

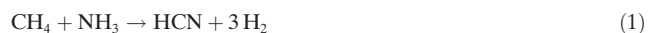
Effiziente, thermische Aktivierung von Methan durch TaN^+ unter C-N-Kupplung

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-Massenspektrometrie 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.^[1] Diese Aufgabe wird beispielsweise großtechnisch im DEGUSSA- bzw. BMA-Prozess^[2] oder im Andrussow-Verfahren^[3] zur Produktion von Blausäure erfolgreich gemeistert [Gleichungen (1) und (2)].



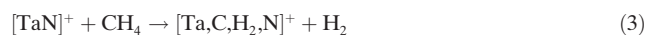
Trotz der hohen ökonomischen Bedeutung dieser Umwandlungen gibt es nur relativ wenige Studien, die sich auf molekularer Ebene mit der Aufklärung von Reaktionsmechanismen der C-N-Kupplung unter Verwendung von Methan beschäftigen.^[1b] Ein Beispiel zur Nachahmung des DEGUSSA-Prozesses ist die Reaktion von atomaren Platin oder von Platinclustern mit Methan. Hiernach erfolgt die C-N-Kupplung durch den nukleophilen Angriff von NH_3 auf den Methylenliganden eines Platincarbens, dessen intermediäre Bildung als Schlüsselschritt identifiziert werden konnte.^[4] Diese Reaktionssequenz ist nicht auf $\text{M} = \text{Pt}$ begrenzt, sondern auch die atomaren Metallkationen Rh^+ , W^+ , Os^+ , Ir^+ und Au^+ können diese Transformationen herbeiführen.^[5] Darüber hinaus ist die C-N-Kupplung von Methan und Ammoniak durch platinhaltige Heterodimetallcluster untersucht worden; hier erwiesen sich die zweiatomigen

Platin-Münzmetall-Ionen $[\text{PtM}]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)^[6] als besonders reaktiv. Die Carbene von größeren homonuklearen Clustern reagieren zwar auch mit Ammoniak, eine C-N-Kupplung bleibt hier jedoch aus; stattdessen koordiniert NH_3 an das mehrkernige Metallzentrum unter Dehydrierung des Methylenliganden.^[7]

Abgesehen von den erwähnten Prozessen ist eine C-N-Kupplung in der Gasphase auch für eine Reihe anderer Systeme beobachtet worden.^[1b,8] So reagiert beispielsweise $[\text{NiCH}]^+$ mit Ammoniak zu den Produktpaaren $\text{Ni}/[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$, $[\text{Ni}, \text{C}, \text{H}_2, \text{N}]^+/\text{H}_2$ und $[\text{Ni}, \text{C}, \text{H}_3, \text{N}]^+/\text{H}$,^[9] während der Carbinkomplex $[\text{Pt}_n\text{CH}]^+$ ($n = 1, 2$) mit NH_3 unter den gleichen Bedingungen $\text{Pt}_n/[\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$, $[\text{Pt}_n, \text{C}, \text{H}_2, \text{N}]^+/\text{H}_2$ und $\text{Pt}_n\text{C}/\text{NH}_4^+$ liefert.^[10] Ferner erfolgt in einer ungewöhnlichen $\text{S}_\text{N}2$ -Gasphasenreaktion von $[\text{MCH}_3]^+$ -Ionen ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) mit Ammoniak neben der Bildung des langlebigen Begegnungskomplexes $[\text{M}(\text{CH}_3)(\text{NH}_3)]^+$ die Übertragung der CH_3 -Gruppe unter Erzeugung von $\text{M}/[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$.^[11] Auch für die thermische Reaktion von $[\text{Ni}(\text{NH}_2)]^+$ mit C_2H_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.^[12] 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 RCN und $[\text{LFe}(\text{CR})]^+$ reagiert.^[13]

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 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 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) werden hier beschrieben.

Massenselektierte thermalisierte Ionen $[\text{TaN}]^+$ reagieren mit CH_4 ausschließlich unter Bildung von $[\text{Ta}, \text{C}, \text{H}_2, \text{N}]^+/\text{H}_2$ [siehe Abbildung 1a und Gleichung (3); für technische De-



tails, siehe die Hintergrundinformationen]. Die Geschwindigkeitskonstante k beträgt $(3.1 \pm 0.9) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was einer Reaktionseffizienz von 50 % relativ zur Stoßrate entspricht;^[14] aufgrund der ungenauen Bestimmung des absoluten Druckes sind diese Werte mit einem Fehler von $\pm 30\%$ behaftet.^[15] Die Geschwindigkeitskonstante ändert sich in der Reaktion von $[\text{TaN}]^+$ mit CD_4 innerhalb der Nachweisgrenze 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.

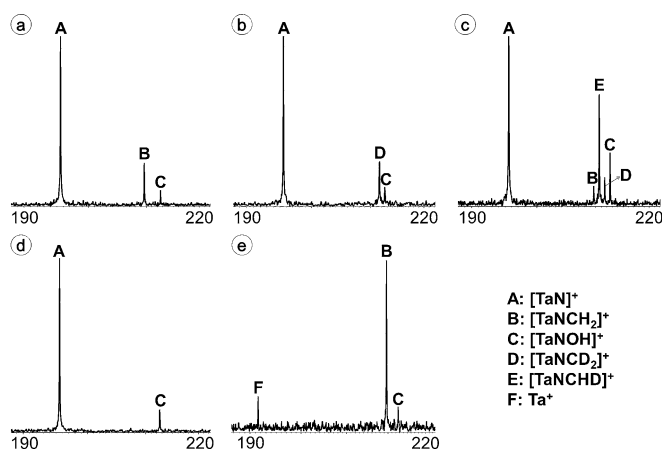


Abbildung 1. Massenspektren der thermischen Reaktionen von massenselektierten $[\text{TaN}]^+$ mit Methan: a) CH_4 , b) CD_4 , d) Ar mit einer Reaktionszeit von jeweils 2s, c) CH_2D_2 mit einer Reaktionszeit von 5s ($p = 2 \times 10^{-9}$ mbar); e) CA-Spektrum von $[\text{Ta}, \text{C}, \text{H}_2, \text{N}]^+$ 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 $\text{KIE} = 1.2$ in der Reaktion von $[\text{TaN}]^+$ mit CH_2D_2 das Verhältnis der neutralen Produkte H_2 , HD und D_2 (1:3.3:0.7). Ferner weist die ausschließliche Bildung von Ta^+ in einem Stoßexperiment („collisional activation“, CA) von massenselektierten $[\text{Ta}, \text{C}, \text{H}_2, \text{N}]^+$ -Ionen auf das Vorhandensein eines intakten „ CH_2N^+ “-Liganden hin; die Stoßenergie E_{coll} betrug bis zu 7.8 eV.

Darüber hinaus wurden die Reaktionsmechanismen mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht. Die Potentialenergieflächen („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 **21** erfolgt über die Übergangsstruktur **²TS1/2** zunächst die Insertion von $^2[\text{TaN}]^+$ in die $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung, wodurch das ziemlich stabile Intermediat **22** entsteht. Die Bindung der neugebildeten Methylgruppe an das N-Atom liefert über **²TS2/4** schließlich $^2[\text{Ta}(\text{NHCH}_3)]^+$ (**24**); beide Übergangsstrukturen liegen energetisch unterhalb des Grundzustandseintrittskanals (**²R**). Die Freisetzung des Methylgruppen aus **22** zur Erzeugung von $[\text{TaNH}]^+ + \text{CH}_3$ liegt jedoch nach den Rechnungen energetisch um 17 kJ mol^{-1}

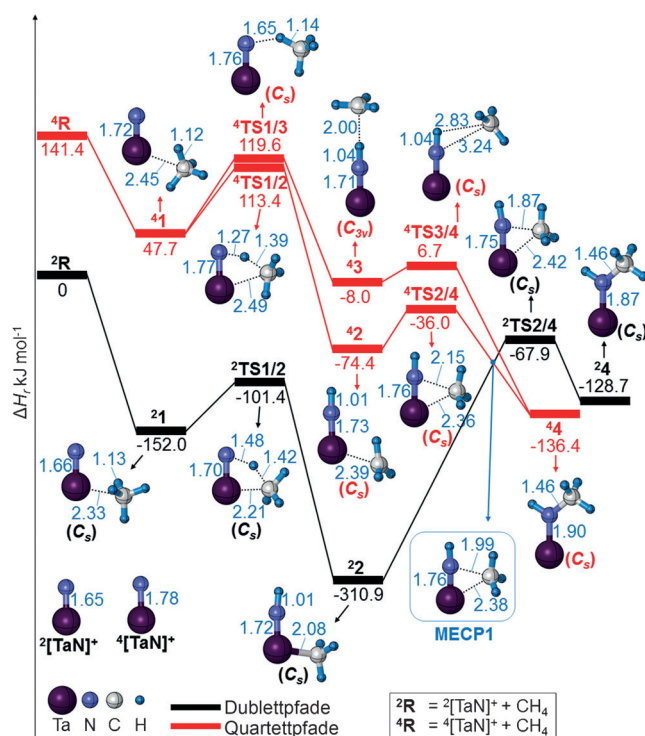


Abbildung 2. PES und ausgewählte Strukturinformationen zur Bildung von $[\text{Ta}(\text{NHCH}_3)]^+$ aus $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$ berechnet auf dem CCSD(T)/BSII//PBE0/BSI-Niveau. Die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierten Energien sind in kJ mol^{-1} und die Bindungslängen in Å angegeben;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

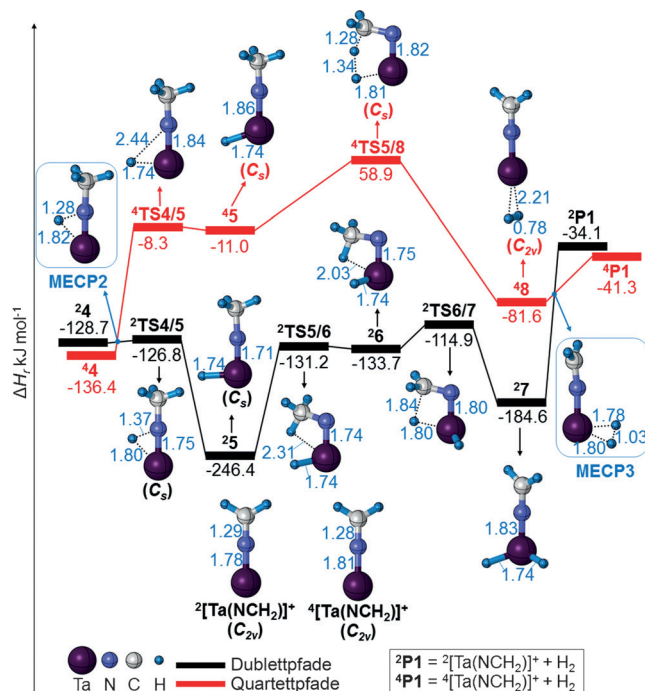


Abbildung 3. Die energetisch günstigste PES sowie ausgewählte Strukturinformationen zur Bildung von $[\text{Ta}(\text{NHCH}_2)]^+$ aus Intermediat **4** berechnet auf dem CCSD(T)/BSII//PBE0/BSI-Niveau. Die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierten Energien sind in kJ mol^{-1} und die Bindungslängen 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 $^4\mathbf{R} \rightarrow ^4\mathbf{1} \rightarrow ^4\mathbf{TS1/2} \rightarrow ^4\mathbf{2} \rightarrow ^4\mathbf{TS2/4} \rightarrow ^4\mathbf{4}$ lokalisiert. Ausgehend von $^4\mathbf{1}$ findet über $^4\mathbf{TS1/3}$ eine klassische Wasserstoffatomübertragung („hydrogen-atom transfer“, HAT)^[16] von 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 $\mathbf{4}$, 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)^[17] zwischen den Dublett- und Quartett-Potentialflächen existieren; dieser wurde tatsächlich zwischen den Intermediaten $\mathbf{2}$ und $\mathbf{4}$ lokalisiert (MECP1, 9 kJ mol^{-1} unter $^2\mathbf{TS2/4}$).

Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, verläuft die Dehydrierung des an Ta^+ gebundenen CH_3NH -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 Metaldihydrid 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 $^2[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{N})]^+ + \text{H}_2$ ($^2\mathbf{P1}$) 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 $\mathbf{6}$, 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 genuine Komplex mit molekularem Wasserstoff ($d_{\text{H-H}} = 0.81 \text{ \AA}$). Vergleicht man den Gesamtprozess $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{P1}$ 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 $\mathbf{4}$ und $^2\mathbf{TS4/5}$ (1 kJ mol^{-1} unter $^2\mathbf{TS4/5}$), und MECP3 beeinflusst den letzten Schritt $^2\mathbf{7} \rightarrow ^2\mathbf{P1}$ (105 kJ mol^{-1} über $^2\mathbf{7}$).

Der energetisch günstigste Reaktionsweg von \mathbf{R} nach $\mathbf{P1}$ gemäß $^2\mathbf{R} \rightarrow ^2\mathbf{1} \rightarrow ^2\mathbf{2} \rightarrow \text{MECP1} \rightarrow ^4\mathbf{4} \rightarrow \text{MECP2} \rightarrow ^2\mathbf{5} \rightarrow ^2\mathbf{6} \rightarrow ^2\mathbf{7} \rightarrow \text{MECP3} \rightarrow ^2\mathbf{P1}$ beinhaltet eine Zweizustandsreaktivität („two-state reactivity“, TSR)^[18]. Die Spinwechsel sind jedoch für die Bildung von $^2[\text{Ta}(\text{NCH}_2)]^+$ 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 CH_2D_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 $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3} \rightarrow \mathbf{4} \rightarrow \mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6} \rightarrow \mathbf{7}$.

Zusätzlich zu den in Abbildungen 2 und 3 gezeigten Reaktionswegen wurden weitere Reaktionsszenarien in den Rechnungen berücksichtigt, z.B. die Dehydrierung des CH_3NH -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 kJ mol^{-1} bzw. 5 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 H_3C -H-Bindungsaktivierung durch $[\text{MN}]^+$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$) mechanistisch zwar denen des Reaktionspaares $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$; 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 $[\text{MN}]^+/\text{CH}_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$).^[a]

Spezies	$\Delta H, [\text{kJ mol}^{-1}]$	
	$\text{M} = \text{V}$	$\text{M} = \text{Nb}$
$^2\mathbf{R}$	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
$^4\mathbf{TS1/2}$	— ^[b]	193.7
$^4\mathbf{2}$	— ^[b]	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 $[\text{MN}]^+/\text{CH}_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}$) 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 re-

lative Energien als jene, die für $[\text{VN}]^+/\text{CH}_4$ 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.^[19] Dieser Befund wurde bereits früher in einem größeren Kontext analysiert; er lässt sich auf starke relativistische Effekte zurückführen.^[20] 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^{-1}) im Vergleich zu $\text{BDE}((\text{HN})\text{V}^+-\text{CH}_3)$ (ca. 236 kJ mol^{-1}) und $\text{BDE}((\text{HN})\text{Nb}^+-\text{CH}_3)$ (ca. 294 kJ mol^{-1}) wider; dies führt zu einer energetischen Begünstigung der tantalhaltigen Spezies **21**, **2TS1/2** und **22** auf der PES. Eine NBO-Analyse liefert weitere Anhaltspunkte: in allen untersuchten $[\text{MN}]^+$ -Kationen ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) ist das N-Atom über eine σ - und zwei π -Bindungen an das Metallzentrum gebunden, während ein ungepaartes Elektron im 5d-Orbital des Metalls lokalisiert ist. Diese Elektronenkonfiguration ändert sich im Reaktionsschritt **21** \rightarrow **22** nicht, d.h. diese Orbitale sind nicht am Geschehen beteiligt. Dagegen wandelt sich das freie 2s-Elektronenpaar des Stickstoffatoms in **21** für die Bildung einer N-H-Bindung in **22** 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 **21** \rightarrow **22** alle Eigenschaften einer protonengekoppelten Elektronenübertragung auf („proton-coupled electron transfer“, PCET).^[21] Die höhere Elektronendichte am N-Atom von $[\text{TaN}]^+$ (Ladung am N-Atom: -0.56) im Vergleich zu der von $[\text{VN}]^+$ (-0.29) und von $[\text{NbN}]^+$ (-0.45) begünstigt die Aufnahme des Protons von Methan und trägt damit auch zur höheren Reaktivität des $[\text{TaN}]^+/\text{CH}_4$ -Paares im Vergleich zu den leichteren 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 $[\text{Ta}(\text{NCH}_3)]^+$ 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-Szenarium ist unter thermischen Bedingungen möglich. Im deutlichen Unterschied zur hohen Reaktivität von $[\text{TaN}]^+$ sind die leichteren 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 letzterer 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. Schlagen, 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