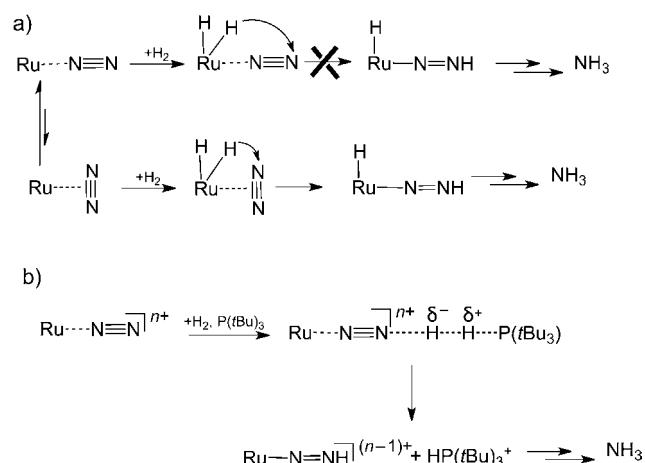


Heterolytische Outer-Sphere-Spaltung von H₂ zur Reduktion von N₂ in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen – eine DFT-Studie**

Markus Hölscher* und Walter Leitner*

Die katalytische Reduktion des Distickstoffmoleküls zu Ammoniak ist für die industrielle Wertschöpfungskette von überragender Bedeutung und spielt auch in der Natur eine wichtige Rolle. Interessanterweise wird in den Nitrogenasen^[1] die Abfolge von Protonierungen und Elektronenübertragungen^[2] von an Metallzentren koordiniertem N₂ zur Generierung von NH₃ genutzt, während im weltweit zur Ammoniaksynthese verwendeten heterogen katalysierten Haber-Bosch-Prozess molekularer Wasserstoff zur Reduktion von N₂ verwendet wird.^[3] Die natürliche Reduktionsart (Protonen/Reduktionsmittel) konnte kürzlich durch bahnbrechende Arbeiten der Gruppen von Schrock^[4] und Nishibayashi^[5] an Trisamidoaminmolybdän- bzw. an Molybdän-Pinzettenkomplexen nachgebildet werden. Auf Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen basierende Untersuchungen der Gruppen von Tuczek^[6] und Reiher^[7] haben für die Schrock-Systeme ein kohärentes Bild des Reaktionsmechanismus geliefert. Die katalytische Hydrierung von Stickstoff mit Übergangsmetallkomplexen wird ebenfalls seit vielen Jahren experimentell^[8] und theoretisch^[9] intensiv erforscht. So gelang es kürzlich den Gruppen von Schneider und Holthausen, in einer stöchiometrischen Reaktion einen Ruthenium(IV)-nitrid-Pinzettenkomplex mit molekularem Wasserstoff zu dem entsprechenden Rutheniumtrahydrid und Ammoniak zu reduzieren.^[10a] Die Gruppe von Holland beschrieb jüngst die Hydrierung von N₂ zu NH₃ an einem Eisenkomplex.^[10b] Die katalytische Bildung von Azanen und Azenen aus N₂ und H₂ an homogenen Übergangsmetallkatalysatoren steht jedoch trotz dieser Fortschritte nach wie vor aus.

Als zentraler Schritt für die homogenkatalytische Stickstoffhydrierung wird allgemein die Übertragung eines Metallgebundenen Wasserstoffzentrums auf ein koordiniertes N₂-Molekül angesehen. In Schema 1a ist dies exemplarisch für Ruthenium als Zentralmetall dargestellt. Die inner-sphere-Übertragung auf einen end-on gebundenen N₂-Liganden ist unseren rechnerischen Untersuchungen zufolge jedoch nicht direkt möglich^[11] und wurde bislang unseres Wissens auch noch nicht experimentell realisiert. Die Übertragung von



Schema 1. Schlüsselschritte der Wasserstoffaktivierung und -übertragung auf ein koordiniertes N₂-Molekül. a) Oxidative Addition und inner-sphere-Übertragung auf end-on und side-on gebundenes N₂; b) heterolytische Spaltung des H₂-Moleküls in Gegenwart einer sperrigen Lewis-Base und Übertragung auf end-on koordiniertes N₂.

Metall-gebundenem Wasserstoff auf side-on gebundenen Stickstoff kann hingegen unter Überwindung einer für praktische Zwecke ausreichend geringen Energiebarriere erfolgen. Einkernige Komplexe mit side-on gebundenem N₂ sind jedoch thermodynamisch beträchtlich instabiler und entsprechende Rutheniumkomplexe sind nicht bekannt.^[11,12] Spezielle difunktionelle Ligandsysteme wurden vorgeschlagen,^[12] um die side-on-Koordination zu erzwingen und so einen Weg für die Hydridübertragung zu eröffnen. Diese gegensätzlichen Voraussetzungen für die effektive Bindung des N₂-Moleküls und eine niedrige Energiebarriere für die H₂-Übertragung stellen derzeit eine grundlegende Herausforderung dar.

Hier stellen wir einen neuartigen Ansatz vor, um über eine relativ niedrige Energiebarriere Wasserstoff auf die stabile und ubiquitäre Form des end-on gebundenen N₂ zu übertragen. Wie in Schema 1b dargestellt ist, wird das H₂-Molekül dabei über eine heterolytische Spaltung außerhalb der Koordinationssphäre des Metalls aktiviert.

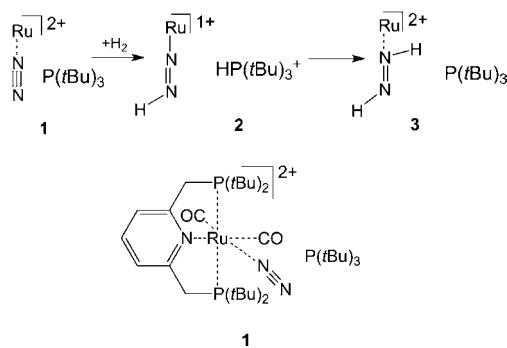
Als konkretes Beispiel für die computerchemische Überprüfung dieses Reaktionswegs wählten wir einen Rutheniumkomplex mit sperrigen Substituenten. Die ersten beiden Wasserstoffübertragungsschritte sind in Schema 2 zusammengefasst. Ausgangspunkt ist der dikationische Ruthenium-Pinzettenkomplex [Ru(PNP)(CO)₂(N₂)]²⁺ (PNP = 2,6-bis(di-*tert*-butylphosphanyl methyl)pyridin)^[13] mit end-on an das Metallzentrum gebundenem N₂-Molekül. Als sterisch anspruchsvolle Lewis-Base wurde Tri-*tert*-butylphosphoran

[*] Dr. M. Hölscher, Prof. Dr. W. Leitner

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
RWTH Aachen University
Worringerweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)
E-Mail: hoelscher@itmc.rwth-aachen.de
leitner@itmc.rwth-aachen.de

[**] Wir danken dem Rechen- und Kommunikationszentrum der RWTH Aachen University für Rechenzeit und Dr. A. Uhe für Hilfe bei den B2PLY-D-Rechnungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201202025> zu finden.



Schema 2. Übertragung von Wasserstoff auf end-on koordinierte Stickstoff durch heterolytische Spaltung über einen Lewis-Säure-Base-vermittelten outer-sphere-Mechanismus.

($\text{P}(\text{tBu})_3$) gewählt. Die Berechnungen zeigten, dass $\text{P}(\text{tBu})_3$ aufgrund der sterischen Überfrachtung nicht an das Komplexfragment koordinieren und den N_2 -Liganden damit nicht verdrängen kann. Der elektronenarme N_2 -Komplex und das Phosphan können somit in der Kombination **1** als „frustriertes Lewis-Paar“^[14] aufgefasst werden.

Die Geometrieoptimierungen von **1** und allen weiteren Strukturen wurden immer für die Kombination aus Komplex und Phosphan durchgeführt, um zusätzlich zu Bindungsenergien und elektrostatischen Interaktionen auch die Dispersionswechselwirkungen^[15] der sterisch anspruchsvollen Systeme korrekt zu beschreiben. Alle Rechnungen wurden mit dem für solche Systeme besonders geeigneten Dichtefunktional M06-L^[16] und dem def2-TZVP-Basisatz (nebst ECP für Ruthenium)^[17] durchgeführt; die Resultate sind in Tabelle 1 gegenübergestellt. Die Energien der erhaltenen Gasphasenstrukturen wurden unter Verwendung des B2PLYP-D-Doppelhybridfunktional^[18] neu berechnet und mit den Nullpunktsschwingungsenergien sowie mit den thermochemischen Korrekturen aus den M06-L-Rechnungen versehen, um einen Vergleich der Enthalpien und freien Enthalpien mit den M06-L-Ergebnissen zu ermöglichen (Tabelle 1). Zusätzlich zu den Gasphasenrechnungen wurden Energieeinzel punktrechnungen unter Verwendung des IEF-PCM-Solvansmodells^[19] für das moderat polare Solvens Tetrahydrofuran durchge-

führt, wobei die entropischen Einflüsse des Lösungsmittels durch Korrekturfaktoren aus Frequenzrechnungen bei erhöhten Drücken^[20] sowie Korrekturen für den Standardzustand^[21] eingeführt wurden (alle Details der Rechnungen sind ausführlich in den Hintergrundinformationen beschrieben). Im Folgenden werden soweit nicht anders vermerkt die freien Enthalpien ΔG der M06-L-Gasphasen-Rechnungen als Grundlage der Diskussion herangezogen.

Die Geometrieoptimierungen der in Schema 2 gezeigten Reaktionssequenz ergaben stabile stationäre Punkte für die Strukturen **1–3** und die entsprechenden Übergangszustände **TS1–2** und **TS2–3** (Abbildung 1). In der Startstruktur **1** weist das Phosphan zum äußeren Stickstoffzentrum des end-on koordinierten N_2 -Moleküls einen Abstand von 3.282 Å auf, was trotz der abstoßenden Kräfte zwischen den freien Elektronenpaaren des Phosphans und des N_2 -Moleküls auf das Vorhandensein von attraktiven Wechselwirkungen hinweist (Summe der Van-der-Waals-Radien 3.350 Å^[22]).

Der Abstand der beiden N-Atome ist mit 1.107 Å nur geringfügig größer als im freien N_2 -Molekül (1.090 Å). Die strukturelle Ähnlichkeit von **1** zu frustrierten Lewis-Paaren spiegelt sich auch in der Reaktivität gegenüber Wasserstoff wider.^[14, 20] Das H_2 -Molekül wird im Übergangszustand **TS1–2** zwischen dem N- und dem P-Zentrum aktiviert und dessen Bindung von 0.743 auf 0.985 Å aufgeweitet. Das im Zuge der heterolytischen Spaltung negativ polarisierte Wasserstoffzentrum hat zum äußeren N-Atom einen Abstand von 1.433 Å, und die Länge der N-N-Bindung steigt auf 1.157 Å. Nach vollständiger Spaltung des H_2 -Moleküls in Struktur **2** liegt die resultierende Ru-N=NH-Einheit in der typischen *trans*-Konformation vor. Die freie Enthalpie von **2** liegt 8.8 kcal mol⁻¹ über der von **1**, mit Blick auf die Enthalpie verläuft die Bildung von **2** aber praktisch thermoneutral ($\Delta H = 1.3$ kcal mol⁻¹). Die Gesamtladung des Metallkomplexes verringert sich von +2 auf +1, und es gibt keine erkennbaren gerichteten Wechselwirkungen zu dem gebildeten Phosphonium-Ion $\text{HP}(\text{tBu})_3^+$. Vergleiche von IRC-Rechnungen und unabhängigen Optimierungen von **2** zeigen – wie auch bei allen anderen berechneten Übergangszuständen –, dass es vor der Spaltung des Wasserstoffmoleküls kein vorgelagertes Minimum gibt, was mit Rechnungen an ähnlichen Systemen in Einklang ist.^[23]

Die Ru-N=N-H-Einheit von **2** wird im nächsten Reaktionsschritt am metallgebundenen Stickstoffatom über den Übergangszustand **TS2–3** protoniert (Schema 3, Abbildung 1).

Der N-N-Abstand bleibt dabei weitgehend unverändert, während sich der Ru-N-Abstand auf 2.161 Å in der Struktur **3** verkürzt. Die beiden N-H-Bindungen sind mit 1.057 Å und 1.053 Å ähnlich lang, und die kurzen Kontakte von ca. 2.4 und 2.8 Å zum Phosphan weisen auf schwache Wechselwirkungen mit dem Phosphorzentrum hin.

Die durch die Lewis-Base initiierte schrittweise Übertragung eines Hydrids und eines Protons auf den end-on koordinierten N_2 -Liganden erfolgt mit bemerkenswert niedrigen Energiebarrieren. Für den Reduktionsschritt von **1** zu **2** beträgt die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 19.7$ kcal mol⁻¹. Unter Berücksichtigung der Verluste an Entropie bei der Aktivierung des H_2 -Moleküls resultiert eine freie Aktivierungs-

Tabelle 1: Berechnete relative Enthalpien (ΔH) und freie Enthalpien (ΔG) der in Schema 3 gezeigten Verbindungen (alle in kcal mol⁻¹).^[a]

Verb.	$\Delta H/\Delta G$ (B2PLYP-D, Gas)	$\Delta H/\Delta G$ (M06-L, Gas)	ΔG (M06-L, THF) ^[b]
1	0.0/0.0	0.0/0.0	0.0
2	6.1/13.6	1.3/8.8	8.5
2a	8.7/16.2	5.7/13.1	11.6
3	13.1/21.0	12.6/20.6	18.3
3a	21.9/31.4	20.4/29.9	25.5
4	21.1/28.6	19.0/26.5	23.9
TS1–2	25.9/32.0	19.7/25.8	28.1
TS2–3	23.0/33.1	22.1/32.2	32.2
TS2a–3a	25.7/36.3	24.6/35.3	33.9
TS2–4	21.1/29.0	20.1/28.0	27.5

[a] Alle Berechnungen wurden mit dem def2-TZVP(ECP)-Basissatz durchgeführt.^[17] [b] IEF-PCM, korrigiert auf den Standardzustand. Details siehe Hintergrundinformationen.

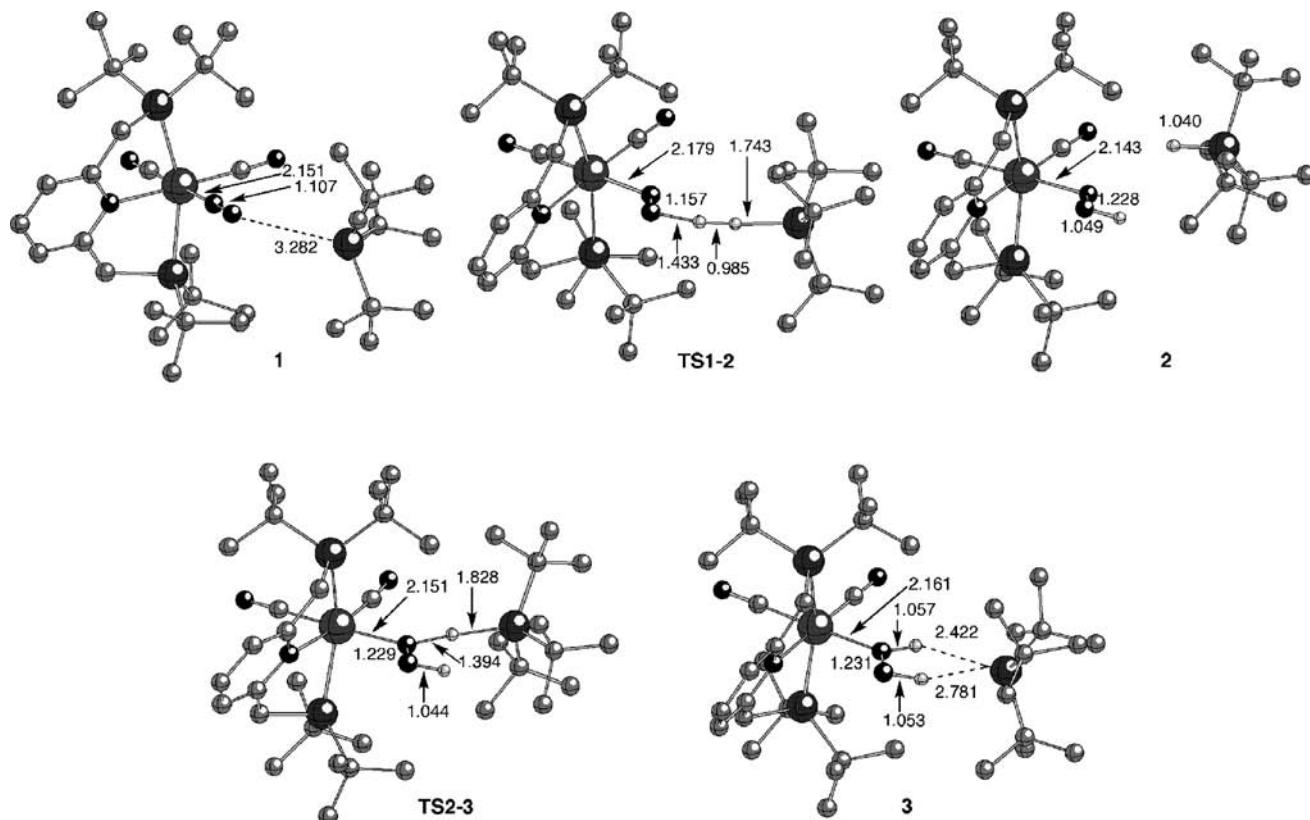
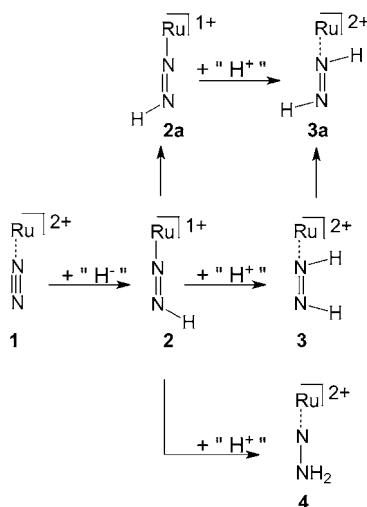


Abbildung 1. Berechnete Strukturen der Komplexe **1–3** und der dazugehörigen Übergangszustände mit ausgewählten Atomabständen [Å]. Wasserstoffatome mit Ausnahme der reaktiven Zentren wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.



Schema 3. Vollständiges Schema zur Übertragung beider H-Zentren des H₂-Moleküls. Die Base ist der Übersicht halber weggelassen.

enthalpie ΔG^\ddagger von 25.8 kcal mol⁻¹ (Abbildung 2, Tabelle 1). Die entsprechenden Werte für den Protonierungsschritt von **2** zu **3** betragen $\Delta H^\ddagger = 20.8$ kcal mol⁻¹ und $\Delta G^\ddagger = 23.4$ kcal mol⁻¹. Beim Vergleich der M06-L- und der B2PLYP-D-Energien zeigen sich bei den meisten Verbindungen Unterschiede von wenigen kcal pro Mol, wobei die M06-L-Energien durchweg tiefer liegen. Eine bemerkenswerte Ausnahme

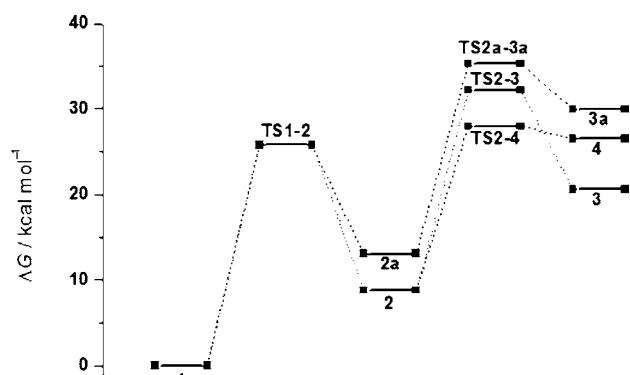


Abbildung 2. Energieprofil (M06-L/def2-TZVP(ECP)) der Reduktion von **1** zu **2** sowie zu **3**, **3a** und **4**.

ist die Spaltung des H₂-Molekül im **TS1-2**, bei der die freie Enthalpie von 25.8 kcal mol⁻¹ (M06-L) auf 32.0 kcal mol⁻¹ (B2PLYP-D) steigt. Da B2PLYP-D-Rechnungen bereits mehrfach sehr genaue Energien geliefert haben,^[24] ist dies ein Hinweis dafür, dass die Energie der H₂-Spaltung durch das M06-L-Funktional deutlich unterschätzt wird.

Die Rotation der N=NH-Einheit von **2** um die Ru-N-Bindung führt zum geringfügig instabileren Rotamer **2a**, das ebenfalls protoniert werden kann, wobei unter Durchlaufen einer Barriere von $\Delta G^\ddagger = 22.2$ kcal mol⁻¹ **3a** entsteht. Auch die Barriere für die Übertragung des Protons in **2** auf das

endständige N-Atom der N=NH-Einheit von **2** unter Bildung von **4** ist mit $\Delta G^\ddagger = 19.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ erfreulich gering. Dies sind Belege dafür, dass diese neuartige Form der Übertragung von molekularem Wasserstoff auf Metall-gebundenen Stickstoff mit niedrigen Energiebarrieren verlaufen kann. Wegen des deutlich endergonen Charakters der Verbindungen **3**, **3a** und **4** ist die Rückreaktion zu **2** und **2a** allerdings unvermeidlich. Mit Blick auf die Synthesierbarkeit von **2** und **2a** sollte hervorgehoben werden, dass sowohl die B2PLYP-D-Gasphasen-Barrieren als auch die im moderat polaren Solvens THF erhaltenen Lösungsphasen-Barrieren zwar etwas höher sind ($\Delta G_{\text{Gas},\text{B2PLYP-D}} = 32.0$, $\Delta G_{\text{THF},\text{M06-L}} = 28.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) als die mit M06-L in der Gasphase erhaltenen, dass aber **2** und **2a** gleichwohl bei Reaktionstemperaturen zwischen 100°C und 200°C entstehen und im Reaktionsgemisch vorliegen sollten. Die Verdrängung von N₂ in **1** durch H₂ ist möglich, denn die Geometrioptimierung der entsprechenden H₂-Verbindung liefert den erwarteten nichtklassischen Hydridkomplex [Ru(PNP)(CO)₂(H₂)]²⁺ (**5**). Die Reaktion von **1** mit H₂ zu **5** und N₂ weist in der Gas- und in der Lösungsphase eine freie Enthalpie von -1.8 bzw. -4.6 kcal mol⁻¹ auf, sodass in einem experimentellen System unter Reaktionsbedingungen (erhöhte Reaktionstemperaturen und -drücke) **1** und **5** verfügbar sind. Das nichtklassische H₂-Molekül in **5** wird durch die benachbarte Lewis-Base nicht gespalten.^[25]

Die Aktivierung und Übertragung von H₂ durch heterolytische Spaltung unter Beteiligung eines Metallzentrums ist in jüngster Zeit vermehrt zur Erklärung effizienter metallorganischer Hydrierungen herangezogen worden.^[26] Die vorliegende Arbeit zeigt, dass dies für die Übertragung auf metallgebundenen Stickstoff auch möglich ist, ohne dass das H₂-Molekül zuvor an das Metallzentrum koordiniert, wobei sich energetisch günstige Pfade für die Wasserstoffanlagerung eröffnen.

Eingegangen am 14. März 2012,
veränderte Fassung am 31. Mai 2012
Online veröffentlicht am 10. Juli 2012

Stichwörter: Ammoniaksynthese · Computerchemie ·
Frustrierte Lewis-Paare · H₂-Aktivierung · N₂-Aktivierung

- [1] a) O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Anrade, B. Schmidt, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696–1700; b) J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2965–2982; c) B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983–3012.
- [2] a) I. Dance, *Dalton Trans.* **2008**, 5977–5991; b) I. Dance, *Dalton Trans.* **2008**, 5992–5998.
- [3] a) G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578–3590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524–3535, zit. Lit. b) R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2050–2055; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004–2008, zit. Lit.
- [4] a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6252–6253; b) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76–78; c) R. R. Schrock, *Chem. Commun.* **2003**, 2389–2391; d) V. Ritteng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150–6163; e) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 955–962.

- [5] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120–125.
- [6] F. Studt, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5783–5787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639–5642.
- [7] a) S. Schenk, B. Kirchner, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5073–5082; b) S. Schenk, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1638–1648; c) S. Schenk, B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3634–3650; d) B. Le Guennic, B. Kirchner, M. Reiher, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 7448–7460; e) M. Reiher, B. Le Guennic, B. Kirchner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9640–9642.
- [8] a) M. D. Fryzuk, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 127–133; b) M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445–1447; c) J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, *427*, 527–530; d) J. L. Crossland, D. R. Tyler, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1883–1894; e) Y. Lee, N. P. Mankad, J. C. Peters, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 558–565.
- [9] a) P. Bobadova-Parvanova, Q. Wang, D. Quinonero-Santiago, K. Morokuma, D. G. Musaev, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11391–11403; b) P. Bobadova-Parvanova, Q. Wang, K. Morokuma, D. G. Musaev, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7263–7265; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7101–7103; c) D. G. Musaev, P. Bobadova-Parvanova, K. Morokuma, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2709–2715; d) H. Miyachi, Y. Shigeta, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8800–8808.
- [10] a) B. Askevold, J. T. Nieto, S. Tussupbayev, M. Diefenbach, E. Herdtweck, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 532–537; b) M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780–783.
- [11] M. Hölscher, M. H. G. Prechtl, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6636–6643.
- [12] M. Hölscher, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14266–14271.
- [13] Das Komplexfragment [Ru(PNP)(CO)₂]²⁺ ist synthetisch zugänglich: D. H. Gibson, C. Pariya, M. S. Mashuta, *Organometallics* **2004**, *23*, 2510–2513.
- [14] a) G. Erös, K. Nagy, H. Mehdi, I. Pápai, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 574–585; b) G. Erker, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7475–7483; c) D. Chen, Y. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9665–9668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475–9478; d) G. Erös, H. Mehdi, I. Pápai, T. A. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, T. Soós, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6709–6713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6559–6563; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76; f) T. Privalov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2229–2237; g) J. Nyhén, T. Privalov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2759–2764; h) D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131; i) G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407; j) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880; k) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074; l) G. C. Welch, R. R. S. San Juan, F. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.
- [15] a) P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4295–4297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4217–4219; b) S. Grimme, P. Schreiner, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12849–12853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12639–12642; c) S. Grimme, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4571–4575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4460–4464; d) N. Sieffert, M. Bühl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8056–8070; e) D. Benitez, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, *Organometallics* **2009**, *28*, 2643–2645.
- [16] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
- [17] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305; b) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [18] T. Schwabe, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3397–3406.

- [19] a) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3093; b) E. Cancés, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
- [20] a) Lit. [15d]; b) P. J. Hay, L. R. Pratt, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3565–3573.
- [21] J. N. Harvey, *Faraday Discuss.* **2010**, *145*, 487–505.
- [22] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–445.
- [23] a) S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1444–1447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1402–1405; b) B. Schirmer, S. Grimme, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7942–7944.
- [24] a) R. Hünerbein, B. Schirmer, J. Möllmann, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6940–6948; b) T. Schwabe, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 569–579.
- [25] Dem Hinweis eines Gutachters folgend wurden die hier vorgestellten Ergebnisse auch mit Rechnungen für die sehr ähnlichen Katalysatorkomplexe $[\text{Ru}(\text{PNPipr})(\text{CO})_2(\text{N}_2)]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{PONOP})(\text{CO})_2(\text{N}_2)]^{2+}$ verglichen (PNPipr = 2,6-Bis(diisopropylphosphorylmethyl)pyridin; PONOP = 2,6-Bis(diisopropylphosphoryloxy)pyridin). Hinsichtlich der untersuchten Übertragung von Wasserstoff auf das Komplex-gebundene N_2 -Molekül wurden sehr ähnliche Aktivierungsbarrieren erhalten, und auch die Lagen der lokalen Minima ähneln sich stark. Mit Blick auf die Verdrängung von N_2 aus dem Komplex **1** durch H_2 gibt es allerdings einen signifikanten Unterschied: Während sich beim Katalysator mit *t*Bu-Gruppen der Komplex $[\text{Ru}(\text{PNP})(\text{CO})_2(\text{H}_2)]^{2+}$ (**5**) lokalisiert lässt, wird bei den *ipr*-haltigen Katalysatoren das H_2 -Molekül direkt von der Lewis-Base PtBu_3 gespalten, wobei das Ionenpaar $[\text{Ru}(\text{PNPipr})(\text{CO})_2(\text{H})]^+[\text{HP}(\text{iBu})_3]^+$ (**6-ipr**) entsteht. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG der Reaktion von **1-ipr** mit H_2 zu **6-ipr** und N_2 beträgt $-42.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ und weist darauf hin, dass die angestrebte Übertragung von Wasserstoff auf koordinierten Stickstoff nur dann möglich ist, wenn der Katalysatorkomplex *t*Bu-Substituenten aufweist, deren räumliche Ausdehnung eine zu starke Annäherung der Lewis-Base an das koordinierte H_2 -Molekül verhindert, sodass die Bildung von **6** unterbleibt.
- [26] a) G. E. Dobereiner, A. Nova, N. D. Schley, N. Hazari, S. J. Miller, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7547–7572; b) R. Noyori, T. Okuhama, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40–75; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73; c) R. Noyori, S. Hashigushi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102; d) M. Ito, T. Ikariya, *Chem. Commun.* **2007**, 5134–5142; e) F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4432–4443.