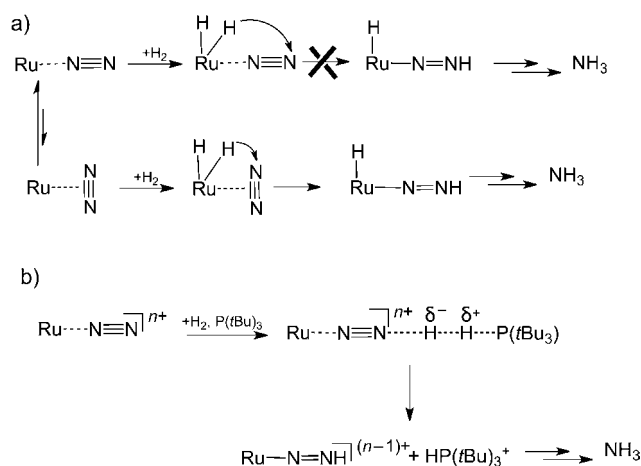


N<sub>2</sub>-AktivierungHeterolytische Outer-Sphere-Spaltung von H<sub>2</sub> zur Reduktion von N<sub>2</sub> in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen – eine DFT-Studie\*\*

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<sup>[1]</sup> die Abfolge von Protonierungen und Elektronenübertragungen<sup>[2]</sup> von an Metallzentren koordiniertem N<sub>2</sub> zur Generierung von NH<sub>3</sub> genutzt, während im weltweit zur Ammoniaksynthese verwendeten heterogen katalysierten Haber-Bosch-Prozess molekularer Wasserstoff zur Reduktion von N<sub>2</sub> verwendet wird.<sup>[3]</sup> Die natürliche Reduktionsart (Protonen/Reduktionsmittel) konnte kürzlich durch bahnbrechende Arbeiten der Gruppen von Schrock<sup>[4]</sup> und Nishibayashi<sup>[5]</sup> an Trisamidoaminmolybdän- bzw. an Molybdän-Pinzettenkomplexen nachgebildet werden. Auf Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen basierende Untersuchungen der Gruppen von Tuczak<sup>[6]</sup> und Reiher<sup>[7]</sup> haben für die Schrock-Systeme ein kohärentes Bild des Reaktionsmechanismus geliefert. Die katalytische Hydrierung von Stickstoff mit Übergangsmetallkomplexen wird ebenfalls seit vielen Jahren experimentell<sup>[8]</sup> und theoretisch<sup>[9]</sup> 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 Rutheniumtetrahydrid und Ammoniak zu reduzieren.<sup>[10a]</sup> Die Gruppe von Holland beschrieb jüngst die Hydrierung von N<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> an einem Eisenkomplex.<sup>[10b]</sup> Die katalytische Bildung von Azanen und Azenen aus N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> an homogenen Übergangsmetallkatalysatoren steht jedoch trotz dieser Fortschritte nach wie vor aus.

Als zentraler Schritt für die homogenkatalytische Stickstoffhydrierung wird allgemein die Übertragung eines Metall-gebundenen Wasserstoffzentrums auf ein koordiniertes N<sub>2</sub>-Molekül angesehen. In Schema 1a ist dies exemplarisch für Ruthenium als Zentralmetall dargestellt. Die inner-sphere-Übertragung auf einen end-on gebundenen N<sub>2</sub>-Liganden ist unseren rechnerischen Untersuchungen zufolge jedoch nicht direkt möglich<sup>[11]</sup> und wurde bislang unseres Wissens auch noch nicht experimentell realisiert. Die Übertragung von



**Schema 1.** Schlüsselschritte der Wasserstoffaktivierung und -übertragung auf ein koordiniertes N<sub>2</sub>-Molekül. a) Oxidative Addition und inner-sphere-Übertragung auf end-on und side-on gebundenes N<sub>2</sub>; b) heterolytische Spaltung des H<sub>2</sub>-Moleküls in Gegenwart einer sperrigen Lewis-Base und Übertragung auf end-on koordiniertes N<sub>2</sub>.

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 N<sub>2</sub> sind jedoch thermodynamisch beträchtlich instabiler und entsprechende Rutheniumkomplexe sind nicht bekannt.<sup>[11,12]</sup> Spezielle difunktionelle Ligandensysteme wurden vorgeschlagen,<sup>[12]</sup> um die side-on-Koordination zu erzwingen und so einen Weg für die Hydridübertragung zu eröffnen. Diese gegensätzlichen Voraussetzungen für die effektive Bindung des N<sub>2</sub>-Moleküls und eine niedrige Energiebarriere für die H<sub>2</sub>-Übertragung stellen derzeit eine grundlegende Herausforderung dar.

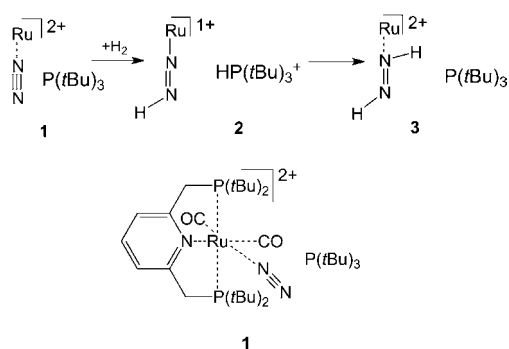
Hier stellen wir einen neuartigen Ansatz vor, um über eine relativ niedrige Energiebarriere Wasserstoff auf die stabile und ubiquitäre Form des end-on gebundenen N<sub>2</sub> zu übertragen. Wie in Schema 1b dargestellt ist, wird das H<sub>2</sub>-Molekül dabei über eine heterolytische Spaltung außerhalb 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  $[\text{Ru}(\text{PNP})(\text{CO})_2(\text{N}_2)]^{2+}$  (PNP = 2,6-bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methylpyridin)<sup>[13]</sup> mit end-on an das Metallzentrum gebundenem N<sub>2</sub>-Molekül. Als sterisch anspruchsvolle Lewis-Base wurde Tri-*tert*-butylphosphan

[\*] 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 koordinierten Stickstoff durch heterolytische Spaltung über einen Lewis-Säure-Base-vermittelten outer-sphere-Mechanismus.

( $\text{PrBu}_3$ ) gewählt. Die Berechnungen zeigten, dass  $\text{PrBu}_3$  aufgrund der sterischen Überfrachtung nicht an das Komplexfragment koordinieren und den  $\text{N}_2$ -Liganden damit nicht verdrängen kann. Der elektronenarme  $\text{N}_2$ -Komplex und das Phosphan können somit in der Kombination **1** als „frustriertes Lewis-Paar“<sup>[14]</sup> 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<sup>[15]</sup> der sterisch anspruchsvollen Systeme korrekt zu beschreiben. Alle Rechnungen wurden mit dem für solche Systeme besonders geeigneten Dichtefunktional M06-L<sup>[16]</sup> und dem def2-TZVP-Basisatz (nebst ECP für Ruthenium)<sup>[17]</sup> durchgeführt; die Resultate sind in Tabelle 1 gegenübergestellt. Die Energien der erhaltenen Gasphasenstrukturen wurden unter Verwendung des B2PLYP-Doppelhybridfunktional<sup>[18]</sup> neu berechnet und mit den Nullpunktschwingungsenergien 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 Energieeinzelpunktrechnungen unter Verwendung des IEF-PCM-Solvensmodells<sup>[19]</sup> für das moderat polare Solvens Tetrahydrofuran durchge-

**Tabelle 1:** Berechnete relative Enthalpien ( $\Delta H$ ) und freie Enthalpien ( $\Delta G$ ) der in Schema 3 gezeigten Verbindungen (alle in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[a]</sup>

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

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

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

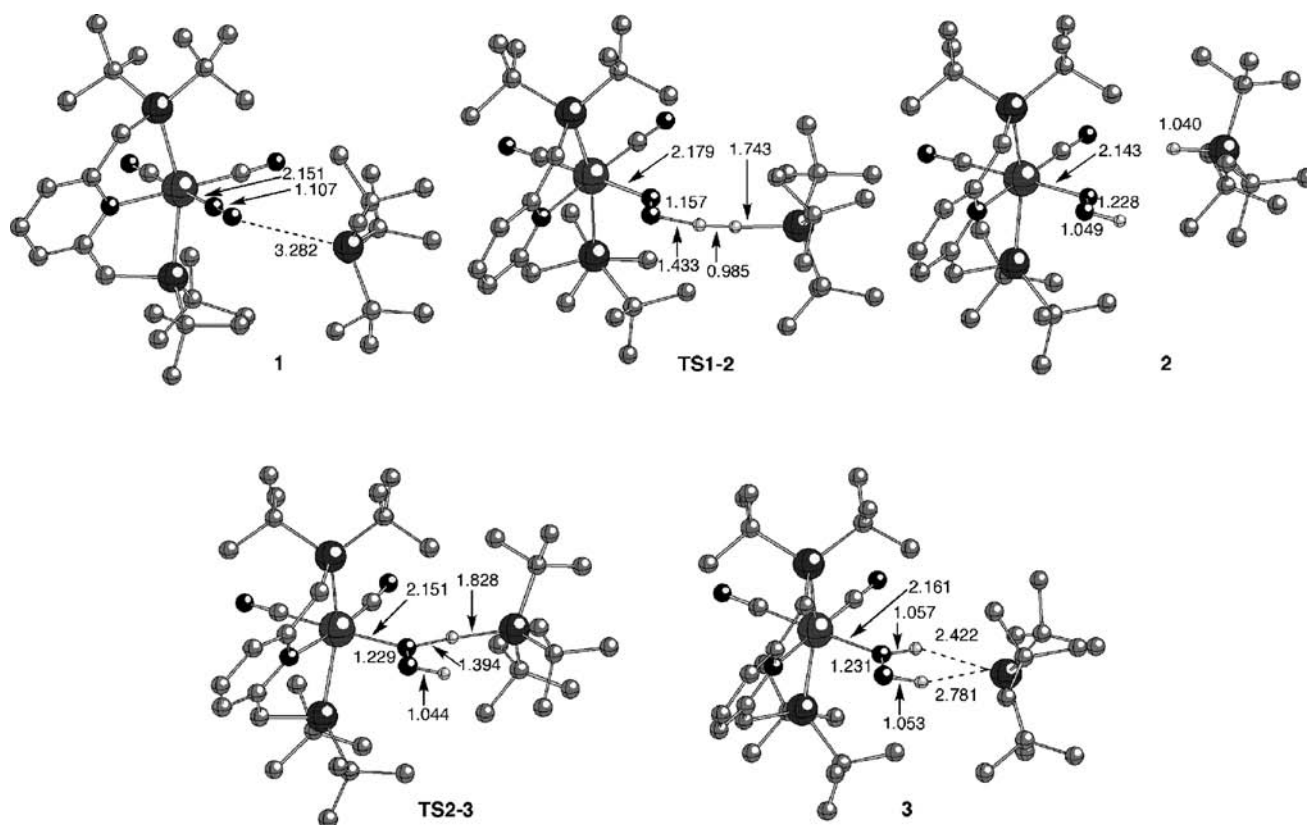
Die Geometrieoptimierungen der in Schema 2 gezeigten Reaktionssequenz ergaben stabile stationäre Punkte für die Strukturen **1–3** und die entsprechenden Übergangszustände **TS1–2** und **TS2–3** (Abbildung 1). In der Startstruktur **1** weist das Phosphan zum äußeren Stickstoffzentrum des end-on koordinierten  $\text{N}_2$ -Moleküls einen Abstand von 3.282 Å auf, was trotz der abstoßenden Kräfte zwischen den freien Elektronenpaaren des Phosphans und des  $\text{N}_2$ -Moleküls auf das Vorhandensein von attraktiven Wechselwirkungen hinweist (Summe der Van-der-Waals-Radien 3.350 Å<sup>[22]</sup>).

Der Abstand der beiden N-Atome ist mit 1.107 Å nur geringfügig größer als im freien  $\text{N}_2$ -Molekül (1.090 Å). Die strukturelle Ähnlichkeit von **1** zu frustrierten Lewis-Paaren spiegelt sich auch in der Reaktivität gegenüber Wasserstoff wider.<sup>[14,20]</sup> Das  $\text{H}_2$ -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  $\text{H}_2$ -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  $\text{kcal mol}^{-1}$  über der von **1**, mit Blick auf die Enthalpie verläuft die Bildung von **2** aber praktisch thermoneutral ( $\Delta H = 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die Gesamtladung des Metallkomplexes verringert sich von +2 auf +1, und es gibt keine erkennbaren gerichteten Wechselwirkungen zu dem gebildeten Phosponium-Ion  $\text{HP(tBu)}_3^+$ . 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.<sup>[23]</sup>

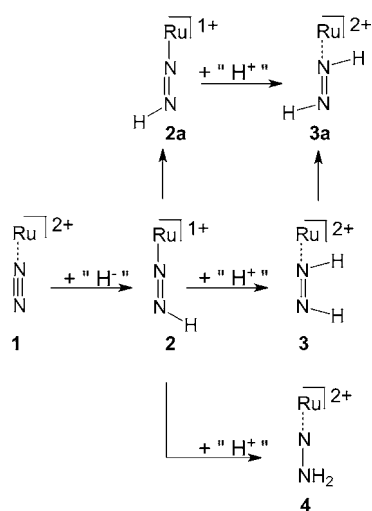
Die Ru-N=NH-Einheit von **2** wird im nächsten Reaktionsschritt am metallgebundenen Stickstoffatom über den Übergangszustand **TS2–3** protoniert (Schema 3, Abbildung 1).

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  $\text{N}_2$ -Liganden erfolgt mit bemerkenswert niedrigen Energiebarrieren. Für den Reduktionsschritt von **1** zu **2** beträgt die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger = 19.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung der Verluste an Entropie bei der Aktivierung des  $\text{H}_2$ -Moleküls resultiert eine freie Aktivierungs-

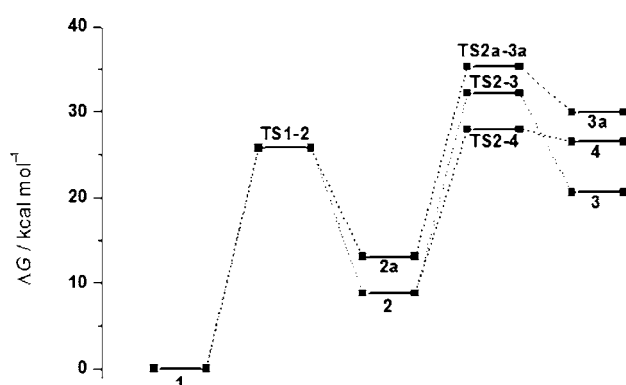


**Abbildung 1.** Berechnete Strukturen der Komplexe 1–3 und der dazugehörigen Übergangszustände mit ausgewählten Atomabständen [Å]. Wasserstoffatome mit Ausnahme der reaktiven Zentren wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.



**Schema 3.** Vollständiges Schema zur Übertragung beider H-Zentren des H<sub>2</sub>-Moleküls. Die Base ist der Übersicht halber weggelassen.

enthalpie  $\Delta G^\ddagger$  von 25.8 kcal mol<sup>-1</sup> (Abbildung 2, Tabelle 1). Die entsprechenden Werte für den Protonierungsschritt von **2** zu **3** betragen  $\Delta H^\ddagger = 20.8$  kcal mol<sup>-1</sup> und  $\Delta G^\ddagger = 23.4$  kcal mol<sup>-1</sup>. 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 H<sub>2</sub>-Moleküls im **TS1-2**, bei der die freie Enthalpie von 25.8 kcal mol<sup>-1</sup> (M06-L) auf 32.0 kcal mol<sup>-1</sup> (B2PLYP-D) steigt. Da B2PLYP-D-Rechnungen bereits mehrfach sehr genaue Energien geliefert haben,<sup>[24]</sup> ist dies ein Hinweis dafür, dass die Energie der H<sub>2</sub>-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<sup>-1</sup> **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 Synthetisierbarkeit 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 ( $\Delta G_{\text{Gas,B2PLYP-D}} = 32.0$ ,  $\Delta G_{\text{THF,M06-L}} = 28.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) 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 N<sub>2</sub> in **1** durch H<sub>2</sub> ist möglich, denn die Geometrieoptimierung der entsprechenden H<sub>2</sub>-Verbindung liefert den erwarteten nichtklassischen Hydridkomplex [Ru(PNP)(CO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> (**5**). Die Reaktion von **1** mit H<sub>2</sub> zu **5** und N<sub>2</sub> weist in der Gas- und in der Lösungsphase eine freie Enthalpie von −1.8 bzw. −4.6 kcal mol<sup>−1</sup> auf, sodass in einem experimentellen System unter Reaktionsbedingungen (erhöhte Reaktionstemperaturen und -drücke) **1** und **5** verfügbar sind. Das nichtklassische H<sub>2</sub>-Molekül in **5** wird durch die benachbarte Lewis-Base nicht gespalten.<sup>[25]</sup>

Die Aktivierung und Übertragung von H<sub>2</sub> durch heterolytische Spaltung unter Beteiligung eines Metallzentrums ist in jüngster Zeit vermehrt zur Erklärung effizienter metallorganischer Hydrierungen herangezogen worden.<sup>[26]</sup> Die vorliegende Arbeit zeigt, dass dies für die Übertragung auf metallgebundenen Stickstoff auch möglich ist, ohne dass das H<sub>2</sub>-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 · H<sub>2</sub>-Aktivierung · N<sub>2</sub>-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. Ritleng, 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. Precht, 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)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 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. Tárányi, 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. Tárányi, 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. Nyhlén, 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. Hünnerbein, 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(diisopropylphosphanylmethyl)pyridin; PONOP = 2,6-Bis(diisopropylphosphanyloxy)pyridin). Hinsichtlich der untersuchten Übertragung von Wasserstoff auf das Komplex-gebundene  $\text{N}_2$ -Molekül wurden sehr ähnliche Aktivierungsbarrieren erhalten, und auch die Lagen der lokalen Minima ähneln sich stark. Mit Blick auf die Verdrängung von  $\text{N}_2$  aus dem Komplex **1** durch  $\text{H}_2$  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**) lokalisieren lässt, wird bei den *ipr*-haltigen Katalysatoren das  $\text{H}_2$ -Molekül direkt von der Lewis-Base  $\text{PtBu}_3$  gespalten, wobei das Ionenpaar  $[\text{Ru}(\text{PNPipr})(\text{CO})_2(\text{H})]^+[\text{HP}(\text{tBu})_3]^-$  (**6-*ipr***) entsteht. Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  der Reaktion von **1-*ipr*** mit  $\text{H}_2$  zu **6-*ipr*** und  $\text{N}_2$  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  $\text{H}_2$ -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. Okhuma, *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.