

Methanaktivierung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201607960
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201607960Thermische Dehydrierung von Methan durch $[\text{ReN}]^+$

Shaodong Zhou, Jilai Li, Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

Professor Michael Gross zum 75. Geburtstag gewidmet

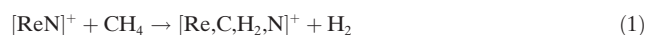
Abstract: Die thermische Reaktion des zweiatomigen Rheniumnitridkations $[\text{ReN}]^+$ mit Methan wurde mit FT-ICR-Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen untersucht. Unter besonderer Berücksichtigung mechanistischer Aspekte der Reaktion konnten Szenarien für die kompetitive Erzeugung eines an das Metallzentrum gebundenen Methylen- bzw. Cyanwasserstoffliganden entworfen werden. Die Rolle des Stickstoffatoms des reaktiven $[\text{ReN}]^+/\text{CH}_4$ -Paares wurde aufgeklärt und die Ursache der ziemlich unterschiedlichen Reaktivitäten von $[\text{ReN}]^+$ und $[\text{MnN}]^+$ ermittelt.

Im Gegensatz zu den zahlreichen Studien zur Methanaktivierung unter C-N-Kupplung in kondensierter Phase, die z. B. in den großtechnischen DEGUSSA- (BMA)^[1] und Andrusow-Prozessen^[2] verwirklicht ist, gibt es nur wenige Gasphasenuntersuchungen, die sich auf rein molekularer Ebene mit diesem aktuellen Thema beschäftigen.^[3] Die in der Literatur beschriebenen C-N-Kupplungen mit Methan in der Gasphase können eingeteilt werden in 1) die konsekutive Aktivierung von Methan und Ammoniak durch atomare Übergangsmetallkationen M^+ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{W}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$)^[4] oder durch zweiatomige Platin-Münzmetall-Ionen $[\text{PtM}]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)^[5] und 2) die thermische Aktivierung von Methan durch $[\text{TaN}]^+$ unter Bildung von $[\text{Ta}(\text{NCH}_2)]^+$.^[6] Als Schlüsselschritt bei der ersten Variante wurde die Bildung von Metallcarbenen identifiziert.^[4b,5] Erstaunlicherweise führt die Reaktion von homonuclearen Platincluster-Carbenen $[\text{Pt}_n(\text{CH}_2)]^+$ ($n = 2-5$) mit NH_3 unter Dehydrierung des Methylenliganden ausschließlich zur Koordination von NH_3 an das mehrkernige Metallzentrum.^[7] Auch Untersuchungen anderer Systeme^[3,8] haben wichtige Erkenntnisse über C-N-Kupplungen in der Gasphase geliefert. So führt die Reaktion von Ammoniak mit $[\text{Ni}(\text{CH})]^+$,^[9] $[\text{Pt}_n(\text{CH})]^+$ ($n = 1, 2$)^[10] und $[\text{M}(\text{CH}_3)]^+$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$)^[11] zur Bildung von C-N-gekoppelten Liganden wie CH_2NH_2 oder den Produkt-Ionen $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})^+$ bzw. $(\text{CH}_3\text{NH}_2)^+$. Darüber hinaus reagiert $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ mit C_2H_4 zu den Produktpaaren $\text{Ni}/[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$ und $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})]^+/\text{H}_2$.^[12] Die Bildung von Blausäure wurde in keinem der erwähnten Systeme beobachtet, da die Dehydrierung von CH_2NH nahezu thermoneutral ist und dabei relativ hohe Barrieren über-

wunden werden müssen.^[4b] Bisher wurde die Erzeugung von RCN ($\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) eigentlich nur bei einer Alkin-Nitril-Metathese beobachtet; hierbei liefert das hochvalente Nitrido-eisen-Dikation $[\text{LFeN}]^{2+}$ in der Gasphase mit Alkinen das Produkt-Ion $[\text{LFeCR}]^{2+}$ und RCN .^[13]

Im Folgenden berichten wir über eine Methanaktivierung unter thermischen Bedingungen durch das kationische Rheniumnitrid $[\text{ReN}]^+$. Interessanterweise konkurrieren hier zwei Reaktionswege, und zwar die Bildung des Nitrid-Methylen-Komplexes $[\text{NRe}(\text{CH}_2)]^+/\text{H}_2$ und die des Hydrido-HCN-Komplexes $[\text{HRe}(\text{NCH})]^+/\text{H}_2$. Diese Reaktivität von $[\text{ReN}]^+$ steht im Gegensatz zu der des leichteren Mangannitrids $[\text{MnN}]^+$, das unter den gleichen Bedingungen gegenüber Methan inert ist. Die Mechanismen dieser Reaktionen wurden durch quantenchemische Rechnungen aufgeklärt, und die Ursachen der ziemlich unterschiedlichen Reaktivitäten der $[\text{MN}]^+/\text{CH}_4$ -Paare ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) werden diskutiert.

Massenselektierte und thermalisierte $[\text{ReN}]^+$ -Ionen reagieren mit CH_4 ausschließlich zum Produktpaar $[\text{Re}, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}]^+/\text{H}_2$ [Abbildung 1a und Gl. (1)] (für technische



Details siehe die Hintergrundinformationen). Die Reaktionseffizienz (ϕ) beträgt bezogen auf die Stoßrate 21 %;^[14] dies entspricht einer molekularen Geschwindigkeitskonstanten k von $(1.35 \pm 0.4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. In der Reaktion von $[\text{ReN}]^+$ mit CD_4 erniedrigt sich die Geschwindigkeitskonstante zu $(0.68 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; der intermolekulare kinetische

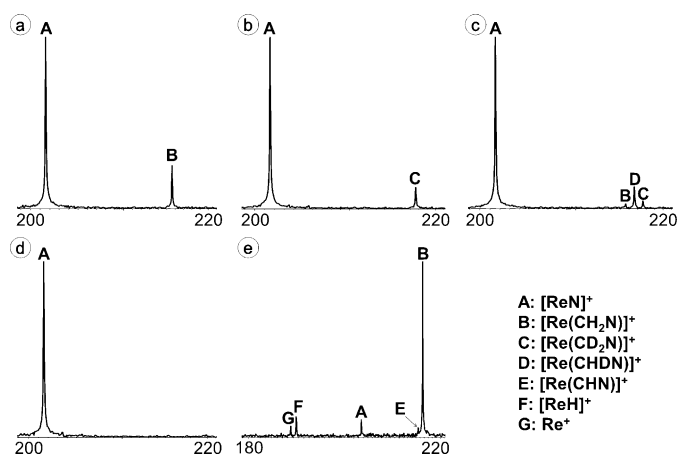


Abbildung 1. Massenspektren der thermischen Reaktionen von massenselektierten $[\text{ReN}]^+$ -Ionen mit a) CH_4 , b) CD_4 , c) CH_2D_2 , d) Ar bei einer Reaktionszeit von 3 s ($p = 4 \times 10^{-9}$ mbar); e) CA-Massenspektrum von $[\text{Re}, \text{C}_2\text{H}_5\text{N}]^+$ mit Ar bei einer Kollisionsenergie E_{coll} von 10.6 eV.

* Dr. S. Zhou, Prof. Dr. J. Li, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: helmut.schwarz@tu-berlin.de

Prof. Dr. J. Li
Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University (VR China)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201607960> zu finden.

Isotopeneffekt (KIE) beträgt somit 2.0. Ferner werden in der Reaktion von $[\text{ReN}]^+$ mit CH_3D_2 die neutralen Produkte H_2 , HD und D_2 im Verhältnis 2:5:1 gebildet, d.h., das Produktverhältnis wird durch einen intramolekularen KIE von 1.5 beeinflusst. Ein Stoßexperiment (collisional activation, CA) mit massenselektierten $[\text{Re,C,H}_2,\text{N}]^+$ -Ionen ergibt bis zu einer Kollisionsenergie E_{coll} von 10.6 eV die Bildung der Ionen $[\text{Re,C,H,N}]^+$, $[\text{ReN}]^+$, $[\text{ReH}]^+$ und Re^+ . Während das Fragment-Ion $[\text{ReH}]^+$ auf den Komplex $[\text{HRe(NCH)}]^+$ hinweist, deutet die Bildung von $[\text{ReN}]^+$ auf die alternative Struktur $[\text{NRe(CH}_2)]^+$ hin. Beim atomaren Re^+ handelt es sich vermutlich um ein Sekundärfragment-Ion.

Darüber hinaus wurden die Reaktionsmechanismen mithilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht. Die Potentialflächen (potential energy surfaces, PESs) der energetisch günstigsten Reaktionswege sowie ausgewählte Strukturmerkmale der relevanten Spezies sind in den Abbildungen 2 (Bildung von $[\text{NRe(CH}_2)]^+$) und 3 (Erzeugung von $[\text{HRe(NCH)}]^+$) wiedergegeben.

Drei Spinzustände von $[\text{ReN}]^+$ sind in den Rechnungen zu berücksichtigen. So entspricht der Quartettzustand von $[\text{ReN}]^+$ zwar dem Grundzustand, jedoch spielt der angeregte Dublettzustand bei der Erzeugung von $[\text{NRe(CH}_2)]^+$ (Abbildung 2) und $[\text{HRe(NCH)}]^+$ (Abbildung 3) ebenfalls eine Rolle. Im Gegensatz dazu ist der Sextettzustand $^6[\text{ReN}]^+$ energetisch zu hoch, um an der Dehydrierung von CH_4 beteiligt zu sein. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, ist die exotherme Bildung von $^2[\text{NRe(CH}_2)]^+$ (**P1**) durch eine Zweizustandsreaktivität (two-state reactivity, TSR)^[15] der Dublett- und Quartett-Spinzustände möglich. Die Erzeugung von $^2[\text{NRe(CH}_2)]^+$ im Grundzustand ausgehend vom Begegnungskomplex **41** durch die Insertion des Rheniumatoms in die $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung ist spinverboten. Stattdessen wechselt **41** über den Kreuzungspunkt minimaler Energie (minimum energy crossing point, MECP)^[16] **MECP1** auf die Dublett-potentialfläche; **MECP1** liegt 22 kJ mol⁻¹ über **21** und deutlich unter **4TS1/2**. Anschließend wird das Intermediat **22** über **2TS1/2** gebildet; alle zur Dehydrierung von Methan zugehörigen Quartett-Übergangszustände dagegen liegen weit über dem Eintrittskanal des Grundzustands (**4R**) und sind damit unter thermischen Bedingungen nicht erreichbar. Die anschließenden Schritte auf der Dublett-potentialfläche sind die Übertragung eines Wasserstoffatoms von der Methylgruppe auf Re und die Eliminierung von molekularem Wasserstoff, entsprechend **22** → **23** → **24** → **P1**. In Anbetracht der ziemlich hohen Reaktionseffizienz ist die Bildung von $^2[\text{NRe(CH}_2)]^+$

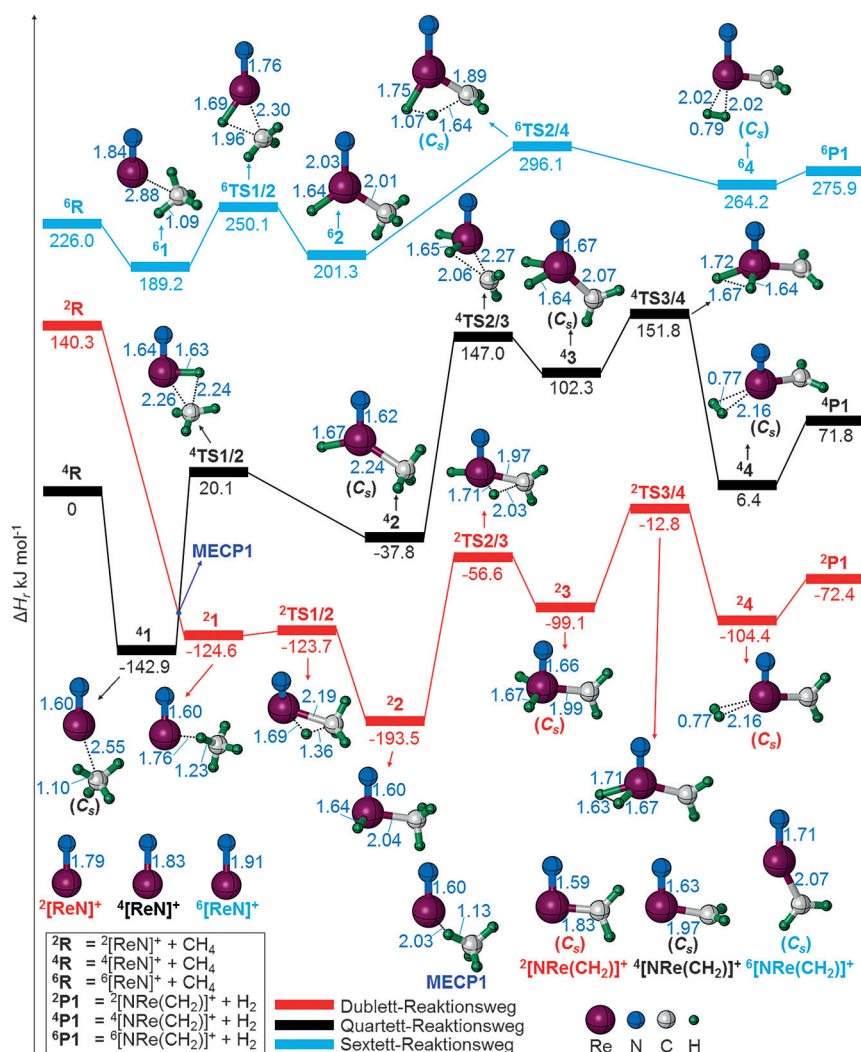


Abbildung 2. PESs und ausgewählte Strukturmerkmale für die Bildung von $[\text{NRe(CH}_2)]^+$ aus dem Reaktionspaar $[\text{ReN}]^+/\text{CH}_4$, berechnet auf dem CCSD(T)/BSII//B2GP-PLYP/BSI-Niveau. Die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierten relativen Energien sind in kJ mol⁻¹ und die Bindungslängen in Å angegeben; zur besseren Übersicht wurde auf Ladungen verzichtet.

demnach einem effizienten TSR-Szenario zu verdanken. Wie erwähnt, ist der Sextettzustand nicht an der Erzeugung von **P1** beteiligt, da alle dazugehörigen Spezies energetisch weit oberhalb von **4R** liegen.

Alternativ wurde die Insertion der $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Einheit in eine $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung als erster Schritt für die Erzeugung von $[(\text{H}_3\text{C})\text{Re(NH)}]^+$ in Betracht gezogen. Dieser Reaktionsschritt kann als protonengekoppelter Elektronentransfer beschrieben werden (proton-coupled electron transfer, PCET);^[17] allerdings kann dieser Mechanismus nicht mit der in Abbildung 2 dargestellten Reaktion konkurrieren (für weitere Details siehe die Hintergrundinformationen). Diese Befunde stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen beim $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$ -System,^[6] bei dem ein PCET-Weg die erste $\text{H}_3\text{C-H}$ -Aktivierung dominiert. Diese mechanistischen Unterschiede können auf die unterschiedlichen Lewis-Säure-Eigenschaften beider Nitrile zurückgeführt werden. So ist die NBO-Ladung am Stickstoffatom bei $[\text{TaN}]^+$ (−0.56) höher als bei $[\text{ReN}]^+$ (−0.22), weshalb das Tantalnitrid leichter ein

Proton von Methan abspaltet. Darüber hinaus hat Tantal mehr unbesetzte Orbitale in der Valenzschale als Rhenium; außerdem ist in den jeweiligen Nitriden die Ladung des Metallzentrums bei Ta höher als bei Re. Diese Eigenschaften haben ein elektronenärmeres Metallzentrum in $[\text{TaN}]^+$ zur Folge, wodurch die Übertragung einer Methanidgruppe von Methan im Zuge der heterolytischen Spaltung der $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung begünstigt wird.

Wie die Erzeugung von $^2\mathbf{P1}$ ist auch die Bildung des Isomers $[\text{HRe}(\text{NCH})]^+$ ($\mathbf{P2}$) aus dem Reaktionspaar $[\text{ReN}]^+/\text{CH}_4$ unter thermischen Bedingungen im Quartettgrundzustand der Reaktanten nicht möglich (Abbildung 3). Da $\mathbf{P2}$ sogar einen Sextettgrundzustand aufweist, erfordert die Bildung von $\mathbf{P2}$ mehrere Spinwechsel, z. B. über $\mathbf{MECP2}$ und $\mathbf{MECP3}$. Während die ersten Schritte für beide Reaktionswege gleich sind ($^4\mathbf{R} \rightarrow ^4\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{MECP1} \rightarrow ^2\mathbf{1} \rightarrow ^2\mathbf{2} \rightarrow ^2\mathbf{3}$), führt die Verkleinerung des N-Re-C-Winkels von $^2[\text{Re}(\text{NH}_2\text{CH}_2)]^+$ ($\mathbf{23}$) zur C-N-Kupplung und damit zur Bildung von $\mathbf{25}$ (siehe Abbildung 3). Ausgehend von Intermediat $\mathbf{25}$ trennen sich die Reaktionspfade. Während die Eliminierung von molekularem Wasserstoff aus dem Trihydridokomplex $\mathbf{28}$, der durch Abstraktion eines weiteren Wasserstoffatoms von der CH_2 -Einheit durch das Rheniumatom entsteht, unter Bildung von $^2[\text{HRe}(\eta^2\text{-NCH})]^+$ ($\mathbf{2P2i}$) endotherm und daher thermisch nicht erreichbar ist, ermöglicht ein erneuter Wechsel von der

Dublett- zur Quartettpotentialfläche über **MECP2** die Bildung von **46**. Aus diesem Intermediat wird durch Übertragung eines weiteren Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff- auf das Rheniumatom der genuine Diwasserstoffkomplex **47** gebildet ($d_{\text{H-H}}$: 0.92 Å in **47**, 0.75 Å in **67**); die Freisetzung von molekularem Wasserstoff liefert schließlich **P2**. Auch wenn **47** energetisch viel niedriger liegt als **67**, so ist die Bildung von **4P2** viel ungünstiger als die von **6P2**; deshalb verläuft der Weg **47**→**6P2** über einen dritten MECP (**MECP3**).

Betrachtet man die Gesamtreaktion von **R** zu **P1** oder **P2**, so verläuft der energetisch günstigste Reaktionsweg über ${}^4\mathbf{R} \rightarrow {}^4\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{MECP1} \rightarrow {}^2\mathbf{1} \rightarrow {}^2\mathbf{2} \rightarrow {}^2\mathbf{3} \rightarrow {}^2\mathbf{4} \rightarrow {}^2\mathbf{P1}$ bzw. ${}^4\mathbf{R} \rightarrow {}^4\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{MECP1} \rightarrow {}^2\mathbf{1} \rightarrow {}^2\mathbf{2} \rightarrow {}^2\mathbf{3} \rightarrow {}^2\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{MECP2} \rightarrow {}^4\mathbf{6} \rightarrow {}^4\mathbf{7} \rightarrow \mathbf{MECP3} \rightarrow {}^6\mathbf{7} \rightarrow {}^6\mathbf{P2}$. In Einklang mit dem für die $[\text{ReN}]^+/\text{CH}_4/\text{CD}_4$ -Reaktionspaare experimentell bestimmten KIE von 2,0, entspricht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in beiden Fällen einer Wasserstoffatomübertragung (${}^2\mathbf{TS3/4}$ bzw. ${}^4\mathbf{TS6/7}$). Auch wenn das Produktverhältnis der Isomere **P1** und **P2** für das Reaktionspaar $[\text{ReN}]^+/\text{CH}_4$ nicht bestimmt werden kann, so liefern die CA-Experimente doch Belege für die Erzeugung beider Produkt-Ionen: Die Intensität von $[\text{ReH}]^+$ ist über einen breiten Bereich der Kollisionsenergie stets größer als die von $[\text{ReN}]^+$; dies weist darauf hin, dass in der $[\text{Re}, \text{C}, \text{H}_2, \text{N}]^+$ -Mischung mehr $[\text{HRe}(\text{NCH})]^+$ als $[\text{NRe}(\text{CH}_2)]^+$ vorhanden ist. Dieser Befund stimmt mit den Re-

chenergebnissen überein, nach denen die Bildung von **P2** gegenüber der von **P1** begünstigt ist.

Es wurden auch noch andere Reaktionswege berücksichtigt, doch erwiesen sich die immer als weniger günstig als die in Abbildung 2 und Abbildung 3 gezeigten (für weitere Details siehe die Hintergrundinformationen). So ist die Bildung der Ionen $[\text{Re}(\text{NCH}_2)]^+$ und $[\text{Re}(\text{CHNH})]^+$ endotherm (3 bzw. 15 kJ mol^{-1}) und kann daher mit der Bildung von **P1** und **P2** nicht konkurrieren. Daher dürfte die Bildung von Re^+ im CA-Experiment auf weitere Fragmentierungen von $[\text{ReN}]^+$, $[\text{ReH}]^+$ oder $[\text{Re}(\text{NCH})]^+$ zurückzuführen sein. Die Energie, die zur Freisetzung von HCN nötig ist, beträgt ca. 184 kJ mol^{-1} .

Um die Grenzen und das Potenzial der Reaktion von $[\text{ReN}]^+$ mit CH_4 zu ergründen, haben wir auch $[\text{MnN}]^+$ erzeugt; dieses Nitrid ist jedoch unter den gleichen Bedingungen gegenüber Methan inert. Weder das Insertionsintermediat $[\text{NMn}(\text{H})(\text{CH}_3)]^+$ noch die dazugehörigen Übergangszustände auf der Dublett-, Quartett- oder Sextettpotentialfläche konnten lokalisiert werden; außerdem ist die Insertion der $\text{Mn}\equiv\text{N}$ -Einheit in die $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung durch protonengekoppelten Elektronentransfer (PCET) unter thermischen Bedingungen nicht möglich (für Details siehe

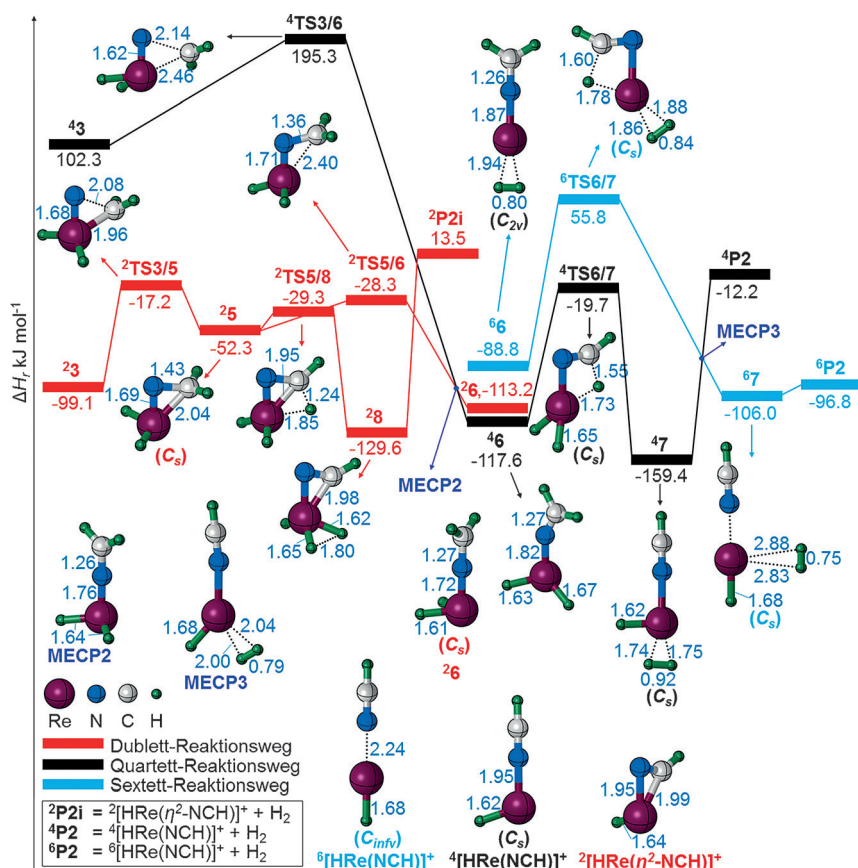


Abbildung 3. Energetisch günstigste PESs sowie ausgewählte Strukturmerkmale für die Bildung von $[\text{HRe}(\text{NCH})]^+$ aus **3**, berechnet auf dem CCSD(T)/BSII//B2GP-PLYP/BSI-Niveau. Die um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigierten relativen Energien sind in kJ mol^{-1} und die Bindungslängen in Å angegeben; zur besseren Übersicht wurde auf Ladungen verzichtet.

die Hintergrundinformationen). Neben der relativ geringen Ladung am Stickstoffatom in $[\text{MnN}]^+$ (-0.30) ist die schwächere Metall-Kohlenstoff-Bindung ein weiterer Grund dafür, dass die Reaktion für das $[\text{MnN}]^+/\text{CH}_4$ -System nicht über einen PCET-Prozess verläuft. Eine ähnliche Situation wurde bereits für die Paare $[\text{MN}]^+/\text{CH}_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) beschrieben.^[6]

Da im ersten Schritt der Mehrstufenreaktion nur das Rheniumatom an der C-H-Aktivierung beteiligt ist, lohnt sich ein mechanistischer Vergleich mit der Methanaktivierung durch atomares Re^+ , auch wenn dieses Kation unter thermischen Bedingungen unreaktiv ist.^[18] Nach unseren Rechnungen ist die Insertion von Re^+ in die $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung wegen einer kinetischen Barriere thermisch nicht möglich (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Das an Rhenium koordinierte Stickstoffatom übt also einen starken Ligandeneffekt auf die Re-H- und Re-C-Wechselwirkungen aus; dies spiegelt sich auch in den jeweiligen Bindungsenergien (bond dissociation energies, BDEs) wieder:

$\text{BDE}(\text{N}(\text{H}_3\text{C})\text{Re}^+-\text{H})$ (273 kJ mol^{-1}) $>$ $\text{BDE}((\text{H}_3\text{C})\text{Re}^+-\text{H})$ (245 kJ mol^{-1})
 $\text{BDE}(\text{N}(\text{H})\text{Re}^+-\text{CH}_3)$ (294 kJ mol^{-1}) $>$ $\text{BDE}(\text{HRe}^+-\text{CH}_3)$ (265 kJ mol^{-1})

Dieser Ligandeneffekt senkt die Energie der jeweiligen Übergangsstrukturen und Intermediate des $[\text{ReN}]^+/\text{CH}_4$ -Systems auf der PES, wodurch die Aktivierung von Methan bei Raumtemperatur möglich wird.

Wir haben hier ein neues Beispiel für die thermische Aktivierung von Methan durch $[\text{ReN}]^+$ vorgestellt und mechanistische Details der kompetitiven Bildung der Produkt-Ionen $[\text{NRe}(\text{CH}_2)]^+$ und $[\text{HRe}(\text{NCH})]^+$ beleuchtet. Während $[\text{NRe}(\text{CH}_2)]^+$ durch Zweizustandsreaktivität entsteht, sind an der Bildung von $[\text{HRe}(\text{NCH})]^+$ drei Spinzustände beteiligt. Im Gegensatz zu $[\text{ReN}]^+$ mit seiner hohen Reaktivität ist das leichtere $[\text{MnN}]^+$ gegenüber Methan inert; hier sind die entsprechenden Übergangsstrukturen und Intermediate thermisch nicht zugänglich, und ein PCET-Prozess ist nicht möglich. Die Reaktivität von $[\text{ReN}]^+/\text{CH}_4$ ist deutlich verschieden von der des $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$ -Systems,^[6] bei dem die PCET-Reaktion die C-H-Aktivierung zu Beginn dominiert und $[\text{Ta}(\text{NCH}_2)]^+$ das bevorzugte Produkt-Ion ist. Hingegen begünstigt ein bemerkenswerter Ligandeneffekt des Stickstoffatoms beim $[\text{ReN}]^+/\text{CH}_4$ -System die Insertion des Rheniumatoms in die $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung als ersten Schritt der Reaktion, dem sich dann die konkurrierende Bildung von $[\text{HRe}(\text{NCH})]^+$ und $[\text{NRe}(\text{CH}_2)]^+$ anschließt.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft („UniCat“) unterstützt. Wir danken Dr. Thomas Weiske für technische Unterstützung.

Stichwörter: C-N-Kupplung · Gasphasenreaktionen · Methanaktivierung · Quantenchemische Rechnungen · Rheniumnitrid

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14863–14866
Angew. Chem. **2016**, *128*, 15085–15089

- [1] a) A. Bockholt, I. S. Harding, R. M. Nix, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3869–3878; b) D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1986**, *97*, 156–168.
- [2] a) L. Andrussow, *Angew. Chem.* **1935**, *48*, 593–595; b) L. Andrussow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 2005–2018.
- [3] „Mechanisms of Metal-Mediated C–N Coupling Processes: A Synergistic Relationship between Gas-Phase Experiments and Computational Chemistry“: R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz in *Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis* (Hrsg.: V. P. Ananikov), Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, S. 1–16.
- [4] a) M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10614–10625; b) M. Aschi, M. Brönstrup, M. Diefenbach, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 829–832; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 858–861.
- [5] a) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 121–124; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 124–127; b) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3676–3677.
- [6] S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11678–11681; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11851–11855.
- [7] a) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1132–1139; b) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2003**, *22*, 3809–3819.
- [8] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 40–49.
- [9] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4153–4162.
- [10] B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11761–11772.
- [11] a) R. Kretschmer, M. Schlangen, M. Kaupp, H. Schwarz, *Organometallics* **2012**, *31*, 3816–3824; b) R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5387–5391; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5499–5503.
- [12] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3483–3488; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3541–3546.
- [13] a) J. P. Boyd, M. Schlangen, A. Grohmann, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1430–1434; b) für weitere intrakomplexe C–N-Kupplungen des hochvalenten $[\text{LFeN}]^{2+}$ -Ions siehe: M. Schlangen, J. Neugebauer, M. Reiher, D. Schröder, J. P. López, M. Haryono, F. W. Heinemann, A. Grohmann, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4285–4294.
- [14] M. T. Bowers, J. B. Laudenslager, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4711–4712.
- [15] a) J. N. Harvey, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 1–14; b) S. Shaik, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *354*, 5–14; c) S. Shaik, H. Hirao, D. Kumar, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 532–542; d) W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522–531; e) P. E. M. Siegbahn, T. Borowski, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 729–738; f) S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2279–2328; g) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75–105; h) S. Shaik, S. P. de Visser, F. Ogliaro, H. Schwarz, D. Schröder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 556–567; i) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145; j) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193–199; k) P. B. Armentrout, *Science* **1991**, *251*, 175–179.
- [16] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 95–99.
- [17] Für neuere Übersichten zum PCET siehe a) S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8860–8871; b) A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3381–3465; c) D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G.

McCafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016–4093; d) J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961–7001; e) P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 7040–7061; f) S. Hammes-Schiffer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6937–6938.

[18] A. Shayesteh, V. V. Lavrov, G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5602–5611.

Eingegangen am 16. August 2016

Online veröffentlicht am 11. Oktober 2016
