

# Effiziente, thermische Aktivierung von Methan durch $\text{TaN}^+$ unter C-N-Kupplung

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

Gerhard Ertl zum 80. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Die thermische Reaktion des zweiatomigen Tantalnitridkations  $[\text{TaN}]^+$  mit Methan ist mittels FT-ICR-Massenpektrometrie und genauen quantenchemischen Rechnungen untersucht worden. Durch diesen experimentell-theoretischen Ansatz konnten mechanistische Details einer hocheffizienten C-N-Kupplung aufgeklärt werden. Im Unterschied zu  $[\text{TaN}]^+$  sind die leichteren Nitride  $[\text{VN}]^+$  und  $[\text{NbN}]^+$  unter thermischen Bedingungen gegenüber Methan inert. Die Ursachen dieser deutlich unterschiedlichen Effizienzen der drei Nitride konnten durch CCSD(T)-Rechnungen aufgeklärt werden.

Die Aktivierung von Methan unter C-N-Kupplung ist für die Umwandlung dieses reichlich vorhandenen Rohstoffes in höherwertige Produkte von großer Bedeutung.<sup>[1]</sup> Diese Aufgabe wird beispielsweise großtechnisch im DEGUSSA- bzw. BMA-Prozess<sup>[2]</sup> oder im Andrussow-Verfahren<sup>[3]</sup> zur Produktion von Blausäure erfolgreich gemeistert [Gleichungen (1) und (2)].



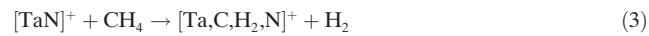
Trotz der hohen ökonomischen Bedeutung dieser Umwandlungen gibt es nur relativ wenige Studien, die sich auf molekularer Ebene mit der Aufklärung von Reaktionsmechanismen der C-N-Kupplung unter Verwendung von Methan beschäftigen.<sup>[1b]</sup> Ein Beispiel zur Nachahmung des DEGUSSA-Prozesses ist die Reaktion von atomaren Platin oder von Platinclustern mit Methan. Hiernach erfolgt die C-N-Kupplung durch den nukleophilen Angriff von  $\text{NH}_3$  auf den Methylenliganden eines Platincarbens, dessen intermediaire Bildung als Schlüsselschritt identifiziert werden konnte.<sup>[4]</sup> Diese Reaktionssequenz ist nicht auf  $\text{M} = \text{Pt}$  begrenzt, sondern auch die atomaren Metallkationen  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{W}^+$ ,  $\text{Os}^+$ ,  $\text{Ir}^+$  und  $\text{Au}^+$  können diese Transformationen herbeiführen.<sup>[5]</sup> Darüber hinaus ist die C-N-Kupplung von Methan und Ammoniak durch platinhaltige Heterodimetallcluster untersucht worden; hier erwiesen sich die zweiatomigen

Platin-Münzmetall-Ionen  $[\text{PtM}]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$ )<sup>[6]</sup> als besonders reaktiv. Die Carbene von größeren homonuklearen Clustern reagieren zwar auch mit Ammoniak, eine C-N-Kupplung bleibt hier jedoch aus; stattdessen koordiniert  $\text{NH}_3$  an das mehrkernige Metallzentrum unter Dehydrierung des Methylenliganden.<sup>[7]</sup>

Abgesehen von den erwähnten Prozessen ist eine C-N-Kupplung in der Gasphase auch für eine Reihe anderer Systeme beobachtet worden.<sup>[1b, 8]</sup> So reagiert beispielsweise  $[\text{NiCH}]^+$  mit Ammoniak zu den Produktpaaren  $\text{Ni}/[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ ,  $[\text{Ni}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{N}]^+/\text{H}_2$  und  $[\text{Ni}, \text{C}_2\text{H}_3, \text{N}]^+/\text{H}_2$ , während der Carbinkomplex  $[\text{Pt}_n\text{CH}]^+$  ( $n = 1, 2$ ) mit  $\text{NH}_3$  unter den gleichen Bedingungen  $\text{Pt}_n/[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$ ,  $[\text{Pt}_n, \text{C}_2\text{H}_2, \text{N}]^+/\text{H}_2$  und  $\text{Pt}_n\text{C}/\text{NH}_4^+$  liefert.<sup>[10]</sup> Ferner erfolgt in einer ungewöhnlichen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Gasphasenreaktion von  $[\text{MCH}_3]^+$ -Ionen ( $\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$ ) mit Ammoniak neben der Bildung des langlebigen Begegnungskomplexes  $[\text{M}(\text{CH}_3)(\text{NH}_3)]^+$  die Übertragung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe unter Erzeugung von  $\text{M}/[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$ .<sup>[11]</sup> Auch für die thermische Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  ist eine C-N-Kupplung unter Bildung von  $\text{Ni}/[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}]^+$  und  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N})]^+/\text{H}_2$  beschrieben worden.<sup>[12]</sup> Schließlich sei noch eine beispiellose, in der Gasphase stattfindende Alkin/Nitril-Metathese erwähnt, in der das hochvalente Eisen-Nitrid-Dikation  $[\text{LFeN}]^{2+}$  mit Alkinen unter Erzeugung von  $\text{RCN}$  und  $[\text{LFe}(\text{CR})]^+$  reagiert.<sup>[13]</sup>

Hier berichten wir über eine effiziente, thermische Methanaktivierung durch das Tantalnitridkation  $[\text{TaN}]^+$  unter C-N-Kupplung, wobei ausschließlich  $[\text{Ta}(\text{NCH}_2)]^+$  und  $\text{H}_2$  gebildet werden.  $[\text{TaN}]^+$  unterscheidet sich deutlich von den leichteren Nitriden  $[\text{VN}]^+$  und  $[\text{NbN}]^+$ , die unter gleichen Bedingungen nicht mit Methan reagieren. Mechanistische Aspekte dieser Reaktion sowie die Ursachen der unterschiedlichen Reaktivitäten der  $[\text{MN}]^+/\text{CH}_4$ -Paare ( $\text{M} = \text{V, Nb, Ta}$ ) werden hier beschrieben.

Massenselektierte thermalisierte Ionen  $[\text{TaN}]^+$  reagieren mit  $\text{CH}_4$  ausschließlich unter Bildung von  $[\text{Ta}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{N}]^+/\text{H}_2$  [siehe Abbildung 1a und Gleichung (3); für technische De-



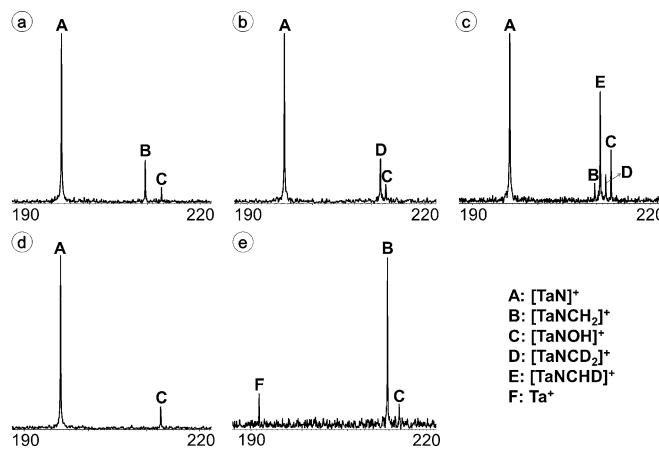
tails, siehe die Hintergrundinformationen]. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  beträgt  $(3.1 \pm 0.9) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , was einer Reaktionseffizienz von 50% relativ zur Stoßrate entspricht;<sup>[14]</sup> aufgrund der ungenauen Bestimmung des absoluten Druckes sind diese Werte mit einem Fehler von  $\pm 30\%$  behaftet.<sup>[15]</sup> Die Geschwindigkeitskonstante ändert sich in der Reaktion von  $[\text{TaN}]^+$  mit  $\text{CD}_4$  innerhalb der Nachweissgrenze nicht, d.h. der Isotopenaustausch hat keinen

[\*] 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  
Changchun, 130023 (VR China)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606259> zu finden.

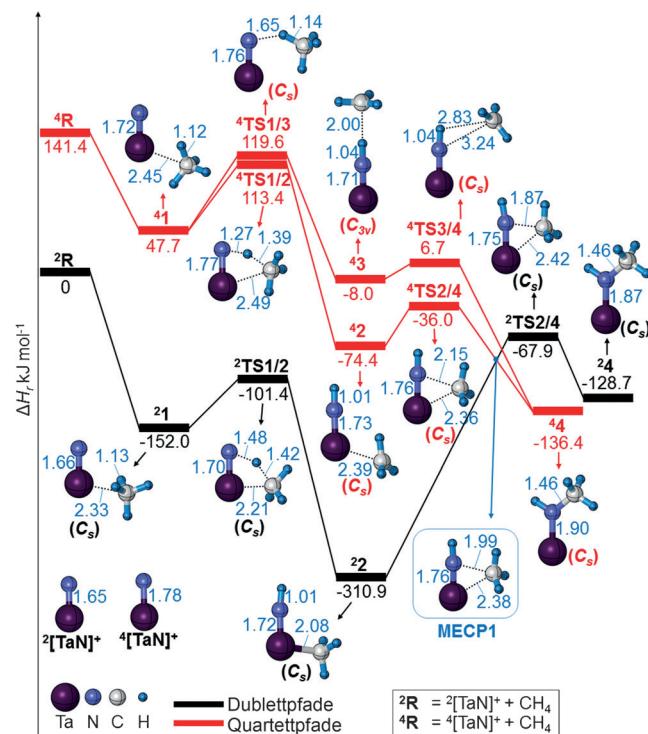


**Abbildung 1.** Massenspektren der thermischen Reaktionen von massenselektierten  $[\text{TaN}]^+$  mit Methan: a)  $\text{CH}_4$ , b)  $\text{CD}_4$ , d) Ar mit einer Reaktionszeit von jeweils 2 s; c)  $\text{CH}_2\text{D}_2$  mit einer Reaktionszeit von 5 s ( $p = 2 \times 10^{-9}$  mbar); e) CA-Spektrum von  $[\text{Ta}, \text{C}, \text{H}_2, \text{N}]^+$  mit Ar bei einer Stoßenergie von  $E_{\text{coll}} = 7.8$  eV; das mit C markierte Signal ist auf eine Reaktion von  $[\text{TaN}]^+$  mit Hintergrundwasser zurückzuführen. Für das Reaktionspaar  $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_2\text{D}_2$ , Spektrum (c), wurde eine längere Reaktionszeit gewählt, um die Detektion aller möglichen Isotopomere zu ermöglichen.

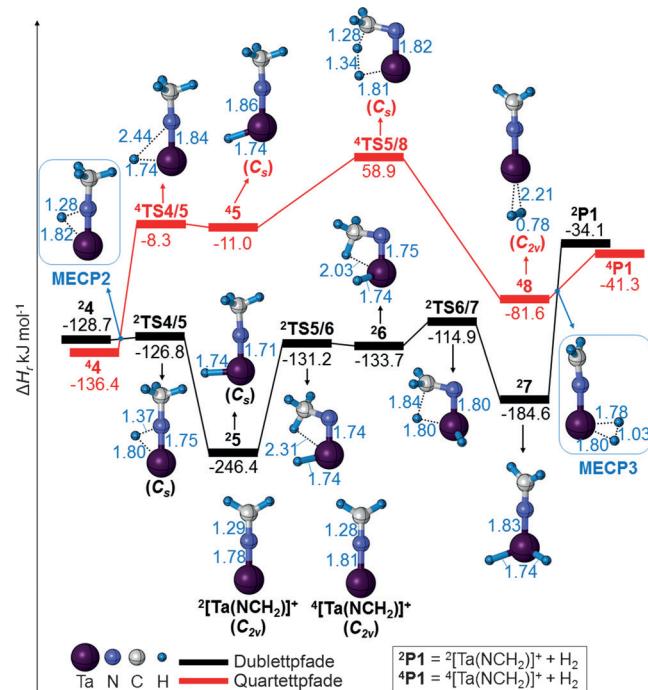
Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Jedoch beeinflusst ein intramolekularer kinetischer Isotopeneffekt KIE = 1.2 in der Reaktion von  $[\text{TaN}]^+$  mit  $\text{CH}_2\text{D}_2$  das Verhältnis der neutralen Produkte  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  und  $\text{D}_2$  (1:3.3:0.7). Ferner weist die ausschließliche Bildung von  $\text{Ta}^+$  in einen Stoßexperiment („collisional activation“, CA) von massenselektierten  $[\text{Ta}, \text{C}, \text{H}_2, \text{N}]^+$ -Ionen auf das Vorhandensein eines intakten „ $\text{CH}_2\text{N}$ “-Liganden hin; die Stoßenergie  $E_{\text{coll}}$  betrug bis zu 7.8 eV.

Darüber hinaus wurden die Reaktionsmechanismen mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht. Die Potentialenergieländer („potential-energy surfaces“, PESs) der energetisch günstigsten Reaktionswege sowie ausgewählte Strukturinformationen der relevanten Spezies sind in Abbildungen 2 und 3 gezeigt. In Abbildung 2 sind die ersten Schritte der Ion-Molekül-Reaktion dargestellt, Abbildung 3 beschreibt die Eliminierung von molekularem Wasserstoff.

Bei der theoretischen Beschreibung von  $[\text{TaN}]^+$  müssen zwei Spinzustände berücksichtigt werden. Wie noch gezeigt wird, entspricht der Dublettzustand  $^2[\text{TaN}]^+$  zwar dem Grundzustand, allerdings spielt der angeregte Quartettzustand bei der Bildung des Intermediates  $[\text{Ta}(\text{NHCH}_3)]^+$  (Abbildung 2) sowie bei dessen Dehydrierung (Abbildung 3) eine Rolle. Aus Abbildung 2 geht hervor, dass  $[\text{Ta}(\text{NHCH}_3)]^+$  auf der Dublett-PES entstehen kann. Im Anschluss an die Bildung des Begegnungskomplexes  $^2\mathbf{1}$  erfolgt über die Übergangsstruktur  $^2\mathbf{TS1/2}$  zunächst die Insertion von  $^2[\text{TaN}]^+$  in die  $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ -Bindung, wodurch das ziemlich stabile Intermediat  $^2\mathbf{2}$  entsteht. Die Bindung der neugebildeten Methylgruppe an das N-Atom liefert über  $^2\mathbf{TS2/4}$  schließlich  $^2[\text{Ta}(\text{NHCH}_3)]^+$  ( $^2\mathbf{4}$ ); beide Übergangsstrukturen liegen energetisch unterhalb des Grundzustandseintrittskanals ( $^2\mathbf{R}$ ). Die Freisetzung des Methylliganden aus  $^2\mathbf{2}$  zur Erzeugung von  $[\text{TaNH}]^+ + \text{CH}_3$  liegt jedoch nach den Rechnungen energetisch um 17  $\text{kJ mol}^{-1}$



**Abbildung 2.** PES und ausgewählte Strukturinformationen zur Bildung von  $[\text{Ta}(\text{NHCH}_3)]^+$  aus  $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$  berechnet auf dem CCSD(T)/BSII//PBE0/BSI-Niveau. Die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierten Energien sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$  und die Bindungslängen in Å angegeben; zur besseren Übersicht sind keine Ladungen angegeben.



**Abbildung 3.** Die energetisch günstigste PES sowie ausgewählte Strukturinformationen zur Bildung von  $[\text{Ta}(\text{NH}_2)]^+$  aus Intermediat  $\mathbf{4}$  berechnet auf dem CSD(T)/BSII//PBE0/BSI-Niveau. Die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierten Energien sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$  und die Bindungslängen in Å angegeben; zur besseren Übersicht sind keine Ladungen angegeben.

höher als  ${}^2\mathbf{R}$  und ist daher unter thermischen Bedingungen nicht möglich.

Diese für den Dublett-Zustand beschriebene Kombination aus Insertion und Rückbindung wurde auch auf der Quartett-Oberfläche über  ${}^4\mathbf{R} \rightarrow {}^4\mathbf{1} \rightarrow {}^4\mathbf{TS1/2} \rightarrow {}^4\mathbf{2} \rightarrow {}^4\mathbf{TS2/4} \rightarrow {}^4\mathbf{3}$  lokalisiert. Ausgehend von  ${}^4\mathbf{1}$  findet über  ${}^4\mathbf{TS1/3}$  eine klassische Wasserstoffatomübertragung („hydrogen-atom transfer“, HAT)<sup>[16]</sup> von  $\text{CH}_4$  auf das N-Atom unter Bildung von  ${}^4\mathbf{3}$  statt; hieran schließt sich die Entstehung von  ${}^4[\text{Ta}(\text{NHCH}_3)]^+$  ( ${}^4\mathbf{4}$ ) durch Rückbindung der Methylgruppe an. Diese HAT-Reaktion wird durch die hohe Spindichte am N-Atom von  ${}^4[\text{TaN}]^+$  (0.6) begünstigt. Abgesehen vom C-N-Kupplungsintermediat  ${}^4\mathbf{4}$ , das einem Quartettgrundzustand entspricht ( ${}^4\mathbf{4}$ ), liegen auf der Quartett-Potentialfläche alle Intermediate und Übergangsstrukturen energetisch höher als die analogen Spezies im Dublettzustand. Demnach sollte ein Kreuzungspunkt minimaler Energie („minimum energy crossing point“, MECP)<sup>[17]</sup> zwischen den Dublett- und Quartett-Potentialflächen existieren; dieser wurde tatsächlich zwischen den Intermediaten  ${}^2\mathbf{2}$  und  ${}^4\mathbf{4}$  lokalisiert (**MECP1**, 9  $\text{kJ mol}^{-1}$  unter  ${}^2\mathbf{TS2/4}$ ).

Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, verläuft die Dehydrierung des an  $\text{Ta}^+$  gebundenen  $\text{CH}_3\text{NH}$ -Liganden bevorzugt über konsekutive Aktivierungen von N-H- und C-H-Bindungen, an denen sowohl der Dublett- als auch der Quartett-Zustand beteiligt sein können. Zunächst wird auf der Dublett-PES über  ${}^2\mathbf{TS4/5}$  ein Wasserstoffatom vom N-Atom auf Ta übertragen. Die zweite Übertragung eines Wasserstoffatoms, in diesem Fall von der Methylgruppe, erfolgt in zwei Schritten gemäß  ${}^2\mathbf{5} \rightarrow {}^2\mathbf{6} \rightarrow {}^2\mathbf{7}$ . Das so gebildete Intermediat  ${}^2\mathbf{7}$  stellt ein genuines Metalldehydrid dar ( $d_{\text{H-H}} = 2.77 \text{ \AA}$ ), das einem relaxierten Scan des H-Ta-H-Winkels zufolge molekularen Wasserstoff barrierefrei eliminieren und die Produkte  ${}^2[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{N})]^+ + \text{H}_2$  (**2P1**) bilden kann. Die N-H/C-H-Bindungsaktivierungen auf der Quartett-Potentialfläche ähneln jenen im Dublettzustand, nur dass hier insgesamt bloß zwei Schritte,  ${}^4\mathbf{4} \rightarrow {}^4\mathbf{5} \rightarrow {}^4\mathbf{8}$ , notwendig sind; das Intermediat  ${}^4\mathbf{6}$ , das im Dublettzustand durch agostische Wechselwirkungen stabilisiert ist, konnte auf der Quartett-PES nicht lokalisiert werden. Außerdem handelt es sich beim Intermediat  ${}^4\mathbf{8}$  im Gegensatz zu  ${}^2\mathbf{7}$  um einen genuinen Komplex mit molekularem Wasserstoff ( $d_{\text{H-H}} = 0.81 \text{ \AA}$ ). Vergleicht man den Gesamtprozess  ${}^4\mathbf{4} \rightarrow {}^4\mathbf{P1}$  für die beiden Spinzustände, so liegen die Spezies im Quartettzustand im Allgemeinen energetisch viel höher als die auf der Dublett-Potentialfläche – abgesehen von  ${}^4\mathbf{4}$  und  ${}^4\mathbf{P1}$ . Demnach existieren mindestens zwei weitere MECPs, die beide auf der PES lokalisiert wurden: **MECP2** liegt zwischen  ${}^4\mathbf{4}$  und  ${}^2\mathbf{TS4/5}$  (1  $\text{kJ mol}^{-1}$  unter  ${}^2\mathbf{TS4/5}$ ), und **MECP3** beeinflusst den letzten Schritt  ${}^2\mathbf{7} \rightarrow {}^2\mathbf{P1}$  (105  $\text{kJ mol}^{-1}$  über  ${}^2\mathbf{7}$ ).

Der energetisch günstigste Reaktionsweg von  $\mathbf{R}$  nach  $\mathbf{P1}$  gemäß  ${}^2\mathbf{R} \rightarrow {}^2\mathbf{1} \rightarrow {}^2\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{MECP1} \rightarrow {}^4\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{MECP2} \rightarrow {}^2\mathbf{5} \rightarrow {}^2\mathbf{6} \rightarrow {}^2\mathbf{7} \rightarrow \mathbf{MECP3} \rightarrow {}^4\mathbf{P1}$  beinhaltet eine Zweizustandsreaktivität („two-state reactivity“, TSR).<sup>[18]</sup> Die Spinwechsel sind jedoch für die Bildung von  $[\text{Ta}(\text{NCH}_2)]^+$  nicht zwingend erforderlich, da die Reaktion auch auf der Dublett-PES unter thermischen Bedingungen stattfinden kann. Die Eliminierung von molekularem Wasserstoff aus  ${}^2\mathbf{7}$  stellt jedenfalls sowohl für ein TSR-Szenario als auch für eine Einzustandsreaktivität („single-

spin state reactivity“, SSR) den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Dies ist im Einklang mit dem intermolekularem KIE = 1, der experimentell mit den Reaktionspaaren  $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4/\text{CD}_4$  bestimmt wurde. Der in der Reaktion von  $[\text{TaN}]^+$  mit  $\text{CH}_2\text{D}_2$  ermittelte intramolekulare KIE = 1.2, der das Produktverhältnis von  $\text{H}_2/\text{HD}/\text{D}_2$  beeinflusst, resultiert vermutlich aus den Barrieren für die intramolekularen H/D-Wanderungen über  ${}^2\mathbf{1} \rightarrow {}^2\mathbf{2} \rightarrow {}^2\mathbf{3} \rightarrow {}^2\mathbf{4} \rightarrow {}^2\mathbf{5} \rightarrow {}^2\mathbf{6} \rightarrow {}^2\mathbf{7}$ .

Zusätzlich zu den in Abbildungen 2 und 3 gezeigten Reaktionswegen wurden weitere Reaktionsszenarien in den Rechnungen berücksichtigt, z.B. die Dehydrierung des  $\text{CH}_3\text{NH}$ -Liganden mit einer anfänglichen C-H-Bindungsaktivierung und anschließender N-H-Bindungsspaltung oder die Erzeugung des isomeren Komplexes  $[\text{Ta}(\text{NHCH})]^+$ . Diese Reaktionswege sind jedoch energetisch nicht konkurrenzfähig (für weitere Details, siehe die Hintergrundinformationen). Was die Erzeugung alternativer Produkte, wie  $[(\text{H}_2\text{C})\text{TaN}]^+$  und  $[(\text{HC})\text{Ta}(\text{NH})]^+$ , angeht, so liegen deren berechnete Energien über der von  ${}^2\mathbf{R}$  (63  $\text{kJ mol}^{-1}$  bzw. 5  $\text{kJ mol}^{-1}$ ); ihre Bildung unter thermischen Bedingungen ist deshalb sehr unwahrscheinlich.

Um die Grenzen und das Potenzial dieser selektiven C-N-Kupplung zu ergründen, haben wir die beiden Nitride  $[\text{VN}]^+$  und  $[\text{NbN}]^+$  untersucht. Diese Spezies sind jedoch unter den gleichen Bedingungen, wie für  $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$  untersucht, gegenüber Methan nicht reaktiv. Nach den theoretischen Befunden ähneln die ersten Reaktionsschritte der  $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ -Bindungsaktivierung durch  $[\text{MN}]^+$  ( $\text{M} = \text{V, Nb}$ ) mechanistisch zwar denen des Reaktionspaars  $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$ ; die entsprechenden Daten sind in Tabelle 1 angegeben (für Strukturinformationen, siehe die Hintergrundinformationen). Wie man der Tabelle allerdings entnehmen kann, ist bereits der

**Tabelle 1:** Energien für die Bindungsaktivierungen der Systeme  $[\text{MN}]^+/\text{CH}_4$  ( $\text{M} = \text{V, Nb}$ ).<sup>[a]</sup>

Spezies	$\Delta H_r [\text{kJ mol}^{-1}]$	
	$\text{M} = \text{V}$	$\text{M} = \text{Nb}$
${}^2\mathbf{R}$	0	0
${}^2\mathbf{1}$	-98.0	-92.1
${}^2\mathbf{TS1/2}$	8.4	25.7
${}^2\mathbf{2}$	-83.7	-145.9
${}^4\mathbf{R}$	196.2	215.9
${}^4\mathbf{1}$	107.5	125.6
${}^4\mathbf{TS1/2}$	- <sup>[b]</sup>	193.7
${}^4\mathbf{2}$	- <sup>[b]</sup>	25.5
${}^4\mathbf{TS1/3}$	170.6	254.6
${}^4\mathbf{3}$	117.4	122.9

[a] Für Strukturdetails, siehe die Hintergrundinformationen. [b] Diese Spezies wurden für  $[\text{VN}]^+/\text{CH}_4$  nicht lokalisiert.

energetisch günstigste erste Schritt,  ${}^2\mathbf{R} \rightarrow {}^2\mathbf{1} \rightarrow {}^2\mathbf{TS1/2} \rightarrow {}^2\mathbf{2}$ , für  $[\text{MN}]^+/\text{CH}_4$  ( $\text{M} = \text{V, Nb}$ ) thermisch nicht zugänglich:  ${}^2\mathbf{TS1/2}$  wurde für beide Reaktionspaare energetisch oberhalb von  ${}^2\mathbf{R}$  lokalisiert. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den experimentellen Befunden.

Vergleicht man den Reaktionsweg  ${}^2\mathbf{R} \rightarrow {}^2\mathbf{1} \rightarrow {}^2\mathbf{TS1/2} \rightarrow {}^2\mathbf{2}$  für die drei untersuchten Reaktionspaare, so haben die Spezies  ${}^2\mathbf{1}$ ,  ${}^2\mathbf{TS1/2}$  und  ${}^2\mathbf{2}$  für  $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$  deutlich niedrigere

lative Energien als jene, die für  $[VN]^+/\text{CH}_4$  bzw.  $[\text{NbN}]^+/\text{CH}_4$  berechnet wurden. Dies kann auf die viel stärkere Ta-C- bzw. schwächere V-C- und Nb-C-Wechselwirkungen zurückgeführt werden; wahrscheinlich führt die durch die Lanthanoidenkontraktion bewirkte Stabilisierung der s- und p-Valenzorbitale zu einer stärkeren Metall-Kohlenstoff-Bindung der 5d-Metalle.<sup>[19]</sup> Dieser Befund wurde bereits früher in einem größeren Kontext analysiert; er lässt sich auf starke relativistische Effekte zurückführen.<sup>[20]</sup> Die stärkere Ta-C-Wechselwirkung spiegelt sich auch in der höheren Bindungsenergie  $\text{BDE}((\text{HN})\text{Ta}^+\text{-CH}_3)$  (ca. 328 kJ mol<sup>-1</sup>) im Vergleich zu  $\text{BDE}((\text{HN})\text{V}^+\text{-CH}_3)$  (ca. 236 kJ mol<sup>-1</sup>) und  $\text{BDE}((\text{HN})\text{Nb}^+\text{-CH}_3)$  (ca. 294 kJ mol<sup>-1</sup>) wider; dies führt zu einer energetischen Begünstigung der tantalhaltigen Spezies **2**, **TS1/2** und **2** auf der PES. Eine NBO-Analyse liefert weitere Anhaltspunkte: in allen untersuchten  $^2[\text{MN}]^+$ -Kationen (M = V, Nb, Ta) ist das N-Atom über eine  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen an das Metallzentrum gebunden, während ein ungepaartes Elektron im 5d-Orbital des Metalls lokalisiert ist. Diese Elektronenkonfiguration ändert sich im Reaktionsschritt **2** → **2** nicht, d.h. diese Orbitale sind nicht am Geschehen beteiligt. Dagegen wandelt sich das freie 2s-Elektronenpaar des Stickstoffatoms in **2** für die Bildung einer N-H-Bindung in **2** zu einem  $\sigma(\text{N-H})$ -Orbital um, und das Elektronenpaar der ursprünglichen  $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung wird in eine  $\sigma(\text{M-C})$ -Bindung überführt. Damit weist der Prozess **2** → **2** alle Eigenschaften einer protonengekoppelten Elektronenübertragung auf („proton-coupled electron transfer“, PCET).<sup>[21]</sup> Die höhere Elektronendichte am N-Atom von  $^2[\text{TaN}]^+$  (Ladung am N-Atom: -0.56) im Vergleich zu der von  $^2[\text{VN}]^+$  (-0.29) und von  $^2[\text{NbN}]^+$  (-0.45) begünstigt die Aufnahme des Protons von Methan und trägt damit auch zur höheren Reaktivität des  $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$ -Paars im Vergleich zu den leichten Nitriden bei.

Zusammengefasst beschreiben wir hier ein neues Beispiel einer hocheffizienten thermischen Aktivierung von Methan durch  $[\text{TaN}]^+$  und stellen die mechanistischen Details einer „Insertions-Kupplungs-Reaktion“ zur Bildung von  $[\text{Ta}(\text{NCH}_2)]^+$  dar. Verlaufen diese Prozesse über ein TSR-Szenario, sind drei MECPs an der Bildung der energetisch günstigsten Produkte beteiligt, aber auch der Weg über ein SSR-Szenario ist unter thermischen Bedingungen möglich. Im deutlichen Unterschied zur hohen Reaktivität von  $[\text{TaN}]^+$  sind die leichten Nitride  $[\text{VN}]^+$  und  $[\text{NbN}]^+$  gegenüber Methan inert; dies ist auf relativistische Effekte und den höheren ionischen Charakter von  $[\text{TaN}]^+$  zurückzuführen. Während erstere eine viel stärkere Ta-C-Wechselwirkung bewirken, begünstigt letztere einen PCET im ersten Schritt der  $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindungsaktivierung.

## Danksagung

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

**Stichwörter:** C-N-Kupplung · Gasphasenreaktionen · Methanaktivierung · Quantenchemische Rechnungen · Tantalnitrid

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11678–11681  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11851–11855

- [1] a) R. Horn, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 23–39; b) „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.
- [2] 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.
- [3] a) L. Andrussov, *Angew. Chem.* **1935**, *48*, 593–595; b) L. Andrussov, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60*, 2005–2018.
- [4] 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] M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10614–10625.
- [6] 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.
- [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, intramolekulare C-N-Kupplungsprozesse eines hochvalenten  $[\text{LFeN}]^{2+}$ -Komplexes, 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] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175–191.
- [16] Für neuere Artikel zum HAT, siehe: a) M. Salamone, M. Bietti, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2895–2903; b) H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *629*, 91–101; c) C. T. Saouma, J. M. Mayer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 21–31; d) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544–5555; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638–5650; e) W. Z. Lai, C. S. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556–5578; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652–5676; f) X. L. Ding, X. N. Wu, Y. X. Zhao, S. G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 382–390; g) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36–46.
- [17] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 95–99.
- [18] 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.
- [19] a) S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7225–7228; b) J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12355–12363; c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8344–8351; d) J. A. M. Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629–688.
- [20] a) P. Pyykkö, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 45–64; b) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442–4454; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580–4593; c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769–2770.
- [21] Für neuere Artikel 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.

Eingegangen am 28. Juni 2016

Online veröffentlicht am 11. August 2016