, ist dies aus thermodynamischer Sicht ein möglicher Reaktionsverlauf.

2.5. $\text{Mo}=\text{N} \rightarrow [\text{Mo}=\text{NH}]^+ \rightarrow \text{Mo}=\text{NH}$ (Aufnahme des vierten Protons und Elektrons)

Über die Protonierung von $\text{Mo}=\text{N}$ zu $[\text{Mo}=\text{NH}][\text{BAr}'_4]$ mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{BAr}'_4]$ in Diethylether wurde bereits berichtet.^[34] Die Protonierung von $\text{Mo}=\text{N}$ mit 1.1 Äquivalenten $2,6\text{-LutH}][\text{BAr}'_4]$ in C_6D_6 lieferte nach 15 min bei Raumtemperatur eine Mischung (75:25) aus $\text{Mo}=\text{N}$ und $[\text{Mo}=\text{NH}]^+$; in weiteren 20 h trat keine Veränderung mehr ein. $[\text{Mo}=\text{NH}]^+$ ist gut charakterisiert. Die Umsetzung von $[\text{Mo}=\text{NH}]^+$ mit 2.2 Äquivalenten CrCp_2^* in C_6D_6 liefert sofort ein Produkt, vermutlich $\text{Mo}=\text{NH}$. $\text{Mo}=\text{NH}$ ist in Lösung beim Raumtemperatur lange Zeit haltbar, solange noch eine geringe Menge CrCp_2^* anwesend ist. Ohne CrCp_2^* und in Gegenwart von $[\text{Mo}=\text{NH}]^+$ als Katalysator (entstanden durch Oxidation von $\text{Mo}=\text{NH}$) geht $\text{Mo}=\text{NH}$ langsam in eine Mischung aus $\text{Mo}=\text{N}$ und $\text{Mo}(\text{NH}_2)$ über. Wurde eine substochiometrische Menge CrCp_2^* (ca. 0.6 Äquiv.) zur Reduktion von $[\text{Mo}=\text{NH}]^+$ eingesetzt, zerfiel das zunächst gebildete $\text{Mo}=\text{NH}$ daher binnen Stunden zu einer Mischung aus $\text{Mo}=\text{N}$ und $\text{Mo}(\text{NH}_2)$ und schließlich zu $\text{Mo}=\text{N}$ und $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$.^[36]

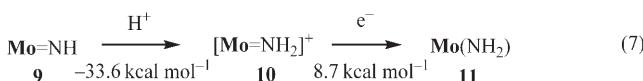
Die Protonierung des Nitrid-Stickstoffatoms in $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}=\text{N}$ (**7**) zu **8** mit Lutidinium-Kationen ist nach Berechnungen energetisch günstig [$\Delta E = -20.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, Gl. (6)],^[51] wogegen für die Reduktion von **8** zu **9** mit CrCp_2^*



ein Wert von $\Delta E = 18.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet wurde. Für die Protonierung eines Amido-Stickstoffatoms des Liganden in **7** wurde ein Wert von $\Delta E = -7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet, also $12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ mehr als bei der Protonierung des Nitrid-N-Atoms. Die Reduktion von **7** mit CrCp_2^* ist, wie üblich bei Neutralmolekülen, energetisch sehr ungünstig, hierfür wurde theoretisch ein Wert von $\Delta E = 92.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt.

2.6. $\text{Mo}=\text{NH} \rightarrow [\text{Mo}(\text{NH}_2)]^+ \rightarrow \text{Mo}(\text{NH}_2)$ (Aufnahme des fünften Protons und Elektrons)

Die Protonierung des Imidoliganden in $\text{Mo}=\text{NH}$ durch Lutidiniumionen ($\Delta E = -33.6 \text{ kcal mol}^{-1}$; Gl. (7)) ist energetisch günstiger als die Protonierung eines Amido-Stickstoffatoms ($\Delta E = -20.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder die Reduktion von $\text{Mo}=\text{NH}$ ($\Delta E = 93.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[51] Für die anschließende Reduktion von **10** mit CrCp_2^* wurde ein Wert von $\Delta E = 8.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet.



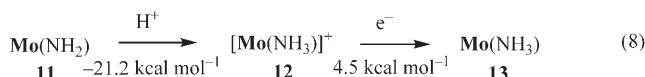
Nach Berechnungen sind bei $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_2)$ die beiden Spinzustände $S=0$ und $S=1$ nahezu entartet, wobei der Zustand $S=1$ um $3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ energieärmer ist, während bei $\text{Mo}(\text{NH}_2)$ der Low-Spin-Zustand um $1.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ energieärmer ist. Experimentell wurde $\text{Mo}(\text{NH}_2)$ durch eine Deprotonierung von $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ mit $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF erhalten; mit Et_3N wird aus $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ kein Proton abgespalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{Mo}(\text{NH}_2)$ treten Signale der Methylengruppen bei -3.0 und -40.1 ppm auf. Die Temperaturabhängigkeit der Signale ist in Einklang mit einem Grundzustand mit $S=0$ und einem dynamischen High-Spin/Low-Spin-Gleichgewicht bei Raumtemperatur. In ähnlicher Weise verschobene und temperaturabhängige Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der verwandten substituierten Imidoverbindung $[\text{RN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NMe}_2)$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{C}_6\text{F}_5$) lassen auch dort auf ein High-Spin/Low-Spin-Gleichgewicht schließen.^[65] Die Reaktion zwischen $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ liefert auch kleine, variable Mengen von $\text{Mo}(\text{N}_2)$ und $\text{Mo}(\text{NH}_3)$. Beim Versuch, $\text{Mo}(\text{NH}_2)$ zu isolieren, wurde $\text{Mo}=\text{N}$ erhalten.

2.7. $\text{Mo}(\text{NH}_2) \rightarrow [\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+ \rightarrow \text{Mo}(\text{NH}_3)$ (Aufnahme des sechsten Protons und Elektrons)

Die Protonierung von $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_2)$ zu $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ verläuft glatt; im Grundzustand von $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ ist $S=1$, der Zustand mit $S=0$ ist um $12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher.^[48] Wie Reiher et al. herausfanden, hängt die Größe der Energiedifferenz zwischen den Zuständen $S=1$ und $S=0$ ($9.2-12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) vom verwendeten Dichtefunktional ab.^[47] Bei einer Protonierung von $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_2)$ ($S=1$) zu $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ ($S=1$) ändert sich die freie Energie um $-25.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[48] Die anschließende Reduktion von $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ zu $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)$ ist bei Einsatz von CrCp_2^* ($2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) und CoCp_2 ($27.9 \text{ kcal mol}^{-1}$) endergonisch. Im Grundzustand von $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)$ ist $S=1/2$, der Zustand mit $S=3/2$ ist um $37.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher.

Wie auch aus Gleichung (8) ablesbar ist, lässt sich $\text{Mo}(\text{NH}_2)$ leicht protonieren. Bei $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ wurde für die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand ($S=1$) und dem Zustand mit $S=0$ ein Wert von $10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ berech-

net, bei $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ beträgt die Differenz zwischen dem Grundzustand ($S=1/2$) und dem Zustand mit $S=3/2$ $23.7 \text{ kcal mol}^{-1}$.



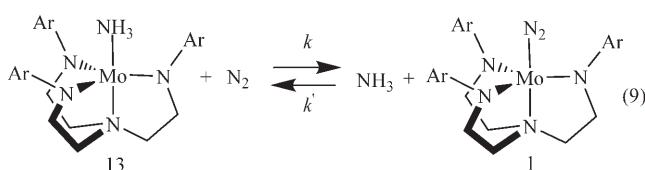
High-Spin- $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ ist für die Chemie von $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ daher wahrscheinlich belanglos. Die Reduktion von $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ erfordert einen Energieaufwand von $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ wurde in Benzol mit CrCp_2^* quantitativ zu $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ reduziert. Diese Reaktion wurde möglicherweise durch das Auskristallisieren des Salzes von $[\text{CrCp}_2^*]^+$ erleichtert.

Die elektrochemische Reduktion von $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ ist in THF und PhF vollständig reversibel.^[36] Bei niedriger Scangeschwindigkeit (10 mVs^{-1}) treten bei ca. -1.8 V in THF Wellen des reversiblen Redoxpaars $\text{Mo}(\text{N}_2)^{0/-}$ auf. Nach beginnender Reduktion von $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ (nach schätzungsweise 30 bis 40 s) findet also in nennenswertem Ausmaß (ca. 10%) in $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ ein Austausch von Ammoniak gegen N_2 statt. Wir vermuten, dass die Ammoniakmoleküle relativ schnell von der Elektrodenoberfläche in die Lösung diffundieren. Dies verhindert eine Rückreaktion zwischen Ammoniak und $\text{Mo}(\text{N}_2)$ in der Nähe der Elektrode und begünstigt die elektrochemische Reaktion von $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ zu $\text{Mo}(\text{N}_2)$. Diese elektrochemischen Befunde lassen auf eine schnelle Umsetzung von $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ zu $\text{Mo}(\text{N}_2)$ schließen ($t_{1/2} \approx 35 \text{ min}$; siehe Abschnitt 2.8).

Wie Reiher et al. jüngst berichteten, sind im Komplettensystem eine Protonierung von $\text{Mo}(\text{NH}_2)$ am NH_2 -Liganden ($\Delta E = -21.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und an einem Amido-Stickstoffatom ($\Delta E = -17.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) gleich wahrscheinlich, eine Reduktion von $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ ist aber günstiger.^[51] Daher schließen die Autoren bei der Reaktion von $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ zu $\text{Mo}(\text{NH}_3)$, und sogar bei allen Teilschritten der Reduktion, bei denen ein einzelnes Stickstoffatom an das Metallzentrum gebunden ist (**7–13**), eine Protonierung an einem Amido-Stickstoffatom von $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ aus. Die Abspaltung von Ammoniak aus $[\text{Mo}(\text{NH}_3)]^+$ erfordert einen Energieaufwand von $35.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, die Abspaltung aus $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ nur $28.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.

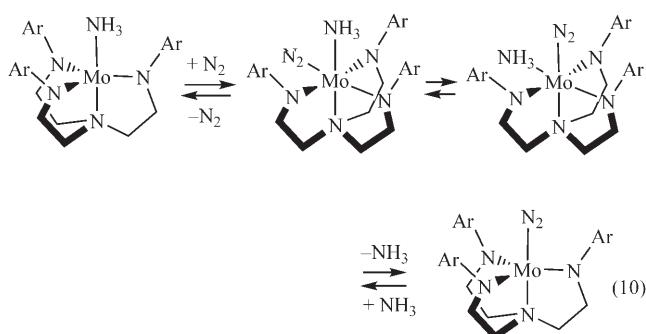
2.8. Wechselseitige Umwandlung von $\text{Mo}(\text{NH}_3)$ und $\text{Mo}(\text{N}_2)$

$\text{Mo}(\text{NH}_3)$ reagiert glatt mit Stickstoff zu $\text{Mo}(\text{N}_2)$, und das Gleichgewicht zwischen $\text{Mo}(\text{NH}_3)$, N_2 , $\text{Mo}(\text{N}_2)$ und Ammoniak stellt sich in einem verschlossenen Reaktionsgefäß (das aber eine Probenahme ermöglicht) binnen 1–2 h ein [Gl. (9)].



Die Analyse der Reaktion von $\mathbf{Mo}(\text{NH}_3)$ zu $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ wird allerdings durch zwei Faktoren erschwert: Erstens reagiert das gebildete NH_3 mit $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ zurück zu $\mathbf{Mo}(\text{NH}_3)$, und zweitens sammelt sich über Lösungsmitteln wie Benzol oder Heptan langsam im Gasraum über der Probe Ammoniak an. Die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, hängt von der Größe des Gasraums und der Rührgeschwindigkeit ab. Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion [Gl. (9)] beträgt in Benzol bei 22 °C ca. 0.1. Dem Gleichgewicht zufolge inhibiert der entstandene Ammoniak die Reaktion von **13** zu **1**.

In Heptan folgt die Umsetzung von $\mathbf{Mo}(\text{NH}_3)$ zu $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ näherungsweise einer Kinetik erster Ordnung bezogen auf Mo, und die Halbwertzeit der Reaktion beträgt bei 22 °C und 1 atm ca. 115 min. Bei 2 atm (15 psi Überdruck) verringert sich die Halbwertzeit unter ansonsten gleichen Bedingungen auf ca. 45 min, offenbar ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur N_2 -Konzentration.^[42] Die Anwesenheit von 4 Äquivalenten BPh_3 beschleunigt die Reaktion stark ($t_{1/2} \approx 35$ min bei 1 atm). Trägt man die Werte von $\ln(1 - \text{Mo}/\text{Mo}_\infty)$ graphisch auf, ergibt sich eine Gerade, vermutlich weil BPh_3 das gebildete NH_3 (oder den größten Teil davon) in Form von Ph_3BNH_3 abfängt.^[42] Natürlich verlaufen die Hin- und die Rückreaktion zwischen **13** und **1** über den gleichen Übergangszustand. Wie erwähnt wird aus $\mathbf{Mo}^{15}\text{N}_2$ zunächst unter Bildung von $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}^{15}\text{N}_2$ abgespalten [Gl. (10)], und



die Halbwertzeit für den Austausch von Distickstoff beträgt ca. 36 h. Aus kinetischen Gründen kann also N_2 nicht aus **1** abgespalten werden, bevor **1** mit Ammoniak zu **13** reagiert. Vielmehr tritt zunächst die Reaktion von Ammoniak mit **1** zu **13** ein, dann die von N_2 mit **13**, und es entsteht $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)$, das Intermediat bei der gegenseitigen Umwandlung von $\mathbf{Mo}(\text{NH}_3)$ und $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$. Ob es sich bei $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)(\text{NH}_3)$ um einen sechs- oder fünfach koordinierten Komplex handelt (im zweiten Fall wird der Amindonor nicht gebunden) ist unbekannt.

Tuczek et al. fanden, dass die Abspaltung von NH_3 aus $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)$ endergonisch ist und eine Energie von 8.8 kcal mol⁻¹ erfordert, die Aufnahme von N_2 durch $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}$ ist dagegen exergonisch ($\Delta G^\circ = -14.2$ kcal mol⁻¹).^[48] Insgesamt ist die Substitution von Ammoniak durch Stickstoff im System $[\text{HN}_3\text{N}]^{3-}$ also um 5.4 kcal mol⁻¹ exergonisch, und das Gleichgewicht liegt stark auf der Seite von $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ ($K_{\text{eq}} = 8600$). Für die verwandten Komplexe mit 3,5- $\text{Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3^-$ oder HMT(Hexamethylterphe-

nyl)-Resten erhielten Reiher et al. für den Austausch von Ammoniak gegen Stickstoff Werte von $\Delta E = -9.2$ – -9.9 kcal mol⁻¹, für das HIPT-Komplettystem $\Delta E = -9.8$ kcal mol⁻¹. Schließlich fanden Magistrato et al., dass die Abspaltung von NH_3 aus $[\text{PhN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)$ endotherm ist und eine Energie von 21 kcal mol⁻¹ erfordert, was für den Austausch von NH_3 gegen N_2 insgesamt zu einem Wert von $\Delta E = -8$ kcal mol⁻¹ führt.^[54] Experimentell wurde für die Gleichgewichtskonstante K zwischen $\mathbf{Mo}(\text{NH}_3)$ und $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ ein Wert von $K \approx 0.1$ erhalten, das entspricht $\Delta G^\circ = 1.4$ kcal mol⁻¹. Die Reaktion verläuft also thermisch nahezu neutral, was mit einer Halbwertzeit $t_{1/2}$ von nur ca. 35 min konsistent ist (in Gegenwart von BPh_3 und unter einem N_2 -Druck von 1 atm). Wegen dieser Thermoneutralität ist die Reaktion auch unter den Versuchsbedingungen reversibel. Versuche, unter einer Stickstoffatmosphäre durch Reduktion von $[\text{MoL}]^+$ neutrale Komplexe \mathbf{MoL} zu synthetisieren ($\text{L} = \text{THF}$ oder 2,6-Lutidin), lieferten nur $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$.^[42] Selbst bei CV-Untersuchungen in Fluorbenzol war $\mathbf{Mo}(\text{THF})$ nicht nachweisbar, weil es sofort zu $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ weiterreagierte. Die CV-Daten deuten darauf hin, dass die Umsetzung von $\mathbf{Mo}(\text{THF})$ zu $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ drei oder mehr Größenordnungen schneller verläuft als die Reaktion von $\mathbf{Mo}(\text{NH}_3)$ zu $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$. Weitere Einzelheiten der Reaktion von Komplexen \mathbf{MoL} zu $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ sind nicht bekannt, auch wurden noch keine CV-Messungen unter Argon durchgeführt.

Reiher et al.^[47] argumentierten zunächst, dass N_2 -Moleküle das Metallzentrum nicht durch einen „Kanal“ im Liganden seitlich angreifen können, weil der Reaktionshohlraum zu klein sei und nicht einem NH_3 - und N_2 -Molekül gleichzeitig Platz biete. Durch die thermische Bewegung der Phenylsubstituenten könnte sich aber ein neuer Kanal öffnen und der alte dabei geschlossen werden. Wenn das Stickstoffmolekül sich aber unter Bildung von $[\text{MesN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)(\text{N}_2)$ an das Metallzentrum koordinieren könnte und das Ligandenpaar NH_3/N_2 sich gleichzeitig mit dem „Öffnen“ und „Schließen“ dieser Kanäle umorientiert, könnte das Ammoniakmolekül äquatorial abgespalten werden und der Stickstoffkomplex entstehen [siehe Gl. (10)]. In umgekehrter Weise würde so aus $[\text{MesN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ $[\text{MesN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{NH}_3)$ entstehen. Eine Ablösung des apikalen Stickstoffmoleküls im intermediären, sechsfach koordinierten Komplex wurde nicht in Betracht gezogen. Reiher et al. schlugen dann eine Abspaltung von NH_3 auf dem Reaktionspfad vor. Die oben geschilderten Argumente, insbesondere die zur Abspaltung von N_2 aus $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ erforderliche Energie, schließen eine Überführung von $\mathbf{Mo}(\text{NH}_3)$ in $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ binnen weniger als 1 h bei 22 °C aber mehr oder weniger aus. Die 20fach niedrigere Austauschgeschwindigkeit von N_2 im Komplex $[\text{HTBTN}_3\text{N}]\text{Mo}(\text{N}_2)$ lässt den großen Einfluss sterischer Faktoren oder der Liganden erkennen, Details sind hierzu aber noch nicht bekannt.

In Voruntersuchungen führten Reiher und Mitarbeiter Berechnungen der Moleküldynamik bei der Reaktion von $\mathbf{Mo}(\text{NH}_3)$ zu $\mathbf{Mo}(\text{N}_2)$ durch. Die Befunde deuten auf ein sechsfach koordiniertes Intermediat hin, das durch einen Angriff des N_2 -Moleküls in der Ebene der drei Amido-Stickstoffatome entsteht [siehe Gl. (10)].^[51] Daraus schließen die Autoren auf die Bildung von sechsfach koordiniertem

[HIPTN₃N]Mo(NH₃)(N₂) und eine beträchtliche Flexibilität des Liganden [HIPTN₃N]³⁻.

Laut Untersuchungen von Komplexen des vollständigen Liganden [HIPTN₃N]³⁻ spalten die Ammoniak enthaltenden Komplexe in der Reihe [Mo(NH₃)]⁺ < Mo(NH₃) < [Mo(NH₃)]⁻ zunehmend leichter NH₃ ab; der letzte Komplex ist nicht einmal nachweisbar.^[46,51] Demgegenüber wird Stickstoff in der Reihe [Mo(N₂)]⁺ < Mo(N₂) < [Mo(N₂)]⁻ zunehmend fester gebunden. Diese Befunde sind in Einklang mit experimentellen Daten. Die Energiewerte ΔE für den Austausch von NH₃ gegen N₂ lauten in dieser Reihenfolge +8.7, -9.7 und -34.9 kcal mol⁻¹. Nimmt man für den Austausch einen kleinen Wert für ΔS an, legt ein Wert von $\Delta E = -9.7$ kcal mol⁻¹ immer noch eine Gleichgewichtskonstante nahe, die viel größer ist als der experimentell bestimmte Wert von 0.1 (bei 22 °C in Benzol). Offensichtlich erschweren Rechenfehler eine genaue Berechnung der Gleichgewichtskonstante.

2.9. Nettoreaktionen

Reiher und Mitarbeiter konnten die Energieänderungen einiger Nettoreaktionen im hypothetischen Schema der Distickstoff-Reduktion durch Molybdänkomplexe mit Lutidinium-Kationen als Säure und Metallocenen als Reduktionsmittel berechnen (Tabelle 1).^[46,51] Alle Umsetzungen mit

Tabelle 1: Nettoenergien (in kcal mol⁻¹) für Reaktionen mit CrCp₂* oder CoCp₂ als Reduktionsmittel und dem Lutidinium-Kation als Säure.^[46,51]

Ausgangskomplex	Produkt(e)	CrCp ₂ *	CoCp ₂
Mo(N ₂)	Mo(NNH)	-15.1	-10.5
Mo(NNH)	Mo(NNH ₂)	≈ 0	+4.3
Mo(NNH ₂)	Mo(N) + NH ₃	-48.5	-44.0
Mo(N)	Mo(NH)	-1.9	+2.6
Mo(NH)	Mo(NH ₂)	-25.1	-20.3
Mo(NH ₂)	Mo(NH ₃)	-16.5	-12.0

CrCp₂* sind thermisch neutral bis exotherm, am stärksten exotherm sind dabei die Reaktionen, bei denen Ammoniak entsteht (-48.5 kcal mol⁻¹; für die Reaktion Mo(NH₃) → Mo(N₂) lautet der Wert wie erwähnt -9.8 kcal mol⁻¹). Zwei Reaktionen, in denen CoCp₂ eingesetzt wurde (Mo(NNH) → Mo(NNH₂) und Mo(N) → Mo(NH)), sind leicht endotherm (+4.3 bzw. +2.6 kcal mol⁻¹). Dies lässt sich mit der geringeren Effizienz von CoCp₂ als Reduktionsmittel bei der katalytischen Reduktion von Distickstoff erklären. Bei Verwendung eines stärkeren Reduktionsmittels sind alle Reaktionsschritte stark exotherm (CoCp₂*), mit einem noch schwächeren Reduktionsmittel (CrCp₂) verlaufen diese beiden Schritte (Mo(NNH) → Mo(NNH₂) und Mo(N) → Mo(NH)) stark endotherm. Experimentelle Daten sind für Reduktionen mit CoCp₂* oder CrCp₂ noch nicht verfügbar.

2.10. Alternative Liganden

Als alternative Liganden für [HIPTN₃N]³⁻ wurden [pBrHIPTN₃N]³⁻ (mit Bromatom in *para*-Stellung am zen-

tralen Phenylring), [HMTN₃N]³⁻ (HMT = Hexamethylterphenyl) und [HTBTN₃N]³⁻ (HTBT = Hexa-*tert*-butylterphenyl) untersucht.^[40] Nur der erste Ligand liefert Komplexe, die die Entstehung von Ammoniak katalysieren, und die Ausbeuten lagen geringfügig unter denen der [HIPTN₃N]³⁻-Komplexe. Die Geschwindigkeit der Reaktion von [HTBTN₃N]Mo(NH₃) zu [HTBTN₃N]Mo(N₂) wurde unter analogen Bedingungen wie bei Mo(NH₃) gemessen, dabei wurde für die Halbwertzeit ein Wert von etwa 30 h (statt 1–2 h wie bei Mo(NH₃) → Mo(N₂)) erhalten. Die Protonen und Elektronen werden um mindestens etwa eine Größenordnung langsamer übertragen als beim [HIPTN₃N]³⁻-Komplex. Ob die Protonen und Elektronen in hypothetischen Komplexen mit weniger raumerfüllenden Liganden als [HIPTN₃N]³⁻ noch etwas schneller übertragen werden, ist noch zu prüfen.

Es wurden auch Komplexe mit gemischten Liganden synthetisiert. Bei diesen [Hybrid]³⁻-Komplexen trägt einer der drei Arenringe einen weniger sperrigen, 3,5-disubstituierten Substituenten (mit zwei Methoxy-, Methyl- oder CF₃-Gruppen).^[41] Mit diesen [Hybrid]Mo-Verbindungen lässt sich Distickstoff nicht reduzieren, denn durch einen „Nebenschluss“ im Katalysezyklus reagieren die Protonen und Elektronen schneller zu Wasserstoff als der Stickstoff reduziert wird. Es gibt Hinweise darauf, dass der Nebenschluss eine Lutidin-katalysierte Zersetzung von [Hybrid]Mo-N=NH ist. Der Weg, auf dem H₂ entsteht, wenn Lutidin (oder Triethylamin) mit [Hybrid]Mo-N=NH reagiert, ist noch unbekannt. Eine Möglichkeit wäre eine extrem schnelle, basenabhängige, bimolekulare Zersetzung von [Hybrid]Mo-N=NH über einen Mo-N-N(H)₂N-N-Mo-Übergangszustand. Auch eine Zersetzung der Verbindung [Hybrid]Mo-N=NH durch die Säure ist möglich, die experimentellen Befunde sind aber noch unvollständig. Über Verbindungen des Typs Mo-N=NH ist, ganz im Gegensatz zu den Derivaten Mo-N=NR, nur sehr wenig bekannt. Ein Grund dafür könnte die Vielfalt an Zerfallsreaktionen und damit einhergehend eine geringe Stabilität sein.

3. Zusammenfassung

Wir berichten hier über das einzige abiotische System, mit dem unter milden Bedingungen mit Protonen und Elektronen eine katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak möglich ist. Das einzige andere System, mit dem katalytisch N₂ reduziert werden kann, liefert primär Hydrazin, auch hier muss aber Molybdän vorhanden sein.^[27] Es gibt Berichte über die Bildung von NH₃ in Reaktionen, bei denen Metalle aus einer der Gruppen 4–8 zugegen sind, bei keiner davon wirken diese Metalle aber als Katalysator. Es ist allerdings viel schwieriger, in Gegenwart von Protonen und Elektronen eine katalytische Aktivität nachzuweisen, als die stöchiometrische oder substoichiometrische Entstehung von Ammoniak. Eine Herausforderung beim Einsatz späterer Übergangsmetalle wird sicherlich darin bestehen, die Hydrogenase zugunsten der Nitrogenase-Aktivität zu unterdrücken.^[66]

Umfassende Berechnungen stützen die Vermutungen zum Mechanismus der katalytischen Reduktion von Distick-

stoff mit $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$ als Katalysator, $[\text{2,6-LutH}][\text{BAr}'_4]$ als Säure und Decamethylchromocen als Reduktionsmittel. Es wird nun angenommen, dass die Umsetzung von **1** zu **3** über **2b** verläuft (Schema 2), das sich durch Anlagerung eines Protons an ein Amido-Stickstoffatom bildet. Anschließend nimmt **Mo(N₂)** (**Mo** = $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$) ein Elektron auf. Eine anfängliche Protonierung des Liganden N₂ ist mechanistisch aber ebenfalls nicht ausgeschlossen. Die Aufnahme eines zweiten Protons durch das negativ geladene N_β-Stickstoffatom des Liganden N₂ und die folgende Abspaltung des ersten Protons vom Amido-Stickstoffatom liefern dann **3**. **3** ist relativ stabil gegen bimolekulare Zersetzung oder Zersetzung durch die Säure oder ihre konjugierte Base (2,5-Lutidin); nur deshalb sind die Weiterreaktion von **3** → **4** und dann die Reduktion von **4** möglich. Die Umsetzung **3** → **4** ist bemerkenswert, denn eine katalytische Zersetzung von **3** wäre nicht überraschend und tritt mit sterisch weniger stark abschirmenden Liganden als $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ vielleicht auch ein. Reicher et al.^[51] vermuten, dass die Protonierung eines Amido-Stickstoffatoms eines Liganden alle nachfolgenden Additionen von Protonen und Elektronen (z.B. **5** → **7** oder **9** → **11**) erleichtert. Bei der Reaktion **5** → **7** halten die Autoren diesen Verlauf für energetisch begünstigt. Eine Protonierung dieses Amido-Stickstoffatoms ist besonders wichtig in der ersten Hälfte des Katalyzyzyklus in Schema 2. Bei der Reaktion von **13** zu **1** tritt das sechsfach koordinierte Intermediat **Mo(NH₃)(N₂)** auf. Die Bildung einer „nackten“ **Mo**-Verbindung unterbleibt dagegen, vermutlich weil sie zu energiereich ist, um auf der Zeitskala der Katalysereaktion **13** → **1** gebildet zu werden. Nach Berechnungen ist für die Reaktionen **Mo(NNH) → Mo(NNH₂)** und **Mo(N) → Mo(NH)** die meiste Energie aufzubringen; dagegen kann aus $[\text{Mo}(\text{NNH}_3)]^+$ spontan Ammoniak freigesetzt werden, die Aufnahme eines Elektrons ist dafür nicht erforderlich.

Wir gehen nun auf den großen Einfluss der Säure auf die Reaktionsfolge bei der Reduktion von N₂ ein. 2,6-Lutidin koordiniert an das Molybdänatom (wenngleich Komplikationen auftreten: es wird keine exakte *trans*-Konfiguration bezogen auf den Amindonor eingenommen), und der Komplex $[\text{Mo}(2,6\text{-Lut})][\text{BAr}'_4]$ wurde kristallographisch charakterisiert.^[36] Es wird daher angenommen,^[51] dass das 2,6-Lutidiniumion die **Mo₂H_y**-Spezies über den „oberen“ HIPT-Substituenten angreift und so ein Proton auf ein β-Stickstoffatom oder sogar in einer Verbindung **MoNH_y** auf ein α-Stickstoffatom überträgt (die HIPT-Reste müssten sich dazu wegbiegen und verdrehen). Die Pyridinium-Säure hat einen großen Einfluss auf den Verlauf der N₂-Reduktion: $[\text{2,6-Et}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}][\text{BAr}'_4]$ liefert Ammoniak nur in einer Ausbeute von 23%, mit $[\text{2,6-Ph}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}][\text{BAr}'_4]$ und $[\text{3,5-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}][\text{BAr}'_4]$ wird gar kein NH₃ gebildet. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine zu große sterische Hinderung die Protonierung des Liganden N_xH_y in **MoN_xH_y** durch die Säure ausschließt, eine geringe Hinderung (und/oder Löslichkeit) aber zu anderen Schwierigkeiten führt, etwa einer schnelleren Wasserstoffbildung. Daneben ist natürlich die Löslichkeit (oder Unlöslichkeit) der Säure in Heptan ein weiterer möglicherweise wichtiger Faktor; dies ist noch nicht näher untersucht worden.

Zahlreiche mechanistische Einzelheiten sind noch unklar. Dazu gehört die Korrelation zwischen der Reduktion von N₂ und der Bildung wenigstens eines Äquivalents H₂ (der Mindestmenge, die alle natürlichen Nitrogenasen liefern). Es ist auch unklar, ob im Verlauf der Reduktion C-H-Bindungen im Liganden aktiviert werden. Nach Berechnungen beträgt die freie Energie, die bei $[\text{HN}_3\text{N}]\text{Mo}$ in Heptan zur Bildung der reduzierenden und der Säureäquivalente erforderlich ist [Gl. (11)], 186 kcal mol⁻¹; die Bedingungen entsprachen dabei denen der Experimente mit $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$. Die eigentliche Reduktion dagegen [Gl. (12)] ist exergonisch (-198.5 kcal mol⁻¹).^[48] Insgesamt ergibt sich daraus eine Änderung der freien Standardenergie der Reaktion [Gl. (13)] von -12.5 kcal mol⁻¹. Im Vergleich dazu beträgt die freie Bildungsenthalpie von NH₃ in der Gasphase bei 298 K -3.86 kcal mol⁻¹.^[67] Bei der natürlichen Nitrogenase muss nach Berechnungen eine freie Energie von 197.0 kcal mol⁻¹ aufgewendet werden, dieser Wert liegt nahe bei dem von Gleichung (11).^[48,68]



Anhand der gewonnenen Erkenntnisse über die katalytische Reduktion von N₂ mit $[\text{HIPTN}_3\text{N}]\text{Mo}$ als Katalysator prüften wir nun, wie sich die Effizienz der Umsetzung steigern lässt. Experimentelle Befunde deuten auf einen anfangs recht glatten Verlauf hin, eine Steigerung auf deutlich mehr als 4 Äquivalente an reduziertem N₂ ist aber nicht möglich, wahrscheinlich weil der Komplex den Liganden $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ abspaltet. Es ist also naheliegend, einen Liganden zu synthetisieren, der fester an das Metallzentrum gebunden wird. Dies ist nicht leicht zu erreichen, zumal auch die positiven Merkmale des Liganden nicht beeinträchtigt werden sollen (sterische Abschirmung, Flexibilität etc.). Langfristig wäre es auch interessant zu wissen, ob die Reduktion von N₂ auch mit einem Gemisch aus H⁺- und H⁻-Ionen möglich ist, wie es insbesondere bei der heterolytischen Spaltung von H₂ entsteht.^[69,70] Distickstoff könnte dann bei Raumtemperatur und Normaldruck mit Diwasserstoff reduziert werden. Ferner sollte untersucht werden, ob ein heterogener Katalysator (auf einem Träger) nur wegen dieser Heterogenität effizienter als homogene Katalysatoren ist. Wahrscheinlich wird sich keine dieser Fragen leicht beantworten lassen, bei der Klärung würden wir aber viel darüber lernen, wie Protonen und Elektronen zur Reduktion komplexer Substrate eingesetzt werden können.

4. Anmerkungen zu Nitrogenasen

Die Aufklärung des Strukturkerns der Fe/Mo-Nitrogenase im Jahr 1992^[71,72] gab zu Spekulationen über Mechanismus und Ort der Distickstoff-Reduktion Anlass und führte zu Berechnungen und weiteren Experimenten mit Mutanten. Trotz dieser umfangreichen Bemühungen gibt es bislang

keinen Beweis für den Ort und den Mechanismus der Reduktion im Enzym.

Es wurden mehrere Argumente für die These vorgebracht, N_2 werde am Eisenatom reduziert. So wurde häufig postuliert, dass eine geringere Nitrogenase-Aktivität nach einer Modifikation des Proteins in der Umgebung des Fe_7 -Clusters auf eine nahegelegene Bindungs- und Reaktionsstelle des N_2 -Moleküls hindeuten – also ein Eisenzentrum. Diese Schlussfolgerung ist nicht valide, da eine Unterbrechung des Protonen- und/oder Elektronentransfers, an dem der Fe_7 -Cluster beteiligt ist, die Distickstoff-Reduktion auch am Molybdänatom beeinträchtigen könnte.

Ein anderes Argument gegen das Mo-Atom als Reaktionszentrum der N_2 -Reduktion ist die sechsfache Koordination von Mo durch die Bindung von Histidin und einem zweizähnigen Homocitrat. Dabei wird aber außer Acht gelassen, dass die ermittelte Struktur die des Enzyms in seinem Ruhezustand ist. Die Aufnahme von Elektronen und Protonen könnte das Homocitrat sehr wohl destabilisieren. Eine Abspaltung von Histidin ist nicht erforderlich, weil schon vierfach koordinierte Molybdänkomplexe N_2 binden und reduzieren können. Berechnungen deuten auf eine lockere Bindung von Homocitrat unter geeigneten Bedingungen und auf eine starke Bindung von N_2 an das Molybdänatom hin.^[13,45] Wahrscheinlich wird keine der drei Mo-S-Bindungen gebrochen, obwohl Sulfidoliganden im $\text{Fe}_7\text{S}_9\text{Mo}$ -Kern (reversibel) ein oder mehrere Protonen aufnehmen könnten, woraus ein Cluster oder ein Metallzentrum resultieren würden, die leichter reduzierbar sind.

Ein drittes Argument gegen das Mo-Atom als Ort der Reduktionsreaktion basiert auf der Existenz von Fe/V- und „Reineisen“-Nitrogenasen. Allerdings wurden bislang keine homogenen Extrakte der V-haltigen oder der Reineisen-Enzyme erhalten. Ferner wurden in früheren Untersuchungen von Fe/V-Nitrogenasen Kontaminationen durch Molybdän festgestellt.^[6] Dieses Argument erscheint daher nicht wirklich stichhaltig. Nimmt man an, dass alle Nitrogenasen im Grunde den gleichen Fe_7M -Kern aufweisen,^[73,74] wäre es ebenso wahrscheinlich, dass das N_2 -Molekül am Metallzentrum (Mo, V, Fe) mit drastisch abnehmender Effizienz reduziert wird. Pro Äquivalent durch die Fe/V-Nitrogenase reduzierten Distickstoffs entstehen zwischen 3.5 und 4 Äquivalente Diwasserstoff, während „Reineisen“-Nitrogenasen überwiegend H_2 liefern.

Der Komplex $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{\text{Mo}}$, in dem die Oxidationszahl des Mo-Atoms einen geringstmöglichen Wert von +3 hat, katalysiert also die Reduktion von N_2 mit Protonen und Elektronen in Heptan bei 22°C zu NH_3 und H_2 . Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass ein einzelnes vierfach koordiniertes Mo-Zentrum in vivo N_2 aktivieren und die Reduktion zu NH_3 katalysieren kann. Es könnte noch eingewendet werden, dieser Befund sage nichts über das Enzym aus, weil der Ligand $[\text{HIPTN}_3\text{N}]^{3-}$ biologisch „nicht relevant“ ist. Dies ist formal richtig. Ich meine aber, dass die Grundmerkmale eines Metalls wie Koordinationszahl und Oxidationszahlen ebenso wichtig oder noch wichtiger sind als die exakte Zusammensetzung von Liganden, die im Verlauf der Evolution aus dem entstanden sind, was in der Natur verfügbar war und deren Struktur und Funktion über Millionen von Jahren fein abge-

stimmt wurden. Eine homogene Reduktion ist wahrscheinlich deshalb prinzipiell schwieriger als eine heterogene, weil in Lösung Reaktionen (Elektronentransfers und Zersetzung) ablaufen können, an denen zwei Metalle beteiligt sind; zwischen den Molybdänzentren im Enzym ist das nicht möglich. So wird sich das enzymatische Analoge der Verbindung $\text{Mo}-\text{N}=\text{NH}$ nicht in einer Reaktion zersetzen, die bimolekular bezüglich Mo ist.

Die Reduktion von Distickstoff durch die FeMo-Nitrogenase ist eine der beeindruckendsten katalytischen Reaktionen in der Biologie. Ich hoffe, dass die Erkenntnisse über das abiotische System, über das wir hier berichtet haben, das Verständnis dieses biologischen Vorgangs erleichtern und zur Entwicklung einer effizienten abiotischen katalytischen Reduktion von N_2 führen könnten.

R.R.S. dankt den National Institutes of Health (GM 31978).

Eingegangen am 15. November 2007
Online veröffentlicht am 9. Juni 2008

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

- [1] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
- [2] R. W. F. Hardy, F. Bottomley, R. C. Burns, *A Treatise on Dinitrogen Fixation*, Wiley-Interscience, New York, **1979**.
- [3] C. Veeger, W. E. Newton, *Advances in Nitrogen Fixation Research*, Junk/Nijhoff, Boston, **1984**.
- [4] M. P. Coughlan, *Molybdenum and Molybdenum-containing Enzymes*, Pergamon, New York, **1980**.
- [5] V. Smil, *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*, MIT Press, Cambridge, **2004**.
- [6] R. R. Eady, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 23.
- [7] R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013.
- [8] D. Rehder, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 297.
- [9] D. Rehder, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 133.
- [10] B. E. Smith, *Adv. Inorg. Chem.* **1999**, *47*, 159.
- [11] S. Siemann, K. Schneider, M. Dröttboom, A. Müller, *Eur. J. Biochem.* **2002**, *269*, 1650.
- [12] E. Krahn, B. J. R. Weiss, M. Krockel, J. Groppe, G. Henkel, S. P. Cramer, A. X. Trautwein, K. Schneider, A. Müller, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2002**, *7*, 37.
- [13] B. Hinnemann, J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 843.
- [14] L. C. Seefeldt, I. G. Dance, D. R. Dean, *Biochemistry* **2004**, *43*, 1401.
- [15] A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621.
- [16] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589.
- [17] M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185–186*, 99.
- [18] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 379.
- [19] F. Barrière, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 71.
- [20] R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *27*, 197.
- [21] A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Loescher, J. R. Stevens, R. N. Whiteley, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 11.
- [22] R. L. Richards, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *154*, 83.
- [23] B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385.
- [24] F. Tuczek, *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *56*, 27.
- [25] C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 601.
- [26] M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115.
- [27] A. E. Shilov, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 2555.
- [28] T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69.

- [29] A. E. Shilov, persönliche Mitteilung, 27. September **2007**, Moskau.
- [30] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9.
- [31] G. E. Greco, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3850.
- [32] G. E. Greco, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3861.
- [33] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252.
- [34] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, A. L. Rheingold, C. Ceccarelli, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 796.
- [35] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76.
- [36] D. Yandulov, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1103.
- [37] N. C. Smythe, R. R. Schrock, P. Müller, W. W. Weare, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7111.
- [38] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 341.
- [39] N. C. Smythe, R. R. Schrock, P. Müller, W. W. Weare, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9197.
- [40] V. Ritleng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. R. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150.
- [41] W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, P. Müller, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9185.
- [42] W. W. Weare, C. Dai, M. J. Byrnes, J. Chin, R. R. Schrock, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 17099.
- [43] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955.
- [44] R. R. Schrock, *Chem. Commun.* **2003**, 2389.
- [45] Z. Cao, A. Zhou, H. L. Wan, Q. Zhang, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 344.
- [46] M. Reiher, B. Le Guennic, B. Kirchner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9640.
- [47] B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7448.
- [48] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639.
- [49] K. Mersmann, K. H. Horn, N. Böres, N. Lehnert, F. Studt, F. Paulat, G. Peters, I. Ivanovic-Burmazovic, R. van Eldik, F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3031.
- [50] D. V. Khoroshun, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 523.
- [51] S. Schenk, B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3634.
- [52] F. Neese, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 196.
- [53] M. Hölscher, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4407.
- [54] A. Magistrato, A. Robertazzi, P. Carloni, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 1708.
- [55] F. Studt, F. Tuczek, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1278.
- [56] G. C. Stephan, C. Sivasankar, F. Studt, F. Tuczek, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 644.
- [57] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861.
- [58] C. C. Cummins, *Chem. Commun.* **1998**, 1777.
- [59] C. C. Cummins, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *47*, 685.
- [60] R. L. McNaughton, J. Chin, W. W. Weare, R. R. Schrock, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3480.
- [61] J. N. Armor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2560.
- [62] M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, M. Mylvaganam, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2782.
- [63] D. V. Fomichev, K. A. Bagley, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 532.
- [64] J. Chin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [65] N. C. Mösch-Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanninger, S. W. Seidel, M. B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037.
- [66] N. P. Mankad, M. T. Whited, J. C. Peters, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5768.
- [67] D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1969**.
- [68] R. A. Albery, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 7099.
- [69] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201.
- [70] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [71] D. C. Rees, M. K. Chan, J. Kim, *Adv. Inorg. Chem.* **1996**, *40*, 89.
- [72] D. C. Rees, J. B. Howard, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4*, 559.
- [73] T. Lovell, R. A. Torres, W.-G. Han, T. Liu, D. A. Case, L. Nodleman, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5744.
- [74] Z. Cao, Z. Zhou, H. Wan, Q. Zhang, W. Thiel, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6986.