

Photolytische N₂-Spaltung: ein Weg zur nachhaltigen NH₃-Produktion?**

Christophe Rebreyend und Bas de Bruin*

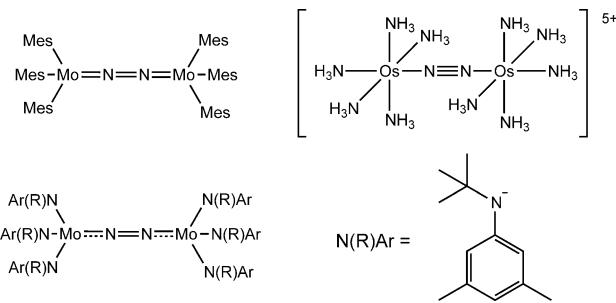
Molybdän · Photochemie · Radikale ·
Reaktionsmechanismen · Stickstofffixierung

Professor Bradford B. Wayland
gewidmet

Die Spaltung und Funktionalisierung von N₂ bei Umgebungsbedingungen ist nach wie vor ein wichtiges, aber auch sehr anspruchsvolles Forschungsziel in der Chemie. Das unpolare N₂-Molekül bildet nur schwer weitere Bindungen aus, und die Spaltung der starken N≡N-Bindung ist ebenfalls schwierig. Die Energiedifferenz von 10.82 eV zwischen dem HOMO und LUMO macht auch die Reduktion von N₂ sehr anspruchsvoll.^[1] Nicht zuletzt verläuft die Umwandlung von N₂ in Ammoniak über einen kinetisch komplexen protonen-gekoppelten Sechs-Elektronen-Reduktionsprozess. Im Haber-Bosch-Verfahren wird das Distickstoffmolekül an Eisenatomen auf der Katalysatoroberfläche gespalten und anschließend mit Diwasserstoff weiter zu Ammoniak umgesetzt. Die hierzu erforderlichen hohen Drücke und Temperaturen haben jedoch einen hohen Energieverbrauch zur Folge, sodass man seit vielen Jahren über Systeme nachdenkt, die milder Reaktionsbedingungen zulassen. Einige biologisch inspirierte Beispiele von homogenen Katalysatoren, die Distickstoff elektrochemisch in Ammoniak überführen, wurden beschrieben. Diese bewirken eine stufenweise Protonierung und Reduktion und ahmen dabei die Stickstofffixierung durch das Enzym Nitrogenase nach.^[2] Allerdings können diese Systeme bei weitem nicht mit dem heterogenen Haber-Bosch-Verfahren konkurrieren. Ein interessanter Ansatz scheint daher ein alternativer Reaktionsweg zu sein, in dem die N≡N-Bindung vor der Funktionalisierung zunächst thermisch^[3] oder photochemisch gespalten wird.

Die photochemische N≡N-Bindungsspaltung fand bis jetzt nur wenig Beachtung. Bislang bekannte Beispiele photolytischer N₂-Spaltungen betreffen Molybdän-^[4] und Osmium-Komplexe^[5] (Schema 1). Die Arbeitsgruppen von Yoshizawa und Nishibayashi beschrieben nun vor kurzem eine photolytische N₂-Spaltung, die zu einem reaktiven Nitrido-Komplex führt, der anschließend in Ammoniak umgewandelt werden kann (0.37 Äquiv.).^[6] Diese Umsetzung ist das erste Beispiel für die Bildung von Ammoniak aus einem Nitrid, das durch lichtinduzierte Spaltung von Distickstoff erzeugt wird.

Die Autoren verwendeten den zweikernigen Pentamethylcyclopentadienyl-Molybdän-Distickstoffkomplex



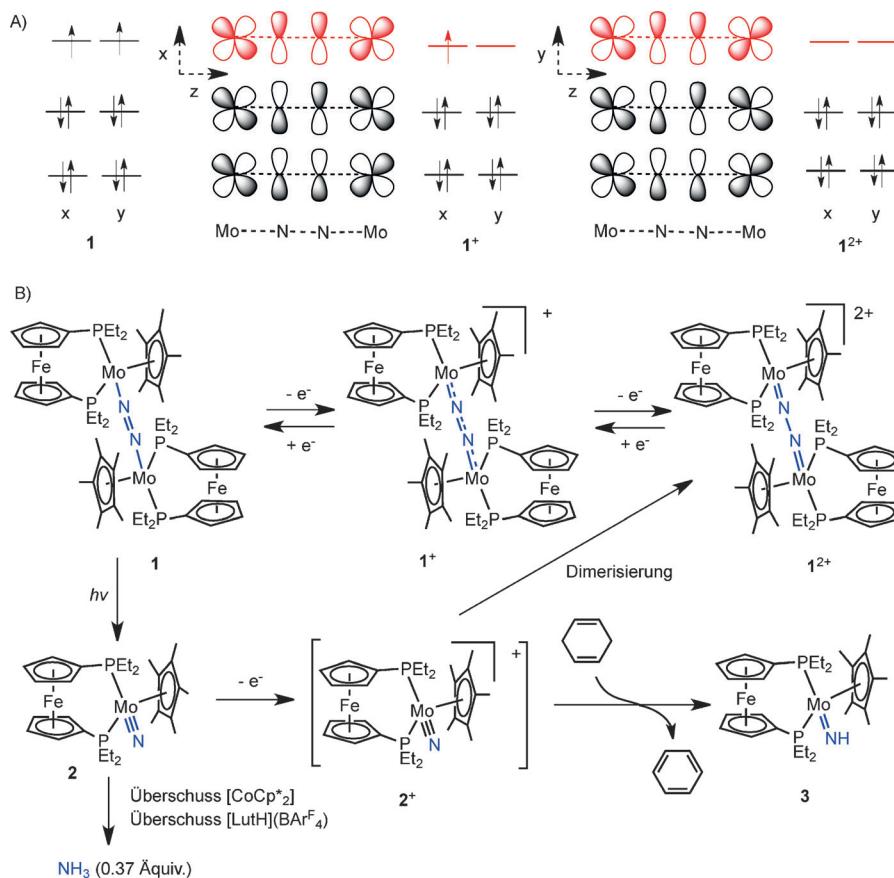
Schema 1. Bisher bekannte Beispiele für Systeme, die N₂ photolytisch spalten können.

1 (Schema 2), der einen Ferrocenyldiphosphinliganden trägt und einen verbrückenden Distickstoffliganden enthält. Der Komplex **1** kann in drei verschiedenen Redoxzuständen vorliegen: **1**, **1**⁺ und **1**²⁺. Entgegen der Intuition ist der verbrückende Distickstoffligand im dikationischen **1**²⁺ am stärksten voraktiviert. Eine vereinfachte Hückel-Darstellung des Mo-N-N-Mo- π -Systems von **1** (10 Elektronen) macht dieses ungewöhnliche Verhalten verständlich (Schema 2A). Während die zwei SOMOs von **1** jeweils N-N-bindenden und Mo-N-antibindenden Charakter besitzen, haben die zwei tiefer liegenden (doppelt besetzten) Orbitale Mo-N-bindenden und N-N-antibindenden Charakter. Infolgedessen erhöht eine schrittweise Oxidation von **1** zu **1**⁺ und **1**²⁺ die Mo-N-Bindungsordnung, schwächt aber die N-N-Bindung. DFT-Rechnungen sind im Einklang mit diesem Modell.

Überraschenderweise führte die Photolyse von **1**, das die am wenigsten aktivierte N-N-Bindung besitzt, mit sichtbarem Licht ($\lambda > 400$ nm) zur selektiven Bildung des Nitridokomplexes **2** (Schema 2B), während die Bestrahlung der aktivierte Spezies **1**⁺ und **1**²⁺ eine nichtselektive Photolyse zur Folge hatte und somit ein komplexes Verbindungsgemisch erzeugte. Gestützt auf TD-DFT-Rechnungen vermuten die Autoren, dass ein elektronischer Übergang bei $\lambda = 495$ nm, welcher mit einem Verlust an Elektronendichte zwischen den beiden Stickstoffatomen einhergeht, die beobachtete N-N-Spaltung erleichtert. Angesichts der thermischen Stabilität von **1**⁺ und **1**²⁺ erscheint dies jedoch nur ein Teil der Erklärung zu sein.

Die Autoren berichten nicht nur über die photochemische Spaltung von N₂, sondern zeigen auch, dass der entstehende

[*] C. Rebreyend, Prof. Dr. B. de Bruin
Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences (HIMS)
University of Amsterdam (The Netherlands)
E-Mail: b.debruin@uva.nl
[**] NWO-CW (VICI-Stipendium 016.122.613).

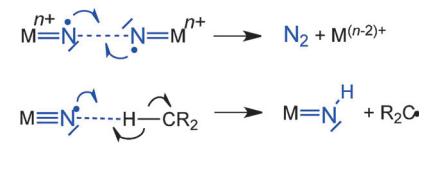


Schema 2. A) Vereinfachte Hückel-Darstellung des Mo-N-N-Mo- π -Systems in **1**, **1⁺** und **1²⁺**. B) Photochemische N-N-Spaltung in **1** zur Erzeugung des Nitridokomplexes **2**. Die Reduktion von **2** unter sauren Bedingungen führt zur Bildung von NH₃. Die Oxidation von **2** zu **2⁺** löst eine Wasserstoffabstraktion und N-N-Kupplung aus.

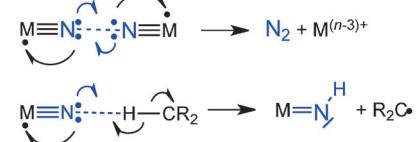
Nitridokomplex **2** weiterhin eine reaktive Verbindung ist. Die Oxidation von **2** zu **2⁺** führt zu einer N-N-Kupplung und erzeugt **1²⁺**. Daher kann dieses Molybdänsystem N₂ sowohl aufspalten als auch bilden – eine Eigenschaft, die bisher nur einmal bei einem homogenen System beschrieben wurde.^[7] Weiterhin hat die Oxidation von **2** in Gegenwart von 1,4-Cyclohexadien als Wasserstoffatomquelle die Bildung eines Gemischs der Imidokomplexe **3** und **1²⁺** zur Folge (Schema 2B). Recht überraschend und mechanistisch schwer verständlich liefert die Protonierung von **2** mit [LutH](BaF₄) die gleiche Mischung des Imidokomplexes **3** und des zweikernigen N₂-verbrückten Komplexes **1²⁺**.

Um den Mechanismus der N-N-Kupplung aufzuklären, berechneten Yoshizawa, Nishibayashi und Mitarbeiter das SOMO des postulierten Intermediats **2**⁺, welches die ein-elektronenoxidierte Form des Nitridokomplexes **2** ist. Überraschenderweise besitzt diese Zwischenstufe einen vernach-lässigbaren Nitridylradikal(N^{2-})-Charakter, da mehr als 90 % der Spindichte des **2**⁺ am Molybdänatom lokalisiert ist. Diese Besonderheit steht im Gegensatz zu den unlängst veröffent-lichten Nitridylradikalkomplexen des Titans, Rhodiums und Iridiums (Schema 3), die eine signifikante Spindichte am Stickstoffatom aufweisen.^[9,10] Die Rhodium- und Iridium-nitridylradikalkomplexe unterliegen einer schnellen radika-lischen N-N-Kupplung, reagieren aber nicht mit 1,4-Cyclo-

frühere Beobachtungen: [8, 10]



Yoshizawa, Nishibayashi und Mitarbeiter:



Schema 3. Radikalische N-N-Kupplung und HAT-Reaktivität von Nitrido- und Nitridylradikalkomplexen.

hexadien.^[9] Der Titankomplex verfügt über eine Reaktivität zur Wasserstoffatomübertragung (hydrogen atom transfer, HAT) und erzeugt dementsprechend einen $\text{Ti}=\text{NH}$ -Imido-komplex.^[10] Der Komplex 2^+ geht trotz seines nur geringfügigen Nitridylradikalcharakters beide Reaktionsweisen ein (Schema 3). Diese Reaktivität scheint das Postulat von Mayer zu bestätigen, demzufolge eine Wasserstoffatomübertragung hauptsächlich durch die relativen E-H-Bindungsstärken be-

stimmt ist, nicht jedoch durch die diskrete Spindichten am wasserstoffakzeptierenden Element.^[11] Dagegen geht **2** keine N-N-Kupplung ein, wohl aber nach Oxidation zu **2⁺**. Diese Reaktivität deutet an, dass die N-N-Kupplung über einen radikalischen Prozess abläuft, der zumindest eine gewisse Radikalldichte in der Nähe der kuppelnden Stickstoffatome erfordert (Schema 3).

Setzt man **2** einem Überschuss an $[\text{LutH}](\text{BAr}_4^{\text{F}})$ und $[\text{CoCp}^*]_2$ aus, führt dies interessanterweise zur Bildung von Ammoniak, wenn auch in geringer Ausbeute (0.37 Äquiv., Schema 2B). Es wurde berichtet, dass Ammoniak auch aus anderen Metallnitriden erzeugt werden kann, die sich aber nicht von N_2 ableiten.^[12] Derartige Beispiele sind lediglich für einen Niob-^[13a] und einen Eisenkomplex^[13b] dokumentiert.

Insgesamt leistet dieses System einen Beitrag zu den fortdauernden Bemühungen, eine Stickstofffixierung unter milden und umweltschonenden Bedingungen zu erreichen. Die photochemische Zufuhr von Energie zur Spaltung der $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung vermeidet den Einsatz starker Reduktionsmittel und ist als wichtiger Fortschritt anzusehen. Zukünftige Anstrengungen sollten sich auf eine Verbesserung der Ammoniakausbeuten, die Regenerierung des Distickstoffkomplexes und die Verwendung kostengünstigerer Reagentien zur Umwandlung des Nitrids in Ammoniak oder andere synthetisch nützliche Amine konzentrieren. Besonders der Einsatz von H_2 zur Überführung des Nitrids in Ammoniak würde den Gesamtprozess attraktiv^[12b] und vielleicht sogar wirtschaftlich tragfähig machen.

Eingegangen am 3. Oktober 2014

Online veröffentlicht am 7. November 2014

[1] H.-P. Jia, E. A. Quadrelli, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 547.

[2] a) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76; b) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120; c) J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peres, *Nature* **2013**, *501*, 84.

[3] Beispiele: a) C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861; b) F. Akagi, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8778; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8934; c) I. Klopsch, M. Finger, C. Würtele, B. Milde, D. B. Werz, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6881.

- [4] a) E. Solari, C. Da Silva, B. Iacono, J. Hesschenbrouck, C. Rizolli, R. Scopelliti, C. Floriani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3907; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4025; b) A. S. Huss, H. J. Curly, C. C. Cummins, D. A. Blank, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 1429.
- [5] H. Kunkely, A. Vogler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1591; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1636.
- [6] T. Miyazaki, H. Tanaka, Y. Tanabe, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11488–11492; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11672–11676.
- [7] K. C. MacLeod, D. J. Vinyard, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10226.
- [8] N-N-Kupplung von Rh- und Ir-Nitridylradikalen: a) M. G. Scheibel, B. Askevold, F. W. Heinemann, E. J. Reijerse, B. de Bruin, S. Schneider, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 552; b) M. G. Scheibel, Y. Wu, A. C. Stückl, L. Krause, E. Carl, D. Stalke, B. de Bruin, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17719; c) Y. Gloaguen, C. Rebreyend, M. Lutz, P. Kumar, M. Huber, J. I. van der Vlugt, S. Schneider, B. de Bruin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6814; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6690.
- [9] N-N-Kupplung von Fe- und Ru-Nitridokomplexen: a) O. Krahe, E. Bill, F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8727; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8872; b) T. A. Betley, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6252; c) W.-L. Man, T.-M. Tang, T.-W. Wong, T.-C. Lau, S.-M. Peng, W.-T. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 478.
- [10] a) B. L. Tran, M. P. Washington, D. A. Henckel, X. Gao, H. Park, M. Pink, D. J. Mindiola, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1529; b) R. Thompson, C. Chen, M. Pink, G. Wu, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8197.
- [11] J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36.
- [12] Beispiele: a) J. J. Scepaniak, J. A. Young, R. P. Bontchev, J. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3158; *Angew. Chem. 2009*, *121*, 3204; b) B. Askevold, J. T. Nieto, S. Tussupbayev, M. Diefenback, E. Herdtweck, M. C. Holthausen, S. Schneider, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 532.
- [13] a) F. Akagi, S. Suzuki, Y. Ishida, T. Hatanaka, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3930; b) M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780.