

Effiziente und selektive Monomethylierung kontra N-H-Bindungsaktivierung von Ammoniak: atomares Zink als Abgangsgruppe in einer S_N2-Reaktion von „nacktem“ Zn(CH₃)⁺ und NH₃**

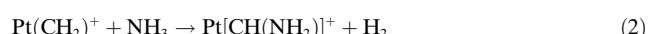
Robert Kretschmer, Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

Professor Bernd Brutschy zum 65. Geburtstag gewidmet

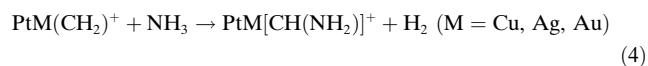
Bedingt durch die Schlüsselpositionen, die die Elemente Stickstoff und Kohlenstoff in der Natur einnehmen, spielt die C-N-Bindungsknüpfung eine wichtige Rolle in biologischen und industriellen Prozessen.^[1] Während das Degussa- und Andrussov-Verfahren (unter Verwendung von Ammoniak und Methan) etablierte Methoden für die großtechnische Synthese von Blausäure sind, werden andere kohlenstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen in komplexeren Reaktionssequenzen synthetisiert.^[2] Die einfachsten Verbindungen mit C-N-Einfachbindungen sind Methylamin (MA), Dimethylamin (DMA) und Trimethylamin (TMA); diese werden in einer exothermen Reaktion aus Ammoniak und Methanol unter Zuhilfenahme von Dehydratisierungskatalysatoren erzeugt.^[3] Da die Bildung von Trimethylamin zwar thermodynamisch begünstigt, aber nur von geringem kommerziellem Interesse ist, wurde nicht wenig Forschungsaufwand betrieben, um die Selektivität der Synthese zugunsten von MA und DMA zu optimieren.^[4] Derzeit finden Zeolithe in der industriellen Aminierung von Alkoholen breite Anwendung, und für diese Katalysatoren sind auch einige grundlegende Mechanismen postuliert worden.^[5] Da jedoch keines dieser Systeme hinreichend hohe Selektivitäten liefert, wurden die Untersuchungen auf Kohlenstoff^[4d] oder auf mit Übergangsmetallen dotierte Hydrotalkite^[4e,6] ausgedehnt. Hier passt auch der Einsatz von Kupfer im Hinblick auf die bekannten C-N-Kupplungen nach Goldberg und Ullmann gut ins Bild.^[7] Obwohl die ersten Arbeiten mit ZnCl₂ als Dehydratisierungsreagens bereits 1884 veröffentlicht wurden,^[8] spielen kupfer- und zinkhaltige Katalysatoren bislang nur eine geringe Rolle in der C-N-Bindungsknüpfung.

Gasphasenexperimente eignen sich für Untersuchungen mechanistischer Aspekte besonders gut,^[9] und es existieren bereits mehrere Studien zur C-N-Kupplung:

a) In der Reaktion von Pt(CH₂)⁺ mit Ammoniak bilden sich entsprechend der Gleichungen (1)–(3) drei Produkte in einem Verhältnis von 14:5:1.^[10]



b) Platinbasierte heteronukleare Cluster des Typs PtM(CH₂)⁺ (M = Cu, Ag, Au) vermitteln ebenfalls die Kohlenstoff-Stickstoff-Kupplung in der Reaktion mit NH₃ gemäß Gleichung (4), was durch Markierungsexperimente nachgewiesen werden konnte.^[11]



Während Platin und einige andere 4d- und 5d-Elemente die C-N-Bindungsbildung ermöglichen,^[10b] ist diese Reaktion durch ligierte oder „nackte“ Metallionen der ersten Übergangsreihe bislang nicht für NH₃ als Reaktionspartner beschrieben worden; hier stellen wir nun das erste Beispiel für Zink vor. Die spezielle Bindungssituation von ligierten Zinkionen geht mit einer relativ starken Bindungsdissoziationsenergie BDE(Zn⁺-CH₃) = 280 ± 4 kJ mol⁻¹^[12] verglichen mit der ungewöhnlich schwachen Bindung in Zn(OH)⁺ mit BDE(Zn⁺-OH) = 127 kJ mol⁻¹ einher.^[13] Gründe hierfür sind, dass 1) Zink-Kationen keine leeren d-Orbitale aufweisen, die für die Ausbildung von Mehrfachbindungen erforderlich sind, und dass 2) die Metall-Sauerstoff-Bindung durch die Wechselwirkung der geschlossenen d-Schale mit den freien Elektronen des Sauerstoffs zusätzlich geschwächt wird.^[14] Nimmt man an, dass sich der Trend BDE(M⁺-O) > BDE(M⁺-N) über die gesamte erste Übergangsreihe erstreckt,^[13,15] sollte auch BDE(Zn⁺-NH₂) geringer als BDE(Zn⁺-OH) ausfallen. In diesem Fall dürfte die N-H-Bindungsaktivierung von Ammoniak durch Zn(CH₃)⁺ unter Bildung von Zn(NH₂)⁺ und CH₄ endotherm sein und sollte deshalb unter thermischen Bedingungen nicht stattfinden.^[16] Allerdings könnte diese Situation dann den Vorteil haben, dass das Zn(CH₃)⁺/NH₃-System auf andere Reaktionspfade ausweicht und somit beispielsweise C-N-Kupplungsprozesse ermöglicht werden.

Wie Abbildung 1 zeigt, führt die Reaktion von massenselektiertem Zn(CH₃)⁺ mit Ammoniak unter thermischen Bedingungen zu zwei Produkten, die in einem Verhältnis von

[*] Dipl.-Chem. R. Kretschmer, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-Mail: helmut.schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde durch den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (finanziert von der DFG und verwaltet von der TU Berlin) unterstützt. Für hilfreiche Diskussionen danken wir Prof. Dr. Martin Kaupp, Dr. Xinhao Zhang und Burkhard Butschke. R.K. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

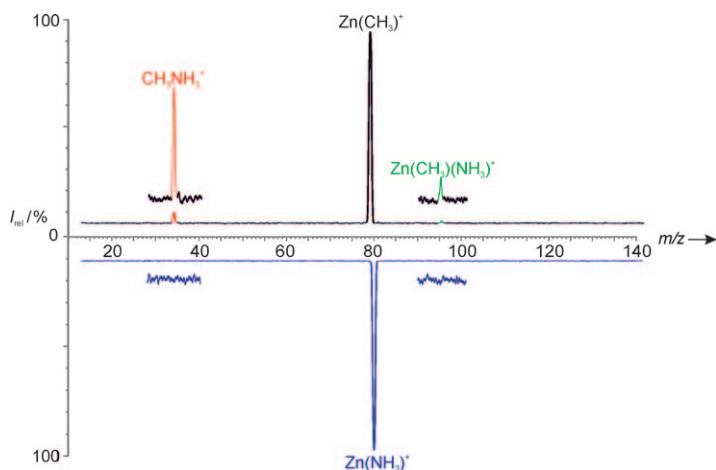
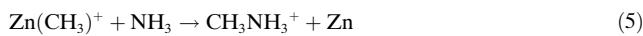


Abbildung 1. Ion/Molekül-Reaktionen von massenselektiertem $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ mit Ammoniak (oberer Teil) und $\text{Zn}(\text{NH}_2)^+$ mit Methan (unterer Teil, gespiegelt an der Basislinie) unter thermischen Bedingungen. Die Intensitäten von bedeutsamen Produkt-Ionen sind um den Faktor 10 vergrößert.

5.3:1 entsprechend den Gleichungen (5) und (6) gebildet werden. Eine N-H-Bindungsaktivierung nach Gleichung (7) wird hingegen nicht beobachtet.

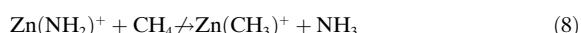


Markierungsexperimente unter Verwendung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+/\text{ND}_3$, $\text{Zn}(\text{CD}_3)^+/\text{NH}_3$ und $\text{Zn}(\text{CD}_3)^+/\text{ND}_3$ bestätigen die beiden Reaktionsschritte (5) und (6).^[17]

Die Geschwindigkeitskonstante des Systems $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+/\text{NH}_3$ beträgt $9.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ Molekül $^{-1}$ und entspricht einer Effizienz von 54 % bezogen auf die gaskinetische Kollisionsrate (Abbildung 2).^[18] Ferner entspricht das Auftreten von

Reaktion (5) der höheren Methylkationenaffinität (E_{MKA}) von Ammoniak, $E_{\text{MKA}}(\text{NH}_3) = 446 \text{ kJ mol}^{-1}$, gegenüber der CH_3^+ -Affinität von Zink, $E_{\text{MKA}}(\text{Zn}) = 332 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[19] Wie erwartet, erhöht sich bei höheren Drücken das Produktverhältnis der Adduktbildung gemäß Gleichung (6) zugunsten von $\text{Zn}(\text{CH}_3)(\text{NH}_3)^+$.

Wie in Abbildung 1 (unten) gezeigt ist, wird für $\text{Zn}(\text{NH}_2)^+$ und Methan keine Reaktion entsprechend Gleichung (8) oberhalb der Detektionsgrenze beobachtet. Dies ist insofern ungewöhnlich, als die höhere BDE($\text{Zn}^+ \text{-CH}_3$) im Vergleich zu der als geringer eingeschätzten Bindungsenergie BDE($\text{Zn}^+ \text{-NH}_2$) diesen Ligandenaustausch erwarten ließe. Da die Aktivierung von CH_4 unter der Bildung von Ammoniak thermodynamisch möglich sein sollte, ist das Ausbleiben der Reaktion auf eine kinetische Barriere zurückzuführen.



Um weitere Einblicke in die mechanistischen Aspekte der C-N-Kupplung gemäß Gleichung (5) zu gewinnen und um die Ursache(n) für das Ausbleiben der

Reaktionen (7) und (8) aufzuklären, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurde nur der Singlettzustand berücksichtigt, der dem elektronischen Grundzustand aller beteiligten Spezies entspricht.^[22] Die Energien der jeweiligen Strukturen im Triplettzustand sind deutlich höher (z.B. $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$: $210.3 \text{ kJ mol}^{-1}$); wir gehen davon aus, dass unter den gegebenen Bedingungen experimentell keine Tripletspezies erzeugt werden. Wie in Abbildung 3a gezeigt, ist die N-H-Bindungsaktivierung von NH_3 durch $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ sowohl endotherm als auch durch eine kinetische Barriere ($\text{TS}_{1a/2}$) gehindert. Diese ist schließlich auch der Grund dafür, dass die entsprechende Rückreaktion, d.h. die C-H-Bindungsaktivierung von Methan durch $\text{Zn}(\text{NH}_2)^+$ entsprechend Gleichung (8), trotz ihrer Exothermie nicht beobachtet wird. Für die C-N-Kupplung entsprechend Gleichung (5) wurden zwei Reaktionswege lokalisiert, die in Abbildung 3b gezeigt sind. Die Bildung von CH_3NH_3^+ durch eine reduktive Eliminierung aus dem linearen Begegnungskomplex $(\text{CH}_3)\text{Zn}(\text{NH}_3)^+$ (**1a**) ist wegen des energetisch anspruchsvollen Übergangszustands ($\text{TS}_{1a/3a}$) nicht möglich. Auch wenn die Gesamtreaktion, relativ zum Eintrittskanal, exotherm ist ($-90.5 \text{ kJ mol}^{-1}$), ist sie unter thermischen Bedingungen nicht zugänglich; stattdessen endet dieser Reaktionsweg mit der Bildung des Adduktkomplexes (**1a**) gemäß Gleichung (6). Eine C-N-Kupplung ist jedoch dann möglich, wenn der Methylligand und das Substrat NH_3 in einer direkten, S_N2 -analogen Reaktion miteinander reagieren. Dabei entsteht im ersten Schritt das Intermediat $\text{Zn}(\text{CH}_3)(\text{NH}_3)^+$ (**1b**) durch Koordination von Ammoniak an die Methylgruppe. Anschließend kommt es zu einer Streckung der C-Zn-Bindung und, über eine geringe Energiebarriere von 9.1 kJ mol^{-1} ($\text{TS}_{1b/3b}$), zur Bildung des Substitutionsprodukts **3b**. Dieses entspricht einem schwach gebundenen Ion-Neutral-Komplex,^[23] der aus einem neutralen Zinkatom und CH_3NH_3^+ besteht; dieser Komplex zerfällt leicht in die beiden Bestandteile. Insgesamt fungieren in dieser Reaktion die Methylgruppe in $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ als elektrophiler Ligand und das Zinkatom als

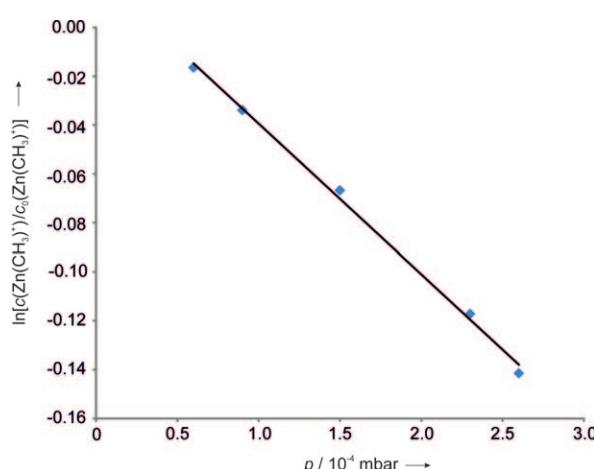


Abbildung 2. Abhängigkeit von $\ln(c(\text{Zn}(\text{CH}_3)^+)/c_0(\text{Zn}(\text{CH}_3)^+))$ vom Ammoniakpartialdruck für die thermische Reaktion von $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ mit NH_3 ($R^2 = 0.9971$).

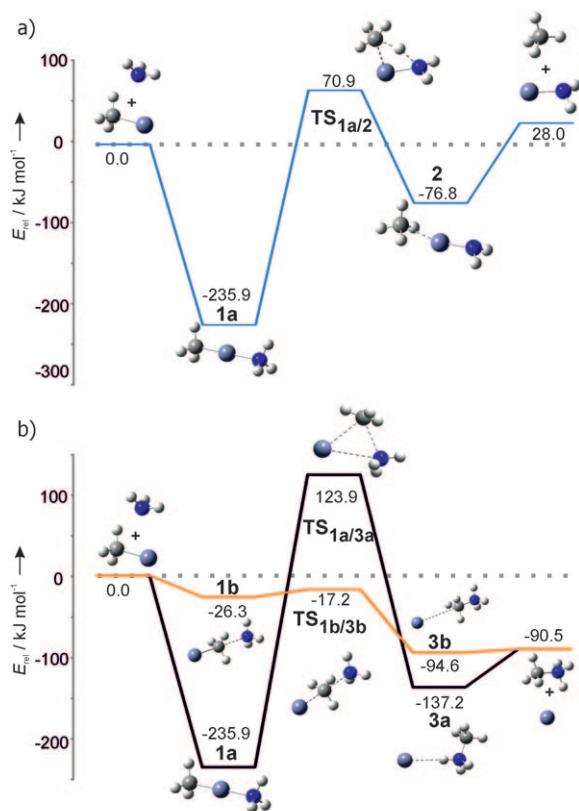


Abbildung 3. Energiediagramm für den Singlettgrundzustand des $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+/\text{NH}_3$ -Systems, berechnet auf UCCSD(T)/def2-QZVP//UB3LYP/def2-QZVP-Niveau: a) N-H-Bindungsaktivierung unter Bildung von $\text{Zn}(\text{NH}_2)^+$ und CH_4 ; b) Entstehung von CH_3NH_3^+ /Zn durch C-N-Bindungsknüpfung.

Abgangsgruppe.^[24] Dieses Verhalten steht in deutlichem Gegensatz zu einem Gasphasenmodell der Carboanhydrase $\text{Zn}(\text{L})_n(\text{OH})^+$ ($\text{L} = \text{Imidazol, Pyridin, Phenanthrolin}; n = 0-3$),^[25] in dem die Gegenwart eines nukleophilen OH-Liganden essenziell für die CO_2 -Aktivierung ist. Ferner spiegeln sich die unterschiedlichen Eigenschaften dieser Zinkkomplexe auch in den berechneten Ladungsverteilungen wider. Populationsanalysen (B3LYP/6-311++G(d,p)) sagen für Zn und für CH_3 in $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ eine Partialladung von 0.78 bzw. 0.22 voraus, während für $\text{Zn}(\text{OH})^+$ Werte von 1.56 und -0.56 für Zn bzw. OH berechnet wurden.^[25,26] Die elektrophile Natur der Methylgruppe in $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ und die Verwandtschaft zu einem Methylkation drücken sich außerdem in der Summe der ΔHCH -Winkel von 343.3° aus (zum Vergleich: 360° in CH_3^+ und 329° in Ethan). Der alternative Zerfall von **3b** in „nacktes“ Zn^+ und neutrales CH_3NH_3 ist nach den Rechnungen um 380.5 kJ mol⁻¹ endotherm, was mit der 2.4-fach höheren Ionisierungsenergie ($E_{\text{ion.}}$) von Zink gegenüber dem berechneten $E_{\text{ion.}}(\text{CH}_3\text{NH}_3)$ -Wert in Einklang ist.^[21c,27] Auch die Bildung von Methylamin und kationischem ZnH^+ ist den Rechnungen zufolge endotherm (125.1 kJ mol⁻¹). Die Erzeugung von CH_3NH_3^+ aus $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ und NH_3 ist eine ungewöhnliche S_N2-Gasphasenreaktion, in der atomares Zink als Abgangsgruppe fungiert. Obwohl die Reaktionsbarrieren für S_N2-Reaktionen in der Gasphase häufig klein sind, werden

dennoch oft geringe Geschwindigkeitskonstanten beobachtet; wahrscheinlich spielen entropische Faktoren bei dieser elementaren Reaktion eine bedeutende Rolle. Dieser Gesichtspunkt sowie die Probleme von DFT-basierten Beschreibungen dieser Reaktion sind bereits früher in vielen experimentellen und theoretischen Arbeiten eingehend diskutiert worden.^[28,29]

In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen der in Abbildung 3 gezeigten Verbindungen angegeben; sie weisen für $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ und CH_3NH_3^+ eine gute Übereinstimmung mit bereits berechneten Daten auf.^[20,30]

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (r) in Å der in Abbildung 3 gezeigten Spezies.

	$r(\text{C-Zn})$	$r(\text{N-Zn})$	$r(\text{C-Zn})$	$r(\text{N-Zn})$	$r(\text{C-N})$	
$\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$	2.001	—	$\text{TS}_{1a/3a}$	2.726	3.123	2.380
1a	1.930	2.016	3a	—	2.574	1.506
$\text{TS}_{1a/2}$	2.157	1.923	1b	2.113	—	2.529
2	2.219	1.808	$\text{TS}_{1b/3b}$	2.240	—	2.319
$\text{Zn}(\text{NH}_2)^+$	—	1.856	3b	3.969	—	1.515
CH_3NH_3^+			—	—	—	1.512

Zusammenfassend lässt sich durch diese experimentelle und theoretische Arbeit zeigen, dass eine C-N-Kupplung in der Reaktion von $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ mit NH_3 unter thermischen Bedingungen möglich ist; für das System $\text{Zn}(\text{NH}_2)^+/\text{CH}_4$ wird sie hingegen nicht beobachtet. Die Kupplung gemäß Gleichung (5) verläuft nach dem Mechanismus einer S_N2-Reaktion in der Gasphase. Die Aktivierung von NH_3 durch $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ sowie die C-H-Bindungsaktivierung von CH_4 durch $\text{Zn}(\text{NH}_2)^+$ finden aufgrund kinetischer Barrieren unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht statt.

Experimentelles und Methoden

Die Experimente wurden mit einem VG-BIO-Q-Massenspektrometer mit QHQ-Konfiguration (Q: Quadrupol, H: Hexapol) durchgeführt, das mit einer Elektrospray-Ionisierungsquelle (ESI) ausgestattet ist und im Detail bereits beschrieben wurde.^[31] Millimolare Lösungen von $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCD}_3)_2$ in reinem Methanol/[D₄]Methanol sowie von ZnCl_2 in Formamid wurden über eine Quarzkapillare mittels einer Spritzenpumpe (ca. 4 $\mu\text{L min}^{-1}$) in die ESI-Quelle eingeleitet. Durch Methoden zur Bestimmung der Vorläuferionen^[32] kann gezeigt werden, dass $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ in der ESI-Quelle durch stoßinduzierten Zerfall aus Carboxylationen des Typs $\text{Zn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_n(\text{OH})_{3-n}^+$ ($n = 1-3$) unter Verlust von CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{OH})_2$ gebildet wird.^[33] Für $\text{Zn}(\text{NH}_2)^+$ wurde $\text{Zn}(\text{Formamid})_3^{2+}$ als Vorläuferion detektiert; ähnliche Zerfallsprozesse sind für verwandte Systeme bereits beschrieben worden.^[34] Das Ausmaß der Fragmentierung der Vorläuferionen durch Stöße mit Stickstoff in der ESI-Quelle wurde über die Konusspannung kontrolliert; maximale Intensitäten der zu untersuchenden Komplexe lieferten Konusspannungen zwischen 50 und 80 V. Die gemessenen Ionenintensitäten wurden mit den zu erwartenden Isotopenmustern überprüft.^[35] Für die Ion/Molekül-Reaktionen wurde die Stoßenergie im Hexapol (E_{lab}) nominell auf 0 eV gesetzt, was die Untersuchung von quasi-thermalisierten Reaktionen ermöglicht und bereits in anderen Arbeiten ausführlich dargestellt worden ist.^[25,36] Für die Fehlgrenze der absoluten Geschwindigkeitskonstante nehmen wir einen Wert von $\pm 50\%$ an; dies drückt sich auch im fehlenden Nullpunkts-

durchgang des Graphen in Abbildung 2 aus. Möglicherweise wird dieser Effekt durch unterschiedliche Empfindlichkeiten der Messröhre bei unterschiedlichen Drücken bedingt.

Die Rechnungen wurden mithilfe des Programms Gaussian09^[37] unter Verwendung von def2-QZVP-Basisätzen^[38] und der Hybrid-Dichtefunktionalmethode UB3LYP^[39] für Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen durchgeführt. Darüber hinaus wurden die relativen Energien aller Intermediate in Einzelpunktrechnungen basierend auf UCCSD(T)^[40] unter Verwendung derselben Basisätze bestimmt. Alle Energien sind in kJ mol^{-1} angegeben und wurden um die (unskalierten) mit UB3LYP/def2-QZVP erhaltenen Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. Die intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) wurden berechnet, um die Übergangszustände mit den zugehörigen Minima zu verbinden.^[41]

Eingegangen am 6. Januar 2011,
veränderte Fassung am 16. März 2011
Online veröffentlicht am 28. April 2011

Stichwörter: Amine · Ammoniak · C-N-Bindungsknüpfung · Dichtefunktionalrechnungen · Gasphasenreaktionen

- [1] a) T. Henkel, R. M. Brunne, H. Müller, F. Reichel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 688–691; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 643–647; b) *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: D. H. R. Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn), Elsevier, Oxford, **1999**; c) R. Hili, A. K. Yudin, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 284–287; d) J. P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710; e) G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054–3131; f) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] a) J. P. Wolfe, S. Wagaw, J. F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805–818; b) J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154–2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046–2067; c) M. Kienle, S. R. Dubbaka, K. Brade, P. Knochel, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4166–4176; d) F. Collet, R. H. Dodd, P. Dauban, *Chem. Commun.* **2009**, 5061–5074; e) J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302–2322; f) J. L. Klinkenberg, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 88–98; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 86–95.
- [3] S. V. Gredig, R. A. Koeppel, A. Baiker, *Appl. Catal. A* **1997**, *162*, 249–260.
- [4] a) S. V. Gredig, R. A. Koeppel, A. Baiker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 73–74; b) S. V. Gredig, R. A. Koeppel, A. Baiker, *Catal. Today* **1996**, *29*, 339–342; c) D. R. Corbin, S. Schwarz, G. C. Sonnichsen, *Catal. Today* **1997**, *37*, 71–102; d) M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-Garcia, F. J. Lopez-Garzon, *Appl. Catal. A* **2002**, *224*, 239–253; e) N. F. P. Ribeiro, C. A. Henriques, M. Schmal, *Catal. Lett.* **2005**, *104*, 111–119.
- [5] a) C. Gründling, V. A. Veefkind, G. EderMirth, J. A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105*, 591–598; b) V. A. Veefkind, J. A. Lercher, *Appl. Catal. A* **1999**, *181*, 245–255.
- [6] a) S. M. Auer, S. V. Gredig, R. A. Koppel, A. Baiker, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *141*, 193–203; b) G. Carja, R. Nakamura, H. Niiziyama, *Appl. Catal. A* **2002**, *236*, 91–102.
- [7] a) F. Ullmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2382–2384; b) F. Ullmann, E. Illgen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, *47*, 380–383; c) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5558–5607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5400–5449; d) F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3140–3143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3096–3099; e) F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7088–7105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6954–6971.
- [8] V. Merz, K. Gasiorowski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 623–640.
- [9] a) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121–1177; b) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388–2406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354; c) J. Rothová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170–1211; d) J. M. Garver, Y. R. Fang, N. Eyet, S. M. Villano, V. M. Bierbaum, K. C. Westaway, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3808–3814; e) D. Agrawal, D. Schröder, *Organometallics* **2011**, *30*, 32–35; f) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/ange.201006424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, DOI: 10.1002/anie.201006424.
- [10] a) M. Aschi, M. Brönstrup, M. Diefenbach, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 858–861; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 829–832; b) M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10614–10625; c) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2003**, *22*, 3809–3819; d) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580–4593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442–4454.
- [11] a) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3676–3677; b) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 124–127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 121–124; c) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1132–1139.
- [12] R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2119–2126.
- [13] T. F. Magnera, D. E. David, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4100–4101.
- [14] X. Zhang, H. Schwarz, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, DOI: 10.1007/s00214-00010-00861-00210.
- [15] a) D. E. Clemmer, N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 544–552; b) *Organometallic Ion chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), Kluwer, Dordrecht, **1996**; c) D. E. Clemmer, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 208–217; d) D. E. Clemmer, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3008–3015; e) D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3084–3090.
- [16] N-H-Bindungsaktivierung von Ammoniak unter thermalisierten Bedingungen: a) G. K. Koyanagi, V. Kapishon, D. K. Bohme, Z. Xhang, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1516–1521; b) R. Kretschmer, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3886–3892, zit. Lit.
- [17] Für beide Reaktionskanäle, d.h. C-N-Bindungsknüpfung und Adduktbildung, wurden in den Spektren der isotopologen Paare weitere, sehr intensitätsschwache Signale beobachtet. Diese können durch einen ineffizienten H/D-Austausch mit Hintergrundwasser erklärt werden. Es wird allerdings auch ein schwaches Signal für $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{D})^+$ (< 1%) bei der Reaktion von $\text{Zn}(\text{CH}_3)^+$ mit ND_3 beobachtet. Ein (vermutlich geringer) sekundärer kinetischer Isotopeneffekt für $\text{Zn}(\text{CD}_3)^+$ wurde nicht bestimmt, da die Fehlergrenzen der Geschwindigkeitskonstanten diesen Effekt vermutlich deutlich übersteigen. Des Weiteren wäre die Geschwindigkeitskonstante für $\text{Zn}(\text{CD}_3)^+$ durch Reaktionen des isobaren $\text{Zn}(\text{OD})^+$ beeinflusst.
- [18] a) Die absolute Geschwindigkeitskonstante der Reaktion kann mit der vorhandenen Multipolkonfiguration nicht direkt gemessen werden. Daher wurde diese unter Verwendung des Referenzsystems, Pt^+/CH_4 , ermittelt: D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1936–1940, zit. Lit.; b) die Kollisionsrate wurde mit der ADO-Methode bestimmt: T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3027–3037.
- [19] Werte ermittelt aus: $\text{BDE}(\text{Zn}^+ \cdot \text{CH}_3) = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[12] $\text{BDE}(\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3^+) = 423 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[20] $E_{\text{ion.}}(\text{CH}_3) = 972 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[21a] $E_{\text{ion.}}(\text{NH}_3) = 949 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[21b] $E_{\text{ion.}}(\text{Zn}) = 906 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[21c]
- [20] R. H. Nobes, L. Radom, *Chem. Phys.* **1983**, *74*, 163–169.
- [21] a) R. Rüede, H. Troxler, C. Beglinger, M. Jungen, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 477–481; b) J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2744–2765; c) J. Sugar, A. Musgrave, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 1803–1872.

- [22] Mit Blick auf die begrenzte Genauigkeit von DFT-Methoden zur Beschreibung von S_N2-Reaktionen wurde die folgende Strategie angewendet: Die Reaktionspfade wurden auf UB3LYP/def2-QZVP-Niveau energieminiert, und die Energien der so erhaltenen Geometrien für die selektierten Spezies (Intermediate, Übergangszustände) wurden durch Einzelpunktrechnungen unter Verwendung von UCCSD(T)/def2-QZVP bestimmt. Die energetischen Daten aus Abbildung 3 wurden außerdem um die Nullpunktsschwingungsenergie (mit B3LYP berechnet) korrigiert.
- [23] N. Heinrich, H. Schwarz in *Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure* (Hrsg.: J. P. Maier), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 329.
- [24] Elektrophile Natur von kationischen Zinkalkylverbindungen: a) J. E. Fleckenstein, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12745–12753; b) F. Dreicker, J. Oomens, A. J. H. M. Meijer, B. T. Pickup, R. F. W. Jackson, M. Schäfer, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1203–1213.
- [25] D. Schröder, H. Schwarz, S. Schenk, E. Anders, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5241–5244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5087–5090.
- [26] Es ist zu beachten, dass der OH-Ligand nicht notwendigerweise einen anionischen Charakter aufweisen muss. So wird z.B. die Bindungssituation im Komplex Ni(H)(OH)⁺ besser als (H)Ni^{II}-(OH⁻) denn als (H)Ni^{III}-(OH⁻) beschrieben: Y. Dede, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12634–12642.
- [27] a) A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 6621–6627; b) H. Hopper, M. Lococo, O. Dolgounitcheva, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12813–12818.
- [28] a) D. K. Bohme, L. B. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7354–7359; b) W. N. Olmstead, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4219–4228; c) C. H. Depuy, S. Gronert, A. Mullin, V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8650–8655; d) S. S. Shaik, H. B. Schlegel, S. Wolfe, *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry: The S_N2 Mechanism*, Wiley, New York, **1992**; e) M. Bühl, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9143–9147; f) E. Uggerud, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1459–1463; g) J. M. Gonzales, R. S. Cox, S. T. Brown, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11327–11346; h) J. K. Laerdahl, E. Uggerud, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 277–314; i) J. M. Gonzales, C. Pak, R. S. Cox, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, A. G. Csaszar, G. Tarczay, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2173–2192; j) J. M. Gonzales, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10613–10628; k) M. Swart, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1551–1560; l) A. P. Bento, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 929–940; m) R. H. Wu, T. B. McMahon, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 546–585; n) I. Fernández, G. Frenking, E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2166–2175; o) E. Uggerud, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 709–717; p) S. B. Liu, H. Hu, L. G. Pederset, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5913–5918; q) M. Swart, M. Solà, F. M. Bickelhaupt, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3145–3152.
- [29] Bezuglich der Ion/Molekül-Reaktion von CH₃⁺ mit NH₃, die nicht mit einem S_N2-Prozess verwechselt werden darf: a) W. T. Huntress, Jr., R. F. Pinizzotto, Jr., J. B. Laudenslager, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4107–4115; b) C. P. K. Smith, M. Saunders, R. J. Cross, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1324–1330; c) D. Smith, N. G. Adams, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *47*, 145–149.
- [30] a) J. B. Schilling, W. A. Goddard, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5573–5580; b) V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 6508–6513; c) C. X. Yao, F. Tureček, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 912–920.
- [31] C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 619–627.
- [32] M. Schlangen, H. Schwarz, D. Schröder, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 847–853.
- [33] a) G. N. Khairallah, E. J. H. Yoo, R. A. J. O'Hair, *Organometallics* **2010**, *29*, 1238–1245; b) Bildung von metallorganischen Anionen: K. Koszinowski, P. Böhrer, *Organometallics* **2009**, *28*, 771–779.
- [34] T. J. Shi, K. W. M. Siu, A. C. Hopkinson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *255*, 251–264.
- [35] <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>.
- [36] a) C. Trage, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2454–2464; b) D. Schröder, M. Engeser, H. Schwarz, E. C. E. Rosenthal, J. Döbler, J. Sauer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6235–6245; c) P. Gruene, C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4546–4552.
- [37] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian09, Revision A.1, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2009**.
- [38] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [39] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [40] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- [41] a) K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161–4163; b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363–368; c) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527.