

Aktivierung von C–H- und C–C-Bindungen durch „nackte“ Übergangsmetalloxid-Kationen in der Gasphase

Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

Michael Henchman und Rudolf Zahradnik gewidmet

Innerhalb des letzten Jahrzehnts erfuhr die Gasphasenchemie isolierter Übergangsmetalloxid-Kationen MO^+ beträchtliche Aufmerksamkeit. Dieses Interesse beruht in erster Linie auf der besonderen Rolle von Metalloxid-Spezies bei der Oxidation organischer Verbindungen in einer Vielzahl chemischer und biochemischer Umwandlungen. Auf molekularer Ebene dienen als einfachstes Modellsystem für derartige Prozesse die Reaktionen „nackter“ Metalloxid-Ionen in der Gasphase. Aufgrund der hohen Oxophilie „früher“ Übergangsmetalle vermitteln ihre Monoxid-Kationen keinen Sauerstoffatom-Transfer auf organische Verbindungen. Im Gegensatz dazu sind Monoxid-Kationen „später“ Übergangsmetalle sehr wohl zur Oxygenierung vieler Kohlenwasserstoffe geeignet, und die reaktivsten Ionen, MnO^+ , FeO^+ , NiO^+ , OsO^+ und PtO^+ , aktivieren selbst Methan. Durch die Analyse von Reaktionskinetik, Isotopeneffekten, Produktverteilungen etc. kann man Einblick in die Reaktionsmechanismen dieser Oxidationsprozesse gewinnen. Dabei erweist sich oftmals die Aktivierung von C–H-

Bindungen für die Reaktionen von MO^+ mit Alkanen als geschwindigkeitsbestimmend. Interessanterweise ist die hohe Reaktivität einiger MO^+ -Ionen nicht immer mit einer geringen Regio-selektivität verbunden; so bewirken FeO^+ -Ionen in der Gasphase die regio-spezifische Aktivierung von γ -C–H-Bindungen in Dialkylketonen. Im Vergleich zur Reaktion in kondensierter Phase erweist sich die Epoxidierung von Olefinen in der Gasphase als unerwartet komplex. Dies ist im wesentlichen dadurch bedingt, daß das den Sauerstoff transferierende Metall-Ion eine Isomerisierung der intermediär entstehenden Epoxide zu den stabileren Aldehyden oder Ketonen katalysiert. Aromatische Verbindungen können ebenfalls durch MO^+ -Ionen hydroxyliert werden; insbesondere die Gasphasenoxidation von Benzol durch „nacktes“ FeO^+ zeigt bemerkenswerte Parallelen zur Metabolisierung von Arenen. Darüber hinaus ermöglicht die Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometrie eine katalytische Reaktionsführung, bei der ein einzelnes Metall-Ion in einer Folge von ausschließlich bimolekularen Reaktio-

nen mehr als ein Substratmolekül in ein oxygeniertes Produkt umwandelt. Die bemerkenswertesten Beispiele sind bisher die Pt^+ -vermittelte Oxidation von Methan durch molekularen Sauerstoff und die durch Co^+ -Ionen vermittelte Hydroxylierung von Benzol durch N_2O als Oxidans. Schließlich werden die wesentlichen Eigenschaften von Gasphasenreaktionen mit Beobachtungen in kondensierter Phase korreliert, bei denen vermutet wird, daß Metalloxid-Spezies eine Schlüsselrolle spielen. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist insofern vielversprechend, als das Verständnis von übergangsmetallkatalysierten Oxidationen in der Gasphase zu einer einheitlichen Beschreibung dieser Prozesse auf molekularer Ebene führen kann. Es bleibt zu hoffen, daß Gasphasenuntersuchungen einen wichtigen Beitrag für die Entwicklung von maßgeschneiderten Katalysatoren liefern werden.

Stichworte: Bindungsaktivierungen · Gasphasenchemie · Kinetik · Massenspektrometrie · Übergangsmetall-Ionen

The selective activation of carbon-hydrogen bonds of alkanes constitutes the search for the chemists' Holy Grail.
Sir Derek Barton, 1990

1. Einleitung

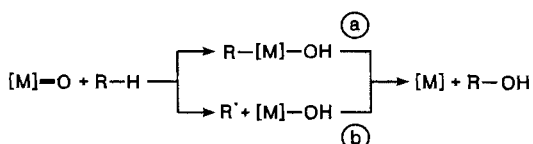
Die übergangsmetallkatalysierte Oxidation organischer Verbindungen ist von grundlegender Bedeutung für verschiedenste Bereiche der Chemie, Biologie und Verfahrenstechnik. Generell

lassen sich drei Gebiete unterscheiden: 1) Heterogene Katalyse für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in wertvollere Produkte unter Verwendung ökonomischer Oxidantien wie Peroxide, Sauerstoff oder gar Luft; derartige Methoden werden in großtechnischen Prozessen genutzt, etwa der Konversion^[1] und Kupplung^[2] von Methan oder der Ethen-Epoxidierung an Silberkontakten^[3]. 2) Homogene Katalyse zu ähnlichen Zwecken, etwa dem Wacker-Prozeß^[4, 5], der Oxidation von Cyclohexan^[5] oder vielen präparativen Verfahren im Labormaßstab wie der Katsuki-Sharpless-Epoxidierung^[6]. 3) Biochemische Umwandlungen, bei denen die Enzyme in ihrem Reaktionszentrum Übergangsmetalle enthalten. So sind beispielsweise metallhaltige En-

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30 314-21102

zyme von essentieller Bedeutung für den Sauerstofftransport, dessen Speicherung und die O_2 -Aktivierung in lebenden Organismen^[7]; in diesem Zusammenhang sind die eisenhaltigen Cytochrome, Methanoxygenasen und verwandte Systeme besonders hervorzuheben^[8].

Obwohl im Hinblick auf die Vielzahl von Metallen, Liganden und Oxidantien die Existenz vieler mechanistischer Szenarien erwartet werden muß, wurde wiederholt vermutet, daß in einer großen Zahl der ansonsten unterschiedlichen Systeme Übergangsmetalloxid-Spezies $[\text{M}]=\text{O}$ als katalytisch aktive Teilchen fungieren^[9]; $[\text{M}]$ steht hier für eine komplexierte ein- oder mehrkernige Übergangsmetallverbindung oder auch für ein in die Oberfläche eines festen Katalysators eingebettetes Metallatom. Aus diesem Grund sind die Synthese, Charakterisierung und Reaktivitätsstudien dieser Spezies oder adäquater Modellverbindungen in kondensierter Phase von besonderem Interesse^[10]. Einer der bedeutendsten, durch $[\text{M}]=\text{O}$ vermittelten Prozesse ist die Hydroxylierung organischer Verbindungen; ein vereinfachtes mechanistisches Bild für die Aktivierung einer C–H-Bindung eines Kohlenwasserstoffs RH durch ein Metall-oxid-Fragment ist in Schema 1 dargestellt. Der erste (und häufig geschwindigkeitsbestimmende) Schritt entspricht der Aktivierung einer R–H-Bindung, die zu einem Insertionsprodukt $\text{R}-[\text{M}]-\text{OH}$ oder einem in einem Käfig gebundenen Radikalpaar aus R^{\cdot} und $[\text{M}]^{\cdot}-\text{OH}$ führt. Die anschließende Produktbildung erfolgt über eine reduktive Eliminierung (Pfad a) oder über den sogenannten OH-Rebound-Weg^[11] (Pfad b); letztere Reaktion wird häufig im Sinne einer Radikalrekombination beschrieben. Die Produkte beider Wege sind der oxygenierte Kohlenwasserstoff ROH und reduziertes $[\text{M}]$. Befindet sich am Rest R ein weiteres α -H-Atom, so kann alternativ die Eliminierung von



Schema 1.

Wasser zu einer carbenoiden Zwischenstufe $[\text{M}]=\text{CR}^1\text{R}^2$ führen, die ihrerseits durch ein geeignetes Oxidationsmittel in die entsprechende Carbonylverbindung überführt werden kann^[12]. Für katalytische Anwendungen sollte das Oxidans auch in der Lage sein, $[\text{M}]$ zur aktiven Spezies $[\text{M}]=\text{O}$ zu reoxidieren, wozu häufig O_2 , H_2O_2 oder Hydroperoxide eingesetzt werden.

Das Fernziel vieler dieser Untersuchungen besteht in der Aufklärung der Mechanismen von Übergangsmetallkatalysierten Oxidationen auf molekularer Ebene, und ein vielversprechender Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die Untersuchung der Reaktivität ionischer Übergangsmetalloxide in der Gasphase mit Hilfe massenspektrometrischer Methoden^[13]. Hierbei können nicht nur Einflüsse von Liganden, Gegenionen, Solventien etc. strikt ausgeschlossen werden, sondern es lassen sich umgekehrt auch die sequentiellen Einflüsse der Liganden L auf die Reaktivität eines Übergangsmetalls im Detail studieren. Folglich kann geklärt werden, ob die katalytische Aktivität von $[\text{M}]=\text{O}$ eine intrinsische Eigenschaft des jeweiligen Moleküls in einer bestimmten Oxidationsstufe ist oder ob die Reaktivität des realen Katalysatorsystems durch Liganden- und Solvationsphänomene, Oberflächeneigenschaften, kooperative Effekte etc. bestimmt wird. Um das massenspektrometrische Experiment richtig einschätzen zu können, muß allerdings erwähnt werden, daß koordinativ ungesättigte („nackte“) Spezies sowohl durch die volle Coulomb-Ladung des Ions als auch durch die Abwesenheit von Gegenionen und Solventien generell reaktiver sind als ihre Analoga in kondensierter Phase^[14]. Daher werden die hier beschriebenen Untersuchungen in der Gasphase prinzipiell niemals den exakten Mechanismus, die Energetik oder Kinetik von Katalysatorsystemen unter den üblichen Reaktionsbedingungen wiedergeben. Dennoch sind Gasphasenexperimente keineswegs bedeutungslos, liefern sie doch Einblick in Reaktivitätsmuster, die Rolle von Liganden, Chemo- und Regioselektivitäten sowie auf molekularer Ebene auftretende Intermediate. In günstigen Fällen sollte es sogar möglich sein, Voraussagen für Prozesse in kondensierter Phase zu machen, bei denen „freie“ Metalloxid-Spezies als die zentralen Intermediate vermutet werden. Generell können Studien an isolierten Molekülen unter wohldefinierten Bedingungen als ein Beitrag zur

Helmut Schwarz, geboren 1943, arbeitete vier Jahre als Laborant, studierte danach Chemie an der Technischen Universität Berlin (TUB), promovierte dort 1972 bei F. Bohlmann und habilitierte sich 1974. Seit 1978 bleibt er der TUB treu, wenn ihn auch viele Gastprofessuren nach Cambridge, Lausanne, Jerusalem, Haifa und Canberra führten. An Ehrungen erhielt er unter anderem den Otto-Klung-, Otto-Bayer- und Leibniz-Preis sowie gemeinsam mit C. Lifshitz den Max-Planck-Forschungspreis. 1992 wurde ihm die Ehrendoktorwürde der Hebrew University of Jerusalem und 1994 die J.-J.-Thomson-Medaille verliehen. H. Schwarz ist Mitglied der Leopoldina (Halle) und der Akademien der Wissenschaften zu Erfurt und Berlin-Brandenburg. Zu seinen Forschungsinteressen zählen die Untersuchung von Elementarprozessen der Aktivierung von C–C- und C–H-Bindungen mit nackten Übergangsmetallen sowie das Erzeugen und Charakterisieren schwer faßbarer Verbindungen, die im interstellaren Raum und in der Atmosphäre von Bedeutung sind.

Detlef Schröder wurde 1963 in Wilster geboren und begann 1983 sein Chemiestudium an der TUB. 1988 trat er der Arbeitsgruppe von H. Schwarz bei und promovierte 1992 mit einer Arbeit über Ligandeneffekte in der metallorganischen Gasphasenchemie. Er ist Autor von mehr als sechzig Veröffentlichungen und wurde mit dem Klaus-Koch-Preis der TUB und dem Schering-Preis ausgezeichnet. Seine Forschungsinteressen sind die Gasphasenchemie metallorganischer Verbindungen im Hinblick auf C–H- und C–C-Aktivierung, Oxidationen und reaktive Zwischenstufen sowie Reaktionsmechanismen, Isotopeneffekte und Massenspektrometrie.



H. Schwarz



D. Schröder

Entwicklung von Paradigmen betrachtet werden, die ihrerseits auf ein umfassenderes Verständnis der Elementarschritte zielen und deren Kenntnis notwendige Voraussetzung für das rationale Design maßgeschneiderter Katalysatoren ist.

Im vorliegenden Aufsatz berichten wir über den aktuellen Wissensstand zur Reaktivität nackter Übergangsmetalloxid-Ionen gegenüber unterschiedlichen Klassen organischer Verbindungen. Wir werden dabei den Schwerpunkt auf die Chemie einkerniger kationischer Übergangsmetalloxide MO^+ legen, da sich die meisten Reaktivitätsstudien auf diese Ionen beziehen. Dort, wo es angebracht erscheint, werden wir auch repräsentative Beispiele für Reaktionen anionischer, neutraler und hochvalenter Übergangsmetalloxide erwähnen.

Der vorliegende Aufsatz beginnt mit einer kurzen Beschreibung experimenteller Methoden, die in Gasphasenuntersuchungen Anwendung finden. Im Anschluß daran werden die Bildung, Thermochemie und Bindungssituation von MO^+ -Ionen diskutiert, gefolgt von einem Kapitel über Reaktionen von Metalloxiden mit Alkanen, Olefinen, Arenen und monofunktionalisierten Kohlenwasserstoffen. Ein Vergleich der Reaktivitätsmuster, Isotopeneffekte und Regioselektivitäten von MO^+ -Ionen mit einigen repräsentativen Analoga in kondensierter Phase anhand vereinfachender mechanistischer Konzepte schließt sich an. In einem eigenen Abschnitt werden das Design katalytischer Prozesse in der Gasphase und deren Implikationen für die kondensierte Phase behandelt. Abschließend folgt ein Ausblick auf die mögliche Entwicklung dieses Gebietes in naher Zukunft. Um den Rahmen dieses Artikels nicht zu sprengen, werden wir von detaillierten Beschreibungen experimenteller und theoretischer Befunde absehen und verweisen auf die Originalliteratur.

2. Experimentelle und theoretische Methoden

Dieser Abschnitt gibt einen knappen Überblick über die experimentellen Methoden, die zur Untersuchung der Reaktivität von Metallmonoxid- und hochvalenten Metalloxid-Kationen in der Gasphase eingesetzt werden; die Oxidation von Methan durch FeO^+ soll dabei zur Illustration dieser Techniken dienen. Verwandte Methoden können bei Studien zur Reaktivität von anionischen^[15] und neutralen^[16] Übergangsmetalloxiden angewendet werden.

Die meisten experimentellen Untersuchungen wurden mit Hilfe der Ionen-Cyclotron-Resonanz(ICR)-Massenspektrometrie oder ihrer modernen Fourier-Transform-Variante (FT)ICR-Massenspektrometrie durchgeführt^[17]. Bei dieser Technik werden MO^+ -Ionen im magnetischen Feld eines Cyclotrons gespeichert und durch spezifisch modulierte Radiofrequenzimpulse massenselektiert. Die Reaktivitätsuntersuchungen werden durchgeführt, indem die neutralen Reaktanten durch eine Leck-Apparatur eindiffundieren und die Zeitabhängigkeit der MO^+ - und Produktsignal-Intensitäten ermittelt wird (z.B. $\text{FeO}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$); neutrale Produkte werden in ICR-Experimenten nicht nachgewiesen. Sind geeignete Vorkehrungen zur Thermalisierung der MO^+ -Ionen getroffen^[18], so ist es plausibel anzunehmen, daß die Reaktionen bei thermischen Energien (300 K) stattfinden, so daß ausschließlich exotherme oder nahezu thermoneutrale Prozesse auftre-

ten^[14, 19]. Demzufolge kann die Beobachtung einer bestimmten Ion/Molekülreaktion dazu genutzt werden, thermodynamische Schranken für Produktaustrittskanäle zu bestimmen^[20]. Zudem läßt sich die Zeitabhängigkeit der Ionensignale im Sinne einer Kinetik pseudo-erster Ordnung analysieren und die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten k_r (im allgemeinen mit einem experimentellen Fehler von $\pm 25\%$ behaftet)^[21] mit den aus der kinetischen Gastheorie abgeleiteten Stoßfrequenzen^[22] k_c verglichen werden. Die Effizienz $\phi = k_r/k_c$ kann als Maß für die Reaktivität eines gegebenen MO^+ -Ions gegenüber der eines neutralen Moleküls angesehen werden, und ihr Betrag spiegelt die Rolle thermodynamischer und kinetischer Einschränkungen der jeweiligen Reaktion wider. Weiterhin ermöglichen isotopenmarkierte Substrate die Bestimmung des Einflusses kinetischer Isotopeneffekte (KIE)^[23] auf die Geschwindigkeitskonstanten k_r und die Produktverteilungen^[24]. Diese wiederum geben Einblick in Reaktionsmechanismen, zeigen geschwindigkeitsbestimmende Schritte auf und können Hinweise auf strukturelle und energetische Eigenschaften von Intermediaten im Reaktionsverlauf geben. Mit anderen Techniken wie Ligandenaustauschreaktionen^[13, 25] oder dem stoßinduzierten Zerfall^[26] können zudem die ionischen Produkte strukturell charakterisiert werden. Trotz dieser Vielfalt liefert die (FT)ICR-Massenspektrometrie häufig kein komplettes Bild der Reaktionsmechanismen für die Oxidation organischer Verbindungen RH mit MO^+ -Ionen. Die wesentlichen Gründe hierfür sind erstens die Instabilität der in Abwesenheit von stabilisierenden Stoßpartnern rovibratorisch hochgradig angeregten Begegnungskomplexe $[\text{RH} \cdot \text{MO}^+]$ und zweitens die hohen Reaktionswärmen von Oxidationsreaktionen. Daher werden in (FT)ICR-Experimenten häufig nur die ionischen Endprodukte, nicht jedoch Zwischenstufen oder – wie schon erwähnt – Neutralteilchen beobachtet.

Glücklicherweise ist die Tandem-Massenspektrometrie^[27] unter Verwendung von Multi-Sektorfeldinstrumenten ein komplementäres Verfahren zur Erzeugung und Charakterisierung möglicher Intermediate des untersuchten Prozesses. In diesen Experimenten sind Strukturisomere vermuteter Zwischenstufen mit Hilfe der chemischen Ionisation (CI) geeigneter Vorläufermoleküle zugänglich. So können beispielsweise Intermediate der elementaren Zusammensetzung $[\text{Fe}, \text{C}, \text{H}_4, \text{O}]^+$, von denen man annimmt, daß sie an der Bildung von Methanol aus FeO^+ und Methan beteiligt sind, ausgehend von Mischungen mehrerer Vorläufer durch CI erzeugt werden^[28]: 1) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, N_2O und CH_4 bilden den Begegnungskomplex der Reaktanten $(\text{CH}_4)\text{FeO}^+$, 2) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ führen zur inserierten Spezies $\text{H}_3\text{C}-\text{Fe}^+-\text{OH}$, 3) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $c\text{-C}_3\text{H}_6$ und H_2O ergeben den Carbenkomplex $\text{H}_2\text{C}=\text{Fe}^+-\text{OH}_2$, und 4) aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und CH_3OH geht der Produktkomplex $(\text{CH}_3\text{OH})\text{Fe}^+$ hervor. Mit Hilfe der Stoßaktivierungsmassenspektrometrie (CAMS) und verwandten Techniken können nun sowohl die Strukturen der so gebildeten isomeren Ionen als auch deren Umwandlungsprozesse untersucht werden^[27]. In neuester Zeit wurde das experimentelle Repertoire um die Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)^[29] erweitert und die Methode erfolgreich zur Untersuchung übergangsmetallkatalysierter Oxidationsreaktionen eingesetzt. Bezüglich der Details der etwas komplexeren NRMS-Experimenten sei auf die Originalliteratur verwiesen; wir möchten jedoch betonen, daß diese Technik

nicht nur Einblick in die Strukturen ionischer, sondern auch in die im Verlauf des Oxidationsprozesses gebildeten *neutralen* Produkte gestattet.

Die meisten Experimente zur Thermochemie^[20] von Übergangsmetalloxiden sowie einige Reaktivitätsstudien wurden mit Hilfe einer hochentwickelten massenspektrometrischen Methode durchgeführt, der sogenannten Guided-ion-beam (GIB)-Technik^[30]. Hierbei werden massenselektierte Ionen unter definierten Bedingungen mit unreaktiven Neutralteilchen – etwa einem Edelgas – oder mit einem in bezug auf die zu untersuchende Potentialhyperfläche relevanten Substrat zur Kollision gebracht. So kann beispielsweise die für die Bildung von Fe^+ aus translatorisch angeregtem FeO^+ und Xenon notwendige Energie in die Dissoziationsenergie der Fe^+ -O-Bindung umgerechnet werden; ganz ähnlich kann das Auftreten einer endothermen Ion/Molekülreaktion mit thermodynamischen oder kinetischen Energiebarrieren von Prozessen korreliert werden, z.B. bei $\text{Fe}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{FeO}^+ + \text{CH}_4$. Aufgrund der Energieskala ist diese Technik ein Werkzeug, das hervorragend zur Bestimmung von thermodynamischen Eigenschaften ionischer und neutraler Moleküle geeignet ist. Darüber hinaus wurde die GIB-Technik bei Studien zu zustandsspezifischen Reaktivitäten von Übergangsmetallfragmenten eingesetzt^[31]. Auch exotherm verlaufende Ion/Molekülreaktionen können in GIB-Experimenten untersucht werden, allerdings ist die quantitative Beschreibung der Reaktionsenergetik in solchen Fällen nicht mit der Güte der Analyse von endothermen Prozessen vergleichbar. Ferner sind Untersuchungen an Metalloxiden in der Gasphase mit Hilfe der Flow-tube^[32], Ionenfallen^[33] und Flammen-Ionisations-Massenspektrometrie^[34] erwähnenswert.

In einem allgemeineren Sinn erproben diese verschiedenartigen Massenspektrometrie-Experimente unterschiedliche Bereiche der Potentialhyperfläche eines MO^+/RH -Systems, wie es in Abbildung 1 am Beispiel einer exothermen Hydroxylierung dar-

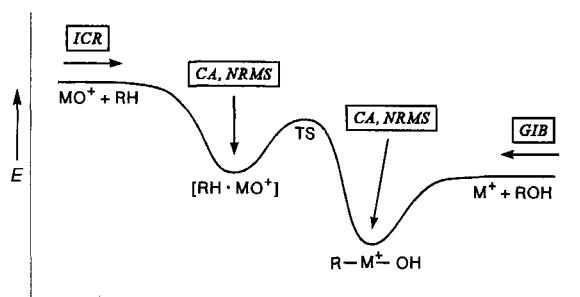


Abb. 1. Exotherme Hydroxylierung von RH mit MO^+ . Die x-Achse entspricht der Reaktionskoordinate. TS = Übergangsstruktur.

gestellt ist. Die (FT)ICR-Technik liefert Informationen über das Auftreten oder Ausbleiben einer exothermen Ion/Molekülreaktion zwischen thermalisierten MO^+ -Ionen und einem Substrat RH, über die Kinetik dieses Prozesses sowie über Isotopeneffekte. Mit der Stoßaktivierung in einem Sektorfeldinstrument kann auf die Konnektivität und Stabilität von Zwischenstufen geschlossen werden. Darüber hinaus kann mit Hilfe der NRMS-Technik die Struktur gebildeter neutraler Produkte ermittelt werden. Schließlich ist die GIB-Methode besonders zur Untersuchung endothermer (Rück)Reaktionen wertvoll, ermöglicht

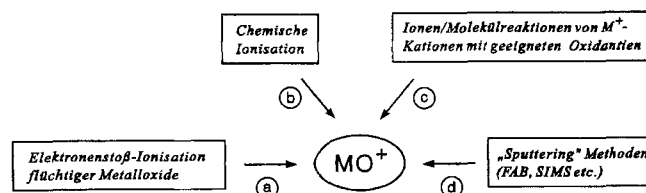
die Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Parameter und liefert Einblicke in die Reaktionsdynamik.

Im Prinzip kann man mit den zur Zeit verfügbaren experimentellen Methoden die Reaktivität nahezu aller Metalloxid-Kationen und -Anionen gegenüber beliebigen Substraten untersuchen; in der Praxis sind diese Experimente jedoch durch Probleme bezüglich der Intensität beim Erzeugen der MO^+ -Ionen limitiert. Desweiteren wird die Interpretation der experimentellen Befunde im Hinblick auf Intermediate und Reaktionsmechanismen durch den in manchen Laboratorien herrschenden Mangel an den zur Isotopenmarkierung notwendigen Einrichtungen erschwert.

Zum Schluß dieses Abschnitts soll noch kurz auf den enormen Fortschritt eingegangen werden, der im letzten Jahrzehnt durch theoretische Methoden geliefert wurde. Neben konventionellen Molekülorbitalrechnungen auf hohem Niveau^[35] haben moderne, auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[36] basierende Methoden wegen ihres ökonomischen Umgangs mit Computerressourcen besondere Bedeutung erlangt^[37]. Obgleich Übergangsmetallkomplexe häufig eine immense Zahl energetisch sehr ähnlicher elektronischer Zustände aufweisen, können mit den heutigen theoretischen Methoden, zumindest bei kleinen Komplexen, recht verlässliche Voraussagen über Energetik und Struktur dieser Verbindungsklasse getroffen werden^[38]. Die theoretischen Ergebnisse stellen eine vielseitige und komplementäre Erweiterung der Resultate von experimentellen Methoden dar und ermöglichen die Interpretation der Ergebnisse im Hinblick auf Minima der Potentialenergiehyperfläche, also mögliche Zwischenstufen. Noch weitaus bemerkenswerter ist das Vermögen, die Eigenschaften der die Minima verbrückenden Übergangsstrukturen zu bestimmen. Folglich sind Parameter wie Geometrien, Aktivierungsbarrieren und harmonische Schwingungsfrequenzen verfügbar, die entscheidende Beiträge bei der Interpretation der experimentellen Befunde liefern. Tatsächlich ist es das fruchtbare Wechselspiel zwischen theoretischen und experimentellen Untersuchungen, das Anlaß zur Hoffnung gibt, verlässliche Auskünfte über komplette Reaktionswege und somit ein tieferes Verständnis des mechanistischen Ablaufs Übergangsmetallkatalysierter Oxidationen zu erhalten^[39].

3. Bildung, Thermochemie und Bindungsverhältnisse von Metalloxid-Ionen

Übergangsmetalloxid-Ionen können im Massenspektrometer auf vier Wegen erzeugt werden (Schema 2). Selbstverständlich wird bei Reaktivitätsuntersuchungen die Wahl der jeweiligen Methode sowohl vom experimentellen Aufbau als auch von den absoluten Ausbeuten bei der Herstellung der Metalloxide abhängen.



Schema 2.

Die Elektronenstoß-Ionisation (Methode a) kann zum Erzeugen von Metalloxid-Ionen aus flüchtigen Vorläufermolekülen eingesetzt werden, wie etwa CuO_n^+ aus wasserfreiem Kupfer(II)-nitrat ($n=1-2$)^[40], OsO_n^+ aus Osmium(VIII)-tetroxid ($n=1-4$)^[41] und das hochvalente Radikalkation $\text{CH}_3\text{ReO}_3^+$ aus der analogen Neutralverbindung^[42]. Die chemische Ionisation der Mischungen von diversen metallorganischen Reagentien mit geeigneten Oxidantien (Methode b) wurde zur Herstellung von MO^+ -Ionen verwendet, beispielsweise von FeO^+ aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und N_2O ^[28] sowie von FeO_n^+ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und O_2 ($n=1-4$)^[43]. Für die meisten Reaktivitätsstudien wurden die Metalloxid-Ionen durch Ion/Molekülreaktionen von isolierten Metall-Ionen M^+ und Sauerstoffatom-Donoren wie molekularem O_2 , Oxiran, N_2O oder Ozon hergestellt (Methode c)^[44]. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, daß durch die wohldefinierten Bedingungen die Bildung von elektronisch angeregten Ionen nahezu ausgeschlossen werden kann. Schließlich lassen sich fast alle MO^+ -Ionen aus den korrespondierenden Metallsalzen durch Sputtering-Verfahren (Methode d in Schema 2) wie Sekundärionen- oder Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrometrie (SIMS bzw. FABMS) herstellen^[45]; gleichwohl erschweren die vergleichsweise geringen MO^+ -Ionenströme dieser Methoden und auch der experimentelle Aufbau häufig weitere Reaktivitätsuntersuchungen.

Auch die Thermoionisation in Flammen^[34] wurde zum Erzeugen von MO^+ -Ionen eingesetzt, doch verhindern auch hier die experimentellen Bedingungen oftmals weitere Reaktivitätsstudien mit organischen Substraten. Leider sind bisher nur wenige MO^+ -Ionen mit Hilfe von Photoionisationsmethoden untersucht worden; hervorzuheben sind die Arbeiten von Dyke et al.^[46]. Photoionisationsexperimente sind besonders wünschenswert, da sie die Zuordnung von elektronischen Grundzuständen, die Untersuchung zustandsspezifischer Reaktivitäten sowie die spektroskopische Charakterisierung von Reaktanten, Intermediaten und Produkten ermöglichen.

Die Erschließung der Thermochemie von MO^+ -Ionen begann in den sechziger Jahren mit der Entwicklung der Knudsen-Massenspektrometrie^[47]. In jüngerer Zeit wurde der größte Teil des damals bestimmten Datenmaterials mit Hilfe fortgeschrittener Techniken verfeinert, wobei insbesondere die Studien von Armentrout und Mitarbeitern signifikante Fortschritte brachten^[48]. In Abbildung 2 sind die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) der MO^+ -Ionen der ersten Übergangsmetallreihe aufgetragen. In Übereinstimmung mit der bekannten Oxophilie der frühen Übergangsmetalle Sc, Ti und V ist es nicht überraschend, daß deren Werte für $\text{BDE}(\text{M}^+-\text{O})$ relativ groß sind (Tabelle 1) und die von vielen anderen Molekülen übersteigen. So kann isoliertes Sc^+ Sauerstoffatome aus Carbonylverbindungen ab-

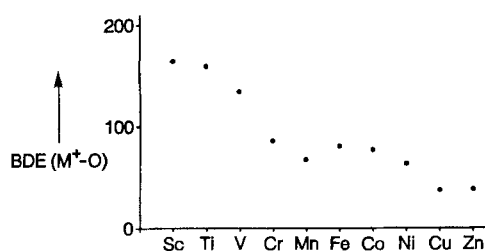


Abb. 2. Bindungsdissoziationsenergien (BDE in kcal mol^{-1}) der Übergangsmetallmonoxid-Ionen MO^+ der ersten Reihe (Daten aus Lit. [48] entnommen).

Tabelle 1. Experimentell bestimmte Bindungsdissoziationsenergien BDE [kcal mol^{-1}] mit Fehlerbereichen F von zweiatomigen Übergangsmetalloxid-Kationen.

MO^+	BDE	F	MO^+	BDE	F	MO^+	BDE	F
ScO^+	164 [a]	± 2	YO^+	170 [c]	± 5	LaO^+	206 [f]	± 4
TiO^+	159 [a]	± 2	ZrO^+	201 [c]	± 8	HfO^+	173 [c]	± 5
VO^+	134 [a]	± 2	NbO^+	207 [d]	± 53	TaO^+	188 [c]	± 15
CrO^+	86 [b]	± 3	MoO^+	113 [c]	± 19	WO^+	126 [c]	± 10
MnO^+	68	± 3	TcO^+	–	–	ReO^+	–	–
FeO^+	81 [b]	± 2	RuO^+	88 [j]	± 2	OsO^+	100 [g]	± 12
CoO^+	77 [b]	± 2	RhO^+	70 [j]	± 2	IrO^+	59 [c]	[e]
NiO^+	63 [b]	± 2	PdO^+	34 [j]	± 3	PtO^+	59 [c]	± 7
CuO^+	37 [b]	± 3	AgO^+	28 [j]	± 2	AuO^+	[h]	–
ZnO^+	38 [b]	± 3	CdO^+	–	–	HgO^+	–	–

[a] Lit. [48 b]. [b] Lit. [48 a]. [c] Lit. [20 b, d]. [d] Lit. [44 b]. [e] Es wurde kein Fehlerbereich angegeben. [f] D. E. Clemmer, N. F. Dalleska, P. B. Armentrout, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 259. [g] Lit. [41]. [h] Zur Beobachtung von AuO^+ siehe: A. Hecq, M. Vandy, M. Hecq, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2876; C. R. Allen, *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, 5182. [i] Y.-M. Chen, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.*, im Druck.

spalten, wobei ScO^+ -Ionen und das entsprechende neutrale Alken entstehen^[49]. Für die Übergangsmetalle der Gruppen 6–10 ($\text{Cr}^+ - \text{Ni}^+$) finden sich moderate Werte für $\text{BDE}(\text{M}^+-\text{O})$ zwischen 63 und 86 kcal mol^{-1} , während für die späten Übergangsmetalle Cu und Zn Werte unter 40 kcal mol^{-1} erhalten wurden. Diese Tendenz ist auch bei den BDEs anderer Übergangsmetallkationen, etwa $\text{BDE}(\text{M}^+-\text{H})$ oder $\text{BDE}(\text{M}^+-\text{CH}_3)$, beobachtbar^[50]. Bedingt durch die höhere Oxidationsstufe in MO^+ -Ionen sind die entsprechenden Werte der BDEs der neutralen Metalloxide MO um 10–20 kcal mol^{-1} größer als die der Kationen^[51], wie aus dem Anstieg der Ionisierungsenergien (IE) der Metalloxide im Vergleich zu den der Metallatome ersichtlich ist (Tabelle 2). Für die Oxide der zweiten und dritten Übergangs-

Tabelle 2. Ionisierungsenergien IE [eV] der Übergangsmetallatome M und der zweiatomigen Oxide MO [a].

M	IE (M)	IE (MO)	M	IE (M)	IE (MO)	M	IE (M)	IE (MO)
Sc	6.5	6.4	Y	6.4	5.9	La	5.6	4.9
Ti	6.1	6.6	Zr	6.8	6.1	Hf	7.0	7.6
V	6.7	7.5	Nb	5.5	6.1	Ta	7.9	7.9
Cr	6.7	7.9	Mo	7.1	8.0	W	8.0	9.1
Mn	7.4	8.7	Tc	7.3	–	Re	7.9	–
Fe	7.9	8.9	Ru	7.4	8.9	Os	8.5	10.1
Co	7.9	8.9	Rh	7.5	8.6	Ir	9.0	10.1
Ni	7.6	9.5	Pd	8.3	9.8	Pt	9.0	10.1
Cu	7.7	9.0	Ag	7.6	8.6	Au	9.2	–
Zn	9.4	> 10.1 [b]	Cd	9.0	–	Hg	10.4	–

[a] Werte aus den Zitaten in Tabelle 1 und Lit. [51 a] entnommen. [b] Untere Grenze gemäß Lit. [47 c, 48 a].

metallreihe ist noch kein vollständiger Datensatz verfügbar, und ein Blick auf die Fehlerbereiche in Tabelle 1 zeigt deutlich, daß die Ergebnisse hier weniger genau sind als die der GIB-Experimente. Trotzdem verläuft die Tendenz der Werte parallel zu der der ersten Übergangsmetallreihe (hohe Werte für die Dissoziationsenergien für die frühen, niedrige für die späten Metalle). Für eine gegebene Gruppe im Periodensystem scheinen die BDE-Werte zu den schwereren Elementen hin anzusteigen; jedoch ist die präzise Abfolge durch ein kompliziertes Wechselspiel von elektronischen Grundzuständen, Orbitalüberlappung sowie von relativistischen Effekten bestimmt^[52, 53].

Carter und Goddard III haben für die 3d-Übergangsmetalle die elektronischen Grundzustände und Bindungseigenschaften der MO⁺-Ionen mit der Valence-bond(VB)-Theorie vorhergesagt^[54]. Obwohl Organiker mit der Beschreibung von Bindungseigenschaften mit Hilfe des äquivalenten Molekülorbital(MO)-Bildes in der Regel vertrauter sind, ermöglichen beide Theorien die Beschreibung der wesentlichen Bindungseigenschaften in Metalloxid-Kationen, des größten Teils der Thermodynamik und die Voraussage von Symmetrien und Multiplizitäten der elektronischen Grundzustände^[39, 55]. Abbildung 3 zeigt für drei

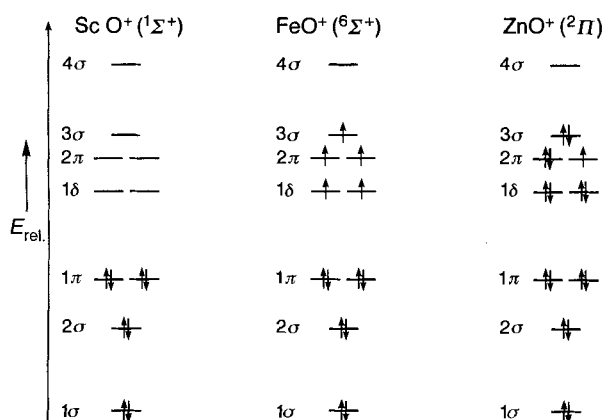


Abb. 3. Schematisches Molekülorbitaldiagramm der repräsentativen Übergangsmetallmonoxid-Kationen ScO⁺, FeO⁺ und ZnO⁺ (dargestellt sind nur die Valenzorbitale, eine Diskussion findet sich in Lit. [39]).

repräsentative Beispiele (ScO⁺, FeO⁺ und ZnO⁺) die Besetzung der Valenzmolekülorbitale. Im Grundzustand von ScO⁺ sind alle bindenden Valenzorbitale (1σ, 2σ und 1π) doppelt besetzt und die verbleibenden Orbitale unbesetzt, was zu einem Low-spin-¹Σ⁺-Grundzustand und einer hohen BDE (164 kcal mol⁻¹) führt; dies trägt der hohen Oxophilie der frühen Übergangsmetalle Rechnung. Im High-spin-Grundzustand des FeO⁺-Ions (⁶Σ⁺) sind dagegen neben den doppelt besetzten bindenden Orbitalen alle fünf 1δ-, die 2π- und 3σ-Orbitale einfach besetzt, woraus eine relativ niedrige BDE von 81 kcal mol⁻¹ für FeO⁺ resultiert. In ZnO⁺ sind schließlich alle Orbitale, außer einem antibindenden Orbital, doppelt besetzt, und entsprechend niedrig ist die BDE (38 kcal mol⁻¹). Als einfache Merkregel^[54] kann man die Metalloxide von ScO⁺–CrO⁺ als Analoga von Kohlenmonoxid betrachten, wohingegen die Bindungssituation der Oxide FeO⁺–CuO⁺ eher der eines Triplett-Sauerstoffmoleküls ähnelt^[39, 54]. Wie wir später noch zeigen, erlangt die simple Analogie zu CO bzw. O₂ in der Beschreibung der MO⁺-Grundzustände, insbesondere bei der Interpretation von Reaktivitätsmustern Bedeutung.

Durch ab-initio-Rechnungen wurde kürzlich die aus der VB-Analyse resultierende bildhafte Beschreibung der Bindungssituation in MO⁺-Ionen auch quantitativ belegt (Tabelle 3)^[39, 55]. Diese Rechnungen ergaben eine CO-ähnliche Bindungsbeschreibung für die Low-spin-Grundzustände der frühen Übergangsmetalloxide (ScO⁺–CrO⁺) und O₂-ähnliche Bindungsverhältnisse für FeO⁺–CuO⁺, wobei das MnO⁺-Ion eine Position zwischen beiden Beschreibungsansätzen einnimmt. In Übereinstimmung mit diesem Bild weisen FeO⁺, CoO⁺, NiO⁺ und CuO⁺ High-spin-Grundzustände anstelle von Low-spin-

Tabelle 3. Anregungsenergien ΔE und Bindungslängen r der elektronischen Grundzustände und der ersten angeregten Zustände der Übergangsmetalloxid-Kationen der ersten Reihe [a].

MO ⁺	Zustand	Besetzung [b]	r _{MO} [Å]	ΔE [eV]
ScO ⁺	¹ Σ ⁺	1σ ² 2σ ² 1π ⁴	1.60	0.0
TiO ⁺	² Δ	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ¹	1.58	0.0
	² Σ ⁺	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 3σ ¹	1.58	1.3
VO ⁺	³ Σ ⁻	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ²	1.54	0.0
	³ Δ	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ¹ 3σ ¹	1.55	1.4
CrO ⁺	⁴ Σ ⁺	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ² 3σ ¹	1.55	0.0
	⁴ Π	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ² 2π ¹	1.57	0.1
	² Δ	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ³	1.50	1.2
MnO ⁺	⁵ Π	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ² 2π ¹ 3σ ¹	1.59	0.0
	⁵ Σ ⁺	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ² 2π ²	1.58	0.1
	⁷ Π	1σ ² 2σ ² 1π ³ 1δ ² 2π ² 3σ ¹	1.83	0.5
	³ Δ	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ³ 3σ ¹	1.51	1.5
FeO ⁺	⁶ Σ ⁺	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ² 2π ² 3σ ¹	1.62	0.0
	⁴ Δ	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ³ 1π ²	1.56	1.0
CoO ⁺	⁵ Δ	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ³ 2π ² 3σ ¹	1.63	0.0
	³ Σ ⁻	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ⁴ 1π ²	1.55	1.0
NiO ⁺	⁴ Σ ⁻	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ⁴ 2π ² 3σ ¹	1.63	0.0
	⁴ Δ	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ³ 2π ² 1σ ²	1.74	1.1
	² Δ	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ⁴ 2π ² 3σ ¹	1.62	1.3
CuO ⁺	³ Σ ⁻	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ⁴ 2π ² 3σ ²	1.76	0.0
	³ Π	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ⁴ 1π ³ 3σ ¹	1.75	0.8
	¹ Δ	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ⁴ 2π ² 3σ ²	1.73	1.4
ZnO ⁺	² Π	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ⁴ 2π ² 3σ ²	1.83	0.0
	⁴ Π	1σ ² 2σ ² 1π ⁴ 1δ ⁴ 2π ³ 3σ ¹ 4σ ¹	1.74	1.6

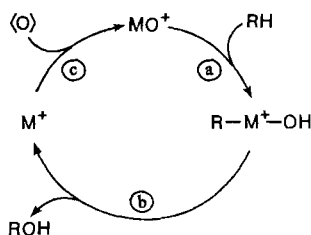
[a] Ergebnisse aus Dichtefunktional-ab-initio-Rechnungen; siehe Lit. [39] und [55].

[b] Zur Bezeichnung der Orbitale siehe Abbildung 2.

Zuständen mit gepaarten Elektronen auf, ganz analog zur Singulett-Triplett-Aufspaltung in molekularem Sauerstoff. Diese Zuordnung der elektronischen Grundzustände stimmt gut mit den Voraussagen von Carter und Godard III überein^[54], obwohl bezüglich der Besetzung der 1δ- und 3σ-Orbitale einige Differenzen bestehen. Die Abweichungen sind darin begründet, daß das Metallatom im elektronischen Grundzustand von MO⁺ in seiner jeweiligen s¹dⁿ-Konfiguration an der Bindung teilnimmt^[39]. Ferner weisen die Resultate darauf hin, daß die Beschreibung von Metalloxid-Spezies im Sinne einer Doppelbindung zwischen dem Metall und dem Sauerstoffatom etwas irreführend ist; dennoch werden wir der Einfachheit halber dieses Bild beibehalten^[56].

Leider wurden Metalloxid-Ionen bisher nur vereinzelt spektroskopisch charakterisiert. Die Zuordnung elektronischer Grundzustände, die aus den wenigen verfügbaren experimentellen Arbeiten abgeleitet wurde, stimmt jedoch gut mit den theoretischen Voraussagen überein: TiO⁺ (²Δ) und TiO⁺ (²Σ) mit einer experimentell bestimmten Anregungsenergie (ΔE_{exp.}) von 1.5 eV^[57], VO⁺ (³Σ⁻) und VO⁺ (³Δ) mit ΔE_{exp.} = 1.2 eV^[58], CrO⁺ (⁴Σ⁺)^[59], FeO⁺ (⁴Δ)^[60], ZrO⁺ (²Σ⁺)^[61] und HfO⁺ (²Σ⁺)^[61].

Vom chemischen Standpunkt aus gesehen, kann eine katalytische Aktivität für diejenigen Metalle erwartet werden, für die einerseits BDE(M⁺–O) genügend gering und BDE(M⁺–H) und/oder BDE(M⁺–CH₃) ausreichend groß sind, um den ersten Schritt der Reaktion (Schritt a in Schema 3) exotherm zu halten. Andererseits muß aber auch BDE(M⁺–O) groß genug sein, um die erneute Oxidation des reduzierten Metallzentrums mit einem geeigneten O-Atom-Donor gemäß Reaktion c zu ermöglichen.

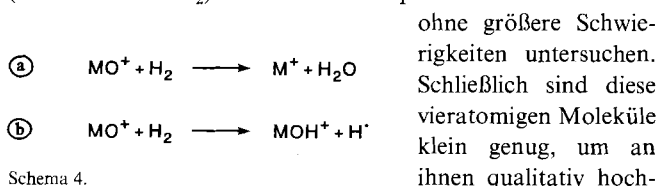


Schema 3.

Die Ionisierungsenergie (IE) des Metalloxids (Tabelle 2) sollte die des organischen Substrats nicht überschreiten, da eine hohe IE leicht einen Elektronentransfer vom Substrat zum MO^+ -Ion ermöglichen und somit zu entsprechenden organischen Radikalkationen führen würde; dies hätte vermutlich eine geringe Produktspezifität zur Folge. Desweiteren wurden für die verschiedenen elektronischen Zustände der MO^+ -Ionen Unterschiede in den Reaktivitäten vorhergesagt^[39]. Beispielsweise sollte der High-spin-Grundzustand von FeO^+ ($^6\Sigma$) vorwiegend an Atom- oder Gruppenabsplattungen sowie an Elektronentransfers beteiligt sein, während der Low-spin-Zustand FeO^+ ($^4\Delta$) auch für komplexere Reaktionen wie Gerüstumlagerungen oder Hydridübertragungen geeignet ist. Die in bezug auf synchrone C–H-Bindungsaktivierungen erhöhte Reaktivität der Low-spin-Zustände kann dem Umstand zugeordnet werden, daß solche Zustände sowohl hochliegende, doppelt besetzte als auch niedrig liegende, unbesetzte Molekülorbitale aufweisen, die ihrerseits mit den σ^* - und σ -Orbitalen der zu brechenden R–H-Bindung in Wechselwirkung treten können^[62]. In Metalloxid-Kationen mit High-spin-Grundzuständen sind diese günstigen HOMO/LUMO-Wechselwirkungen nicht möglich. Dieses einfache Bild wird jedoch dadurch kompliziert, daß aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungseffekten Übergänge zwischen den Potentialkurven von Zuständen unterschiedlicher Multiplizität und Symmetrie möglich werden; wir werden darauf später noch eingehen. Höchstwahrscheinlich ist die Leichtigkeit des Übergangs zwischen elektronischen Zuständen der wesentliche Grund für die besondere Reaktivität von Übergangsmetallverbindungen.

4. Reaktionen von Metalloxid-Kationen mit Kohlenwasserstoffen

Bevor wir Reaktionen von MO^+ -Ionen mit organischen Substraten behandeln, ist es sinnvoll, kurz auf die denkbar einfachste Umsetzung einzugehen, nämlich auf die Reaktion von MO^+ -Ionen mit molekularem Wasserstoff zu M^+ -Ionen und H_2O , die wegen ihrer scheinbaren Simplizität zu einem attraktiven Modellsystem für Experimentatoren und für Theoretiker geworden ist. Es sind nicht nur die meisten thermochemischen Daten von Reaktanten und Produkten bekannt (und für die wenigen fehlenden Spezies lassen sich vernünftige Abschätzungen aus Literaturquellen machen), so daß thermochemische Schranken für die Reaktionen in Schema 4 aufgestellt werden können. Darüber hinaus lassen sich die Reaktionen von MO^+ -Ionen mit H_2 (oder HD und D_2) mit fast allen experimentellen Methoden



Schema 4.

wertige Rechnungen verläßlich und mit befriedigender Genauigkeit durchzuführen.

Im Falle der frühen Übergangsmetalloxid-Kationen ScO^+ – VO^+ sowie für ZrO^+ und NbO^+ kann bei Raumtemperatur aus thermodynamischen Gründen weder Reaktion a noch Reaktion b in Schema 4 stattfinden (Tabelle 4)^[62, 63]. Regt man die

Tabelle 4. Effizienz ϕ [%], Produktverteilung [%] und Reaktionswärme ΔH_r [kcal mol^{–1}] für die Bildung von M^+ und H_2O in den Reaktionen von MO^+ mit molekularem Wasserstoff (siehe Schema 4) [a, b].

MO^+	ϕ	$\text{MOH}^+ + \text{H}^+$	$\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$	ΔH_r
ScO^+	<0.01			46
TiO^+	<0.01			43
VO^+	<0.01			21
CrO^+	<0.01			–31
MnO^+	15	75	25	–49
FeO^+	1 [c]		100	–36
CoO^+	0.1 [c]		100	–41
NiO^+	0.2		100	–54
OsO^+	0.5		100	–17

[a] Für eine Reihe anderer MO^+ -Ionen wird die Absplattung eines H-Atoms beobachtet, wenn MO^+ translatorisch angeregt wird; siehe Lit. [63]. [b] Daten aus Lit. [18, 41, 62, 64, 66, 70, 80]; für weitere Details wird auf den Text und die Originalliteratur verwiesen. [c] Es sei auf die etwas niedrigere Effizienz hingewiesen, die von Armentrout et al. gemessen wurde; siehe Lit. [65].

MO^+ -Ionen ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) jedoch translatorisch an, so finden beide Reaktionen an den thermochemischen Schwellenwerten statt, was als deutlicher Hinweis auf die Abwesenheit signifikanter kinetischer Barrieren für beide Reaktionen zu werten ist. Im Gegensatz dazu ist die Bildung von Wasser (Reaktion a) bei CrO^+ – ZnO^+ deutlich exotherm, und bei MnO^+ , CuO^+ und ZnO^+ ist darüber hinaus die H-Abstraktion (Reaktion b) energetisch möglich. Ungeachtet der günstigen Thermochemie reagieren CrO^+ , CoO^+ sowie NiO^+ kaum (oder überhaupt nicht) mit molekularem Wasserstoff, und bei FeO^+ ist die Reaktion erstaunlich langsam und tritt nur bei einer von hundert Kollisionen ein^[18, 64]. Kürzlich wurden Zweifel an der gemessenen thermischen Geschwindigkeitskonstante für FeO^+ und H_2 geäußert^[65], doch wurden die allgemeinen Merkmale der Reaktion bestätigt. Effizient unter allen MO^+/H_2 -Systemen ist allein die Reaktion von MnO^+ mit H_2 ; sie führt zu MnOH^+ (75%) und Mn^+ (25%) als ionischen Produkten^[66]. Aufgrund von Intensitätsproblemen konnten CuO^+ und ZnO^+ bisher experimentell noch nicht untersucht werden. Desweiteren wurde für OsO^+ , dem FeO^+ -Homologen der dritten Übergangsmetallreihe, der langsame Ablauf von Reaktion a berichtet^[41].

Eine Erklärung für die hohe Effizienz von MnO^+ bei Reaktion a in Schema 4 bietet die Annahme, daß als erster Schritt eine exergonische Absplattung eines H-Atoms stattfindet, die zu einem schwach gebundenen Komplex $[\text{H} \cdots \text{MnOH}^+]$ führt; dieses rovibratorisch angeregte Intermediat kann nur entweder unter Bildung einer zweiten O–H-Bindung und anschließender reduktiven Eliminierung von Wasser umlagern (Reaktion a) oder unter Verlust eines H-Atoms (Reaktion b) abreagieren^[66]. Eine detaillierte Analyse^[66] zeigt als hervorstechendes Merkmal des MnO^+/H_2 -Systems (und auch anderer MnO^+/RH -Paare), daß bei der Absplattung eines H-Atoms nahezu keine Aktivie-

rungsenergie aufgebracht werden muß^[67]. Aus diesem Grund wird die Reaktion in erster Linie von den intrinsischen thermodynamischen Eigenschaften gesteuert und nicht durch die Erniedrigung von Aktivierungsenergiebarrieren in Verbindung mit der H–H-Bindungsaktivierung. Unabhängige Untersuchungen aus Armentrouts^[65] und aus unserem Laboratorium^[18, 39] zeigen, daß die Energiebarriere für die Wasserbildung gemäß Reaktion a aus Schema 4 nicht nur durch eine kompakte Vierzentren-Übergangsstruktur auf dem Weg zu den Produkten bestimmt ist, sondern auch durch die Überschneidung der Potentialkurven der High-spin- und Low-spin-Zustände des FeO^+/H_2 -Systems.

Einige wesentliche Eigenschaften des FeO^+/H_2 -Systems sind in Abbildung 4 vereinfacht abgebildet. Die Reaktion von FeO^+

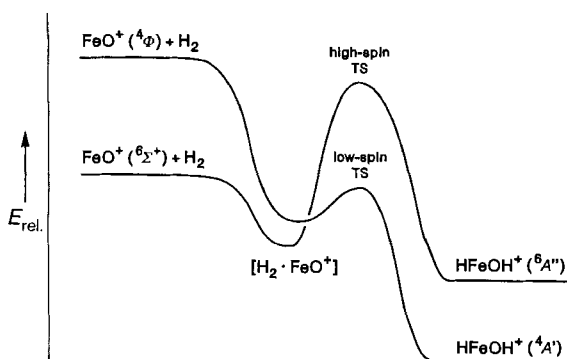


Abb. 4. Reaktion von FeO^+ -Ionen mit H_2 . High-spin- und Low-spin-Übergangsstrukturen entsprechen high-spin bzw. low-spin TS.

($6\Sigma^+$) mit H_2 zu Fe^+ ($6D$) und Wasser wurde mit ab-initio-Rechnungen in einer Kombination aus DFT- und hochgezückelten MO-Näherungen untersucht^[39]. Diesen Rechnungen zufolge liegt die Übergangsstruktur des High-spin-Eintrittskanals energetisch zu hoch, um für die bei thermischen Energien ablaufende Reaktion verantwortlich gemacht werden zu können. Dagegen liegt die Übergangsstruktur auf der Low-spin-Hyperfläche, die sich aus einem angeregten Quartett-Zustand des FeO^+ -Ions (4Φ oder $4A$) ableitet, energetisch relativ niedrig. Demzufolge tritt bei Reaktion a in Schema 4 für $M = \text{Fe}$ bei thermischen Energien ein Übergang zwischen Sextett- und Quartett-Hyperfläche auf, der durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht wird. Diese Argumentation stimmt mit dem Fehlen signifikanter kinetischer Isotopeneffekte für die Aktivierung von H_2 , HD und D_2 überein^[18]. Die qualitative Analyse deutet ferner darauf hin, daß eine niedrigere Energiebarriere für den Übergang auf der Low-spin-Hyperfläche ein generelles Merkmal bei H–H- und C–H-Aktivierungen durch späte Übergangsmetalloxid-Ionen ist, da Bindungsbildung und -bruch synchron nur in den Low-spin-Zuständen auftreten können^[39]. Hieraus folgt, daß die sehr kleine Effizienz der Reaktivität später Übergangsmetall-Kationen MO^+ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni) mit H_2 keineswegs eine ungünstige Thermochemie widerspiegelt; wichtig ist vielmehr die Tatsache, daß diese Reaktionen durch Energiebarrieren und Übergänge zwischen High-spin-Hyperflächen des Grundzustands von MO^+ auf Low-spin-Hyperflächen kontrolliert werden und letztere erst zur Produktbildung führen.

4.1. Reaktionen von MO^+ -Ionen mit Alkanen

Ein zentrales Interesse zeitgenössischer Chemie von Kohlenwasserstoffen gilt der Hydroxylierung nichtaktivierter C–H-Bindungen. Beispielsweise wurden kürzlich die effiziente Umwandlung von Methan zu Methanol oder von Benzol zu Phenol als eine der zehn großen Herausforderungen für die Katalyse bezeichnet^[68]. Darüber hinaus ist die Aktivierung von C–H-Bindungen höherer gesättigter Kohlenwasserstoffe – etwa die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon – von ökonomischem Interesse^[5]. In diesem Abschnitt werden wir einen Überblick über den aktuellen Stand und die Bedeutung der Reaktionen von Alkanen mit Übergangsmetalloxid-Kationen in der Gasphase geben.

4.1.1. Methan

Die Effizienz ϕ und die Produktverteilungen für die Reaktionen von Methan mit MO^+ -Ionen, soweit sie bisher untersucht worden sind, sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Berücksichtigt

Tabelle 5. Effizienzen ϕ [%] und Produktverteilungen [%] der Reaktionen von MO^+ mit Methan [a, b].

MO^+	ϕ	$\text{MOH}^+ + \text{CH}_3$	$\text{MCH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$
MnO^+	40	100		< 1
FeO^+	20 [c]	57	2	41
CoO^+	0.5 [c]			100
NiO^+	20			100
PtO^+	100		75	25

[a] Die Daten wurden Lit. [66, 69–71, 75] entnommen; für weitere Details wird auf den Text und die Originalliteratur verwiesen. [b] Auch OsO^+ reagiert effizient mit Methan [41]; das einzige Produkt entspricht jedoch der Dehydrierung und nicht der Oxidation (siehe Text). [c] Es sei auf die etwas niedrigere Effizienz hingewiesen, die von Armentrout et al. gemessen wurde; siehe Lit. [65].

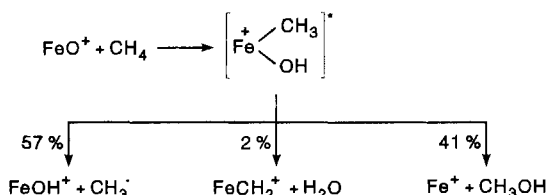
man, daß die im Vergleich zu H_2 größere Polarisierbarkeit von Methan die Effizienz einer Ion/Molekülreaktion steigert, so sind die Tendenzen bei den Werten für die Übergangsmetalloxide der ersten Reihe den bereits für die Aktivierung von H_2 diskutierten recht ähnlich. So reagiert MnO^+ schnell über eine einfache Abspaltung von H•-Radikalen ausschließlich zu MnOH^+ ^[66], während FeO^+ zwar etwas weniger effizient reagiert, jedoch neben anderen Produkten auch Methanol als neutrales Produkt liefert^[28, 39, 69]. Wie erwartet reagieren die frühen Übergangsmetalloxide ScO^+ und TiO^+ überhaupt nicht; auch eine Aktivierung von Methan durch VO^+ und CoO^+ findet kaum statt^[44, 62, 65, 70]. Die einzige Ausnahme bildet NiO^+ , das mit Methan und höheren Alkanen deutlich schneller reagiert als mit H_2 ^[71].

Besondere Aufmerksamkeit hat die Reaktion von FeO^+ mit CH_4 auf sich gezogen^[28]; die reduktive Eliminierung von Methanol entspricht formal einem Sauerstoffatom-Transfer vom Metalloxid zum Methan, und der Prozeß kann als Modell für die Hydroxylierung von Alkanen betrachtet werden. Die experimentellen und theoretischen Analysen dieser Reaktion zeigen^[28, 39], daß sie mit der Aktivierung der C–H-Bindung beginnt und zunächst zum Fe^{III} -Insertionsprodukt $\text{H}_3\text{C}–\text{Fe}^+–\text{OH}$ führt (Schema 5). Diese rovibratorisch angeregte Spezies ist

Tabelle 6. Charakteristische Fragmente in den CA-Massenspektren von $[\text{Fe}, \text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+$ -Isomeren, die durch chemische Ionisation geeigneter organischer Vorläufermoleküle mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zugänglich sind [a, b].

Vorläufer	Ionen-Struktur	$\text{Fe}(\text{OH}_2)^+$	FeOH^+	FeO^+	FeCH_3^+	FeCH_2^+	Fe^+
$\text{CH}_4/\text{N}_2\text{O}$	$(\text{CH}_4)\text{FeO}^+$	1	20	100	1	15	50
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$	$\text{CH}_3-\text{Fe}^+-\text{OH}$		100	4	9	4	
<i>c</i> - $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_2=\text{Fe}^+-\text{OH}_2$	25	6			100	15
CH_3OH	$(\text{CH}_3\text{OH})\text{Fe}^+$		50	2			100

[a] Die Ionenintensitäten sind in Prozent relativ zum Basispeak angegeben; aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Intensitäten $< 1\%$ weggelassen. [b] Daten aus Lit. [28] entnommen.



Schema 5.

das Schlüsselintermediat, das anschließend in die Produkte $\text{FeOH}^+ + \text{CH}_3^{\cdot}$, $\text{FeCH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ zerfällt. Wie in Abschnitt 2 angedeutet, wurden die chemische Ionisation geeigneter Vorläufermoleküle, Isotopenmarkierungs-Untersuchungen und CA-Massenspektrometrie verwendet, um Strukturisomere zu charakterisieren, die auf dem Weg zu den Produkten vermutlich durchlaufen werden^[28]. Die wesentlichen CA-Daten und die jeweiligen Vorstufen sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Das Isomer $(\text{CH}_4)\text{FeO}^+$ (Tabelle 6, Zeile 1) entspricht dem Begegnungskomplex der Reaktanten, wie aus dem strukturindikativen Signal für FeO^+ hervorgeht. Das Schlüsselintermediat der Methan-Hydroxylierung $\text{H}_3\text{C}-\text{Fe}^+-\text{OH}$ kann aus Methansulfonsäure und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ generiert werden und ist durch konkurrierende Verluste von CH_3^{\cdot} und OH^{\cdot} charakterisiert, die ihrerseits zu FeOH^+ und FeCH_3^+ führen. Das Verhältnis beider Fragmente stimmt mit der im Vergleich zu $\text{BDE}(\text{Fe}^+-\text{CH}_3)$ größeren BDE von Fe^+-OH überein (59 kcal mol^{-1} bzw. 79 kcal mol^{-1})^[20, 72]. Beim Carbenkomplex $\text{H}_2\text{C}=\text{Fe}^+(\text{OH}_2)$ wird ein charakteristischer Wasserverlust beobachtet, was das Auftreten von FeCH_2^+ in der Reaktion von FeO^+ mit Methan bei thermischen Energien erklärt. Schließlich dominiert im CA-Massenspektrum des Produktkomplexes $(\text{CH}_3\text{OH})\text{Fe}^+$ der Verlust des intakten Liganden unter Bildung von Fe^+ -Ionen. Ähnlich der Reaktion von FeO^+ mit H_2 , tritt auch bei der Hydroxylierung von Methan wahrscheinlich als Schlüsselschritt ein Übergang von der High-spin- zur Low-spin-Hyperfläche auf. Wie bereits erwähnt, kann die im Vergleich zur H_2 -Oxidation ($\phi = 0.01$) verbesserte Effizienz der Oxidation von Methan ($\phi = 0.2$) durch die bessere Polarisierbarkeit von Methan erklärt werden^[74], die ihrerseits die Lebensdauer des Begegnungskomplexes erhöht und für CH_4 den Energiebedarf der stärker polarisierten Vierzentren-Übergangsstruktur verringert^[39].

Auch OsO^+ - und PtO^+ -Ionen aktivieren Methan; allerdings unterscheiden sich die Reaktivitäten dieser Oxide der dritten Übergangsmetallreihe deutlich von der ersten Reihe. So reagieren PtO^+ -Ionen mit Stoßfrequenz ($\phi = 1$) und liefern überwiegend den Carbenkomplex PtCH_2^+ und Wasser^[75], wohingegen das homologe NiO^+ fünfmal langsamer reagiert und ausschließlich Ni^+ -Ionen und Methanol bildet^[71]. Ganz ähn-

lich wird Methan durch FeO^+ oxidiert, hingegen dehydriert das homologe OsO^+ Methan ausschließlich zu einem Komplex der Zusammensetzung $[\text{Os}, \text{C}, \text{H}_2, \text{O}]^+$ ($\phi = 0.6$)^[41]. Sekundärreaktionen deuten darauf hin, daß dieses Produkt vermutlich die Struktur $\text{O}=\text{Os}^+=\text{CH}_2$ und nicht die eines Formaldehyd-Komplexes $(\text{CH}_2\text{O})\text{Os}^+$ aufweist. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß Methan auch durch nackte Os^+ -Ionen dehydriert wird und $\text{Os}^+=\text{CH}_2$ bildet^[41, 76]. Offensichtlich ist das Sauerstoffatom in OsO^+ an der Aktivierung von Methan nicht aktiv beteiligt. Die unterschiedliche Reaktivität von MO^+ aus der dritten Übergangsmetallreihe und deren Analoga aus der ersten kann teilweise auf thermodynamische Eigenschaften zurückgeführt werden, die sich aus der signifikant höheren Stabilität der $\text{M}^+=\text{CH}_2$ -Bindung der Übergangsmetalle der dritten Reihe ergeben^[77].

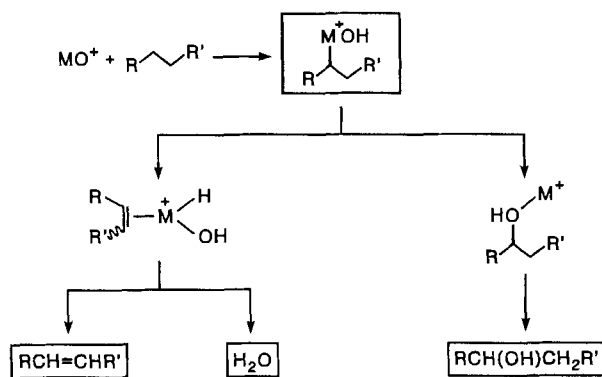
4.1.2. Höhere Alkane

Generell reagieren MO^+ -Ionen mit höheren Alkanen weitaus effizienter als mit Methan (Tabelle 7). Dies ist weniger auf die höheren Polarisierbarkeiten als auf das Auftreten neuer Reaktionskanäle zurückzuführen. Hervorzuheben ist der β -H-Transfer auf das Metallzentrum (Schema 6), eine weitverbreitete Reaktion von metallorganischen Verbindungen, die oft die niedrigste Aktivierungsbarriere aufweist^[81]. Als Hauptprodukte der Reaktionen von MO^+ -Ionen mit höheren Alkanen treten der Verlust von molekularem Wasserstoff, Wasser, kleineren Alkanen, Alkenen und Alkanolen auf. In Anbetracht der Tatsache, daß diese Prozesse nicht auf Übergangsmetalloxid-Ionen beschränkt sind und der β -H-Transfer auch einer Hydroxylierung folgen kann, beschränken wir uns auf die Diskussion einiger weniger repräsentativer oder außergewöhnlicher Untersuchungen.

Tabelle 7. Effizienzen ϕ [%] der Reaktionen von MO^+ mit Alkanen [a].

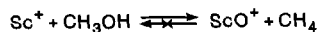
MO^+	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$
ScO^+	< 0.01	< 0.01		
TiO^+	< 0.01	< 0.01		
VO^+	< 0.01	< 0.01	[b]	[b]
CrO^+	< 0.01	100	100	100
MnO^+	40	100	100	100
FeO^+	20	50	100	100
CoO^+	0.5	50	50	100
NiO^+	20	100	100	100
OsO^+	60	[c]	[c]	[c]
PtO^+	100	[c]	[c]	[c]

[a] Daten aus Lit. [41, 62, 64, 66, 69–71, 75, 78]; siehe Text und Originalliteratur für weitere Details. [b] In Lit. [78] wurde über eine Dehydrierung berichtet, kinetische Daten aber nicht untersucht. [c] In Lit. [41] und [75] wurden keine Effizienzen angegeben; vermutlich verlaufen diese Reaktionen mit $\phi \approx 1$.



Schema 6.

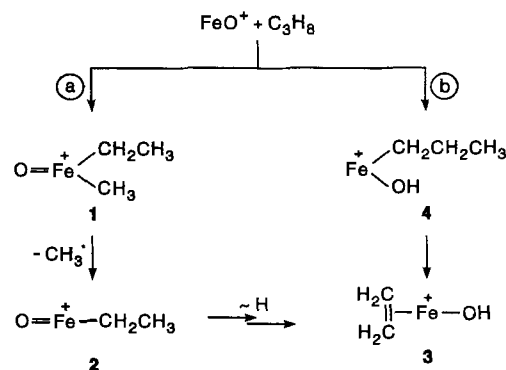
Wie erwartet sind die Oxide früher Übergangsmetalle im allgemeinen weitaus weniger reaktiv gegenüber Alkanen als die nackten Übergangsmetall-Kationen selbst. Beispielsweise dehydriert atomares V^+ Propan recht schnell, wohingegen VO^+ -Ionen gänzlich unreaktiv sind; analog induzieren V^+ -Ionen die Oligomerisierung von Butan, während VO^+ dazu nicht in der Lage ist^[78]. Im Falle der in hohem Maße oxophilen frühen Übergangsmetalle ist die Reaktivität von MO^+ durch den Sauerstoffliganden geringer als die der nackten M^+ -Ionen, was den hohen BDEs dieser Metalloxide zugeschrieben werden kann. Dieser Umstand bedingt, daß frühe Übergangsmetall-oxide keine geeigneten Kandidaten in Hinblick auf die katalytische Oxidation von Alkanen sind, deren hohe BDEs keinen Transfer von Sauerstoffliganden auf das Substrat zulassen. Vielmehr desoxygenieren nackte Sc^+ -Ionen Methanol unter Bildung von ScO^+ und Methan, d.h. genau das Gegenteil der erwünschten Hydroxylierung läuft ab (Schema 7)^[79].



Schema 7.

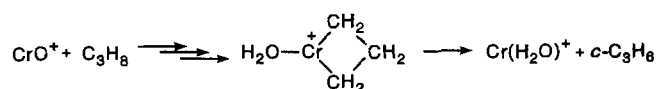
Im Gegensatz dazu steigert die Gegenwart eines Sauerstoffliganden die Reaktivität vieler anderer Übergangsmetalle gegenüber Kohlenwasserstoffen drastisch^[80]. So reagiert keines der M^+ -Ionen der ersten Übergangsmetallreihe bei thermischen Energien mit Methan, sehr wohl aber die Ionen MnO^+ – NiO^+ . Ganz ähnlich aktiviert keines der M^+ -Ionen ($\text{M} = \text{Cr}$ – Ni) bei thermischen Energien Ethan, wohingegen die entsprechenden MO^+ -Ionen zur C–H-Aktivierung mit anschließenden Verlusten von Ethanol, Ethen oder Wasser führen^[64, 66, 71, 80]. Man kann die Tatsache, daß diese Reaktionen stattfinden, auf die mäßige Stärke dieser M^+ –O-Bindungen zurückführen, die die Aktivierung einer C–H-Bindung wahrscheinlich machen. Da die anschließenden β -H-Transfers vermutlich geringere Aktivierungsbarrieren aufweisen^[81], überrascht es nicht, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Stoßfrequenz nähern ($\phi = 1$). Die Reaktionen von Alkanen mit FeO^+ -Ionen mögen erneut als ein typisches Beispiel dienen (Schema 6; $\text{M} = \text{Fe}$)^[80]: Ethan ($\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) wird schnell zu Ethen (20%), Wasser (70%) und Ethanol (10%) als neutrale Produkten umgesetzt, ebenso werden aus Propan Propan (10%), Wasser (50%) und Propanol (20%) gebildet. Der Verlust einer Methylgruppe führt beim System $\text{FeO}^+/\text{C}_3\text{H}_8$ zu einem neu auftretenden Produkt (20%) der Zusammensetzung $[\text{Fe}, \text{C}_2, \text{H}_5, \text{O}]^+$, dessen Struktur vermutlich eher der eines Ethen/ FeOH^+ -Komplexes **3** als der eines

Eisen(II)-ethoxid-Kations $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)^+$ entspricht. Freiser und Mitarbeiter^[80] erklärten die Bildung von **3** durch die Annahme des Mechanismus in Schema 8 (Pfad a), der im ersten Schritt die Aktivierung einer C–C-Bindung durch das Eisenatom postuliert (Bildung von **1**); nach einem anschließenden CH_3 -Verlust,



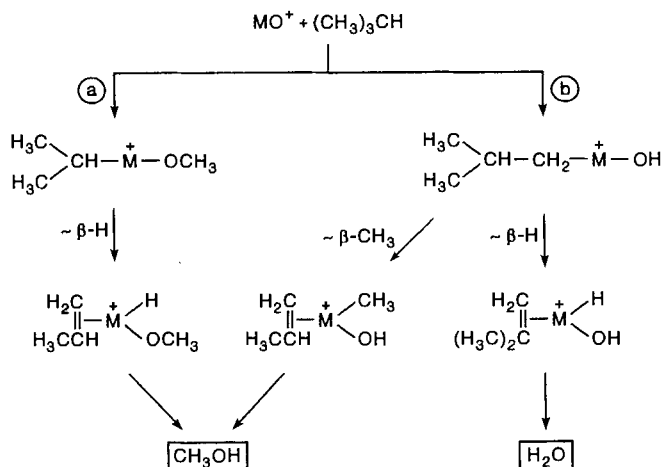
Schema 8.

der zu **2** führt, wird nach zwei konsekutiven Wasserstoffumlagerungen die Produktstruktur gebildet, d.h.: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Wie bereits ausgeführt, ist jedoch die Bildung einer O–H-Bindung der erste Schritt der Reaktion von MO^+ -Ionen mit Alkanen; das so erzeugte Schlüsselintermediat **4** kann seinerseits nach einer leicht verlaufenden Spaltung einer β -C–C-Bindung zu **3** dissoziieren. Darüber hinaus ist Pfad b in Schema 8 vermutlich auch energetisch gegenüber dem Weg über die hochvalente Eisen(v)-Zwischenstufe **1** begünstigt. Ein solcher Mechanismus wird weiterhin durch den CH_3 -Verlust aus 1-Propanol/ Fe^+ nach Stoßaktivierung gestützt^[82]. Darüber hinaus tritt die Eliminierung von Alkylradikalen häufig in den Reaktionen von MnO^+ mit Alkanen auf; wie bereits erwähnt, ist die Aktivierung einer C–H-Bindung charakteristisch für die Gasphasenchemie von MnO^+ ^[66]. Bedingt durch den sehr exothermen Verlauf der Oxidation von RH durch MO^+ , verlieren höhere Alkane als Propan konsekutiv H_2O und H_2 , was zur leichten Bildung von Alkadienkomplexen führt: z.B.: $\text{MO}^+ + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{M}(\text{C}_4\text{H}_6)^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Wenn es die Ionisierungsenergie von R^+ zuläßt, so kann ein weiterer Reaktionskanal geöffnet werden, indem die zunächst auftretende Aktivierung einer C–H-Bindung von RH durch den Transfer eines einzelnen Elektrons von R^+ auf das MOH^+ -Fragment abgeschlossen wird. Makroskopisch manifestiert sich dieser Weg in der Bildung eines Carbokations R^+ und von neutralem MOH, z.B.: $\text{CoO}^+ + n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9^+ + \text{CoOH}$ ^[70]. Interessanterweise ist bei CrO^+ -Ionen ein weiterer Mechanismus wirksam. In ihrer umfassenden Studie zeigen Kang und Beauchamp^[64] durch die Verwendung markierter Substrate, daß die Aktivierung von Propan und CrO^+ neben einer konventionellen 1,2-Eliminierung zusätzlich eine formale 1,3-Dehydrierung zu Cyclopropan einschließt (Schema 9).



Schema 9.

Ähnliche Mechanismen wurden für die Reaktionen von MO^+ -Ionen mit verzweigten Alkanen diskutiert. Die jeweiligen Produktverteilungen sind erklärbar, wenn zusätzlich berücksichtigt wird, daß für verzweigte Moleküle die Tendenz zur Aktivierung von C–C-Bindungen größer ist, wohingegen die Bildung von Alkadien/ M^+ -Komplexen abnimmt^[13]. Im Falle von *iso*-Butan (Schema 10) entspricht der erste Schritt vermutlich der Aktivierung einer C–H-Bindung, gefolgt von



Schema 10.

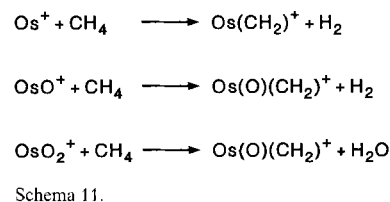
β -H- oder β -Alkyltransfer oder einer Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts (Pfad b). Für die direkte Aktivierung einer C–C-Bindung (Pfad a) gibt es keine Hinweise. Ähnlich, wie bei den höheren, linearen Alkanen, sinkt die Selektivität der Reaktion auch mit zunehmender Größe des verzweigten Alkans; so liefert FeO^+ mit *neo*-Hexan nicht weniger als zehn Produkte^[80].

Bislang gibt es nur zwei Fälle, in denen ein eindeutiger Beweis für die direkte Aktivierung einer C–C-Bindung im ersten Schritt beschrieben wurde, und beide Beispiele betreffen gespannte Cycloalkane, nämlich Cyclopropan und Cyclobutan^[64, 80]. Bei der Reaktion von FeO^+ -Ionen mit Cyclopropan^[83] ist der Carbenkomplex FeCH_2^+ das Hauptprodukt, dessen Bildung leicht durch die Annahme der Aktivierung einer C–C-Bindung unter Bildung einer metallacyclischen Zwischenstufe erklärt werden kann^[85]. In diesem Fall kann die Dominanz der C–C-Bindungsaktivierung der besonderen Bindungssituation im dreigliedrigen Ring zugeschrieben werden, der stärkere C–H- und schwächere C–C-Bindungen im Vergleich zu weniger gespannten Ringen oder acyclischen Molekülen enthält^[86].

Die Vielfalt der konkurrierenden Aktivierungen von C–H-Bindungen an primären und sekundären Positionen, die Möglichkeit von Radikal-Abspaltungen, die Bildung von Carbokationen oder auch das Potential konsekutiver Prozesse liefern recht komplexe Produktmischungen in den Reaktionen höherer Alkane. Die Aktivierung von Alkanen durch späte Übergangsmetalloxid-Kationen findet zwar statt, entbehrt aber jeglicher Chemo- oder Regioselektivität. Vergleicht man diese Reaktionen mit denen der atomaren Ionen M^+ ($\text{M} = \text{Cr} - \text{Ni}$) mit Alkanen und Alkanolen, so sind zwar ähnliche Mechanismen wirksam^[87], doch führen bei den Oxiden MO^+ die großen Reaktions-

wärmen der primären Oxidationsprozesse (z.B. Abspaltung von H_2O) zu Folgereaktionen. So ist $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ das einzige ionische Produkt der Reaktion von FeO^+ -Ionen mit Cyclohexan, während Fe^+ -Ionen mit Cyclohexan oder Cyclohexanol vorwiegend die intermediären Dehydrierungsprodukte $\text{Fe}(\text{c-C}_6\text{H}_{10})^+$ bzw. $\text{Fe}(\text{c-C}_6\text{H}_8)^+$ liefern^[80].

Am Ende dieses Abschnitts soll noch kurz auf zwei Experimente eingegangen werden, nämlich die Gasphasenreaktionen von Alkanen mit hochvalenten Übergangsmetalloxiden. In ihrer umfangreichen Studie zur OsO_n^+ -Chemie ($n = 1 - 4$) haben Irikura und Beauchamp^[41] gezeigt, daß nicht nur OsO^+ , sondern auch OsO_2^+ effizient mit Wasserstoff, Methan sowie mit höheren Alkanen



Schema 11.

reagieren. Besondere Aufmerksamkeit verdient die Reaktion von OsO_2^+ mit Methan (Schema 11), kann sie doch als Modell für die katalytische Konvertierung von Methan zu Formaldehyd angesehen werden. Interessanterweise zeigte sich das hochvalente OsO_3^+ weit weniger reaktiv als OsO_n^+ ($n = 0 - 2$): Es reagiert überhaupt nicht mit Methan, während OsO^+ und OsO_2^+ recht effizient Produkte liefern ($\phi = 0.6$ bzw. $\phi = 0.5$). OsO_4^+ -Ionen reagieren ebenfalls mit Methan, jedoch bildet sich durch H-Atom-Transfer ausschließlich die protonierte Spezies $\text{Os}(\text{O})_3\text{OH}^+$ – eine Reaktion, die typisch für ein Radikalkation wie OsO_4^+ ist. Ein ähnliches Verhalten wurde auch gegenüber höheren Alkanen beobachtet, und jeweils erwies sich OsO_3^+ als das am wenigsten reaktivste von allen OsO_n^+ -Ionen ($n = 0 - 4$).

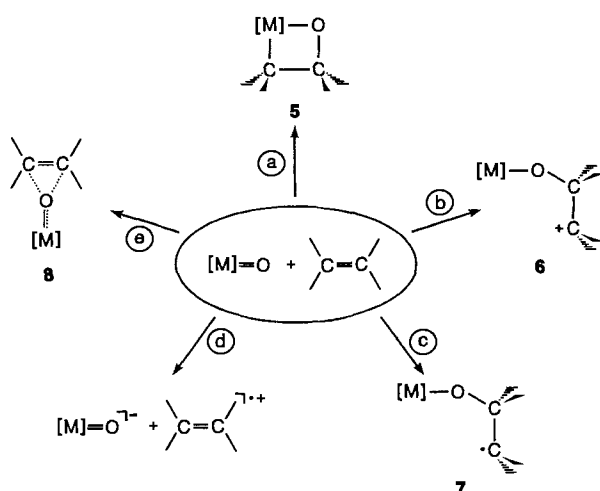
Die zweite Untersuchung behandelt die Reaktionen der formalen Eisen(IV)-Verbindung OFeOH^+ mit kleineren Alkanen^[88]. In dieser für Eisen ungewöhnlichen Oxidationsstufe ist das Metalloxid im Vergleich zu FeO^+ , dem formalen Eisen(III)-Analogon, wohl etwas weniger reaktiv. So oxidieren OFeOH^+ -Ionen Methan nur etwa halb so schnell ($\phi = 0.1$) wie FeO^+ -Ionen. Bedeutsamer ist allerdings die Beobachtung, daß der Komplex aus OFeOH^+ und CH_4 keinerlei offensichtliche Neutralteilchen als Produkte liefert, wohingegen in der Reaktion mit FeO^+ das Methylradikal erzeugt wird.

Diese Beispiele belegen, daß hochvalente Oxide von Übergangsmetallen experimentell zugänglich sind und nicht notwendigerweise durch eine Umgebung von stark koordinierenden Liganden stabilisiert werden müssen. Hinzu kommt, daß von hochvalenten Spezies erwartet werden kann, daß sie eigene Reaktivitäten und Selektivitäten aufweisen, was diese Verbindungsklasse zu attraktiven Kandidaten für weitere Untersuchungen macht^[89, 90].

4.2. Reaktionen von MO^+ -Ionen mit Alkenen

Unter dem Aspekt der Anwendbarkeit ist der Transfer eines Sauerstoffatoms vom Oxidans unter Bildung des entsprechenden Epoxids die weitaus bedeutendste Oxidationsreaktion bei Alkenen^[91]. Zahlreiche präparative Methoden sowie industrielle Prozesse nutzen diese Reaktion, und heutzutage stehen viele

ausgefeilte Methoden zur Epoxidierung (und Dihydroxylierung) von Alkenen mit regio- und stereospezifischen Varianten zur Verfügung^[91b, c, 92]. Hinsichtlich der Reaktionsmechanismen lassen sich die klassischen Methoden (beispielsweise Oxidation mit Persäuren) von den übergangsmetallkatalysierten Epoxidierungen unterscheiden^[91a]. Bei den letzteren sind häufig Metalloxid-Spezies beteiligt, doch ist die Mannigfaltigkeit der in kondensierter Phase in Frage kommenden Mechanismen beträchtlich. Im Hinblick auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der $[\text{M}]=\text{O}$ -katalysierten Epoxidierungen können mindestens fünf Reaktionspfade unterschieden werden (Schema 12)^[93]: 1) In einer mehr oder weniger konzertiert verlaufenen



Schema 12.

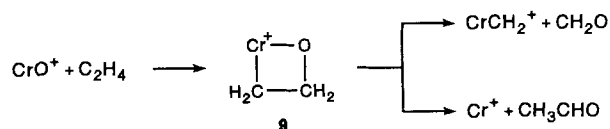
den $[2 + 2]$ -Cycloaddition wird ein Metallaoxacyclobutan **5** als Schlüsselintermediat gebildet (Pfad a), 2) Aufbrechen und Knüpfen der Bindungen erfolgen schrittweise über ionische (**6**) oder radikalische (**7**) Intermediate (Pfade b und c), 3) einem Eielektronentransfer (SET) vom Alken zum Metalloxid (Pfad d) folgen diverse Transformationen des Radikalkations, 4) der direkte Transfer eines O-Atoms vom Metall auf das Alken verläuft über eine Mehrzentrenstruktur **8** (Pfad e). In Abhängigkeit von den mechanistischen Details kann die Stereochemie der Epoxidierung variieren, und aus den Nebenprodukten kann in günstigen Fällen auf den Reaktionsverlauf geschlossen werden. Die Untersuchung mechanistischer Fragen von Epoxidierungen war und ist Gegenstand detaillierter Studien, bei denen zur Identifizierung von Reaktionszwischenstufen kinetische H/D-Isotopeneffekte und Isotopenaustauschprozesse^[94], regio- und stereochemische Eigenschaften^[95] sowie die Analyse von Nebenprodukten^[95b, c] herangezogen wurden^[96].

Bislang haben sich Gasphasenuntersuchungen auf die Charakterisierung von Zwischenstufen und die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts von Olefin-Epoxidierungen beschränkt, und – wie noch gezeigt werden wird – drängt sich die Frage auf, ob derartige Ergebnisse überhaupt als geeignete Modelle für ein besseres Verständnis der in kondensierter Phase ablaufenden Reaktionen dienen können.

4.2.1. Ethen

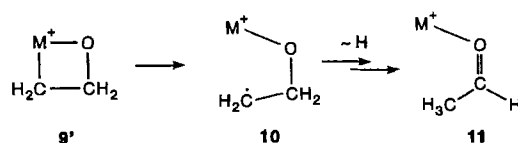
Etlche Gasphasenuntersuchungen haben sich mit der Epoxidierung von Ethen durch MO^+ -Ionen oder der Rückreaktion von M^+ mit Oxiran befaßt^[97–101]. Aus thermochemischer Sicht kann die Oxidation von Ethen zu seinem Epoxid nur dann stattfinden, wenn $\text{BDE}(\text{M}^+-\text{O}) \leq 85 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist^[101]. Das bedeutet, daß die oxophilen frühen Übergangsmetalle in diesem Zusammenhang nicht weiter berücksichtigt werden müssen. Tatsächlich sind auch bei der Sharpless-Epoxidierung, die eines der wichtigsten Verfahren moderner organischer Oxidationschemie ist, keine $[\text{Ti}]=\text{O}$ -Spezies als Zwischenstufen beteiligt^[6b, c]. Analog dazu reagiert TiO^+ in der Gasphase mit Ethen ausschließlich unter Adduktbildung zu $(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{TiO}^+$, wohingegen nackte Ti^+ -Ionen die Polymerisation von Ethen induzieren können^[97].

Im Falle von CrO^+ -Ionen ($\text{BDE} = 86 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist die Bildung von Oxiran fast thermoneutral und könnte daher in thermischen Ion/Molekülreaktionen erfolgen. Tatsächlich beschreiben Kang und Beauchamp das Auftreten einer schnell verlaufenden Übertragung von O-Atomen von CrO^+ auf Ethen unter Bildung von Cr^+ -Ionen und Molekülen der Zusammensetzung $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$ ^[98]. Vergleichende Studien der Reaktion von Cr^+ -Ionen mit Oxiran und Acetaldehyd zeigen jedoch, daß nicht Oxiran, sondern das energetisch stabilere Acetaldehyd als neutrales Produkt gebildet worden ist. Wenn diese Autoren auch keinen Reaktionsmechanismus vorschlagen, so weisen sie doch auf die Rolle des Metallacyclus **9** als einer zentralen Zwischenstufe hin (Schema 13). Diese Zuordnung basiert auf dem



Schema 13.

Nachweis von CrCH_2^+ und CH_2O , die ihrerseits durch eine metatheseartige Ringöffnung von **9** entstehen können. An der Reaktion von CrO^+ -Ionen mit C_2H_4 läßt sich das zentrale Problem von Untersuchungen der Olefinoxidation in der Gasphase demonstrieren: Während im ersten Schritt die Addition von MO^+ an die C–C-Doppelbindung vermutlich zum Metallacyclus **9** führt, muß nicht zwangsläufig eine einstufige reduktive Eliminierung des Epoxids folgen. Unglücklicherweise kann das Übergangsmetall-Ion, das den Transfer des O-Atoms auf das Olefin vermittelt, im Ion/Molekülkomplex ebenso die Isomerisierung des Epoxids zu entsprechenden Carbonylverbindungen vermitteln (Schema 14). Offensichtlich muß man davon ausgehen, daß die Situation in der Gasphase nicht einem konzeption-



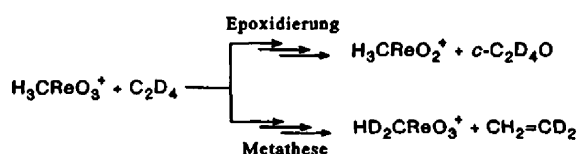
Schema 14.

nell einfachen Modellsystem zum besseren Verständnis der Epoxidierung in kondensierter Phase entspricht, sondern durch das Auftreten M^+ -vermittelter intramolekularer H-Wanderungen ($10 \rightarrow 11$) komplexer wird. Mit anderen Worten: Die Reaktivität nackter MO^+ -Ionen ist einfach zu groß, um in der Gasphase selektive Epoxidierungen von Olefinen zu ermöglichen.

Auch die Oxid-Kationen der späten Übergangsmetalle, MnO^+ , FeO^+ , CoO^+ und NiO^+ , übertragen ein O-Atom rasch auf Ethen, wobei als neutrales Produkt höchstwahrscheinlich Acetaldehyd anstelle von Oxiran entsteht^[99, 104]. Diese Interpretation erfährt weitere Unterstützung durch Untersuchungen von Armentrout et al., die mit Hilfe der GIB-Massenspektrometrie die „Retroepoxidierung“, d. h. die Reaktion von Oxiran mit M^+ -Ionen ($M = Fe, Co, Ni, Cu$), studiert haben^[100, 101]. Die Bildung von Acetaldehyd wurde der Bindungssituation in **9'** zugeschrieben: die homolytische Ringöffnung zu **10** und der nachfolgende H-Transfer liefert den Aldehydkomplex **11** (Schema 14). Weitere Untersuchungen sind jedoch notwendig, um dieses Bild zu verfeinern; insbesondere ist bisher eine detaillierte Beschreibung des Reaktionsmechanismus der Umlagerung $10 \rightarrow 11$ nicht verfügbar. Es sollte auch erwähnt werden, daß die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse keineswegs die Bildung von Vinylalkohol – sei es als Intermediat oder als Endprodukt – eindeutig ausschließen können.

Auch für OsO^+ -Ionen wurde der formale Transfer eines O-Atoms auf Ethen beschrieben^[41]. Die hohe BDE der Os^+-O -Bindung ($100 \text{ kcal mol}^{-1}$) verhindert allerdings die Bildung von Oxiran, und stattdessen wird vermutlich Acetaldehyd als neutrales Produkt gebildet. Ähnlich der Reaktion von OsO^+ mit Alkanen konkurriert die Dehydrierung von Ethen zu $[Os, C_2, H_2O]^+$ mit der Oxidation, was als Hinweis darauf gewertet werden kann, daß das Sauerstoffatom in OsO^+ auch als unbeteiligter Ligand (innocent oder spectator ligand) dienen kann. Interessanterweise reagiert das hochvalente OsO_3^+ im Vergleich zu OsO^+ weitaus langsamer mit Ethen und bildet ausschließlich $[Os, H_2, O_2]^+$ und Acetylen. Auch die höheren Oxide OsO_3^+ , OsO_4^+ wie auch das Organometalloxid $(CH_3)_4OsO^+$ epoxidieren Ethen nicht^[41, 105].

Hingegen bewirken die hochvalenten Übergangsmetalloxide CrO_2Cl^+ , $CH_3ReO_3^+$ und CeO_2^+ den stöchiometrischen Sauerstofftransfer auf Ethen^[42, 107, 108]. Während die Reaktion mit CrO_2Cl^+ , das sich formal vom Cr^{VI} -Ion ableitet, sowie mit CeO_2^+ , dem Dioxid eines Lanthanoids, vorzugsweise zum Acetaldehyd führen, ergaben C-A-Studien am $[Ethen, CH_3ReO_3^+]$ -System, daß die Organorheniumoxide tatsächlich die Bildung von Oxiran ermöglichen, die ihrerseits mit einer Olefinmetathese konkurriert (Schema 15)^[42]. Interessant ist hier, daß die Konkurrenz von Olefin-Epoxidierung und Metathese mit der Chemie von CH_3ReO_3 in kondensierter Phase korreliert, für die gezeigt wurde, daß CH_3ReO_3 beide Reaktionen zu katalysieren vermag^[109].

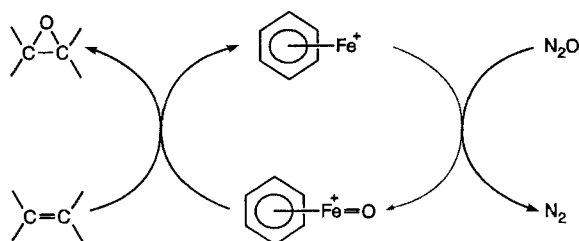


Schema 15.

4.2.2. Ligandeneinflüsse

Wie im vorhergehenden Abschnitt erörtert, ist die schnelle Isomerisierung der als Produkt erwünschten Epoxide zu energetisch stabileren Carbonylverbindungen ein beträchtliches Problem der Oxidation in der Gasphase. Die Gasphasenexperimente mit nackten MO^+ -Ionen sind kein konzeptionell einfaches Modellsystem zur Untersuchung mechanistischer Aspekte der Epoxidierung, vielmehr gestalten konsekutive Umlagerungen die Situation, im Vergleich zur kondensierten Phase, komplizierter. Da Isomerisierungen die Epoxidierung in kondensierter Phase oft nicht begleiten, ist es denkbar, die Probleme in der Gasphase durch sequentielle Addition geeigneter Liganden an das reaktive MO^+ -Zentrum zu umgehen^[110]. Auf diesem Wege könnte die Reaktivität von MO^+ -Ionen möglicherweise abgeschwächt und Isomerisierungen als Folgereaktionen unterdrückt werden. Ein derartiger Ligandeneinfluß wurde bereits bei der Epoxidierung von Ethen durch $CH_3ReO_3^+$ nachgewiesen (Schema 15)^[42]. Es ist allerdings zu bedenken, daß die hohe Reaktivität von MO^+ -Ionen gegenüber einer Vielzahl von Substraten, die als Liganden dienen könnten, die Umsetzung dieses Konzepts recht schwierig machen wird. So schlug beispielsweise der Versuch fehl, die Reaktivität von FeO^+ durch Addition eines Hexafluorbenzol-Liganden zu moderieren: Hexafluorbenzol selbst wird durch FeO^+ schnell unter C-F-Aktivierung oxidiert, was die Bildung von $(C_6F_6)FeO^+$ und damit weitere Reaktivitätsuntersuchungen zur Epoxidierung verhindert^[111]. Einem anders gelagerten Problem begegneten Irikura und Beauchamp bei dem Versuch, einen Oxoliganden an ein Metalloporphyrin zu addieren und so die Cytochrom-Chemie direkt nachzuahmen^[112]. Offensichtlich ist das Porphyrin zu groß, um die Bildung entsprechender Oxid-Spezies durch schnelle Reaktionen des Metallzentrums mit verschiedenen O-Atom-Donoren zu ermöglichen, denn es wurden keine $(Porphyrin)FeO_x^+$ -Ionen ($x = 1, 2$) beobachtet. Das intermediäre Auftreten von $(Porphyrin)Fe^+$ - und $(Porphyrin)Fe^-$ -Ionen wurde jedoch beschrieben, wenn NO_2 als Oxidans für diese Ionen eingesetzt wurde; doch waren hier weitere Reaktivitätsuntersuchungen aus experimentellen Gründen ausgeschlossen^[113]. Es muß auch bedacht werden, daß die Reaktivität einer unter Umständen tatsächlich gebildeten Metalloporphyrin-Sauerstoff-Spezies möglicherweise zu gering ist, um im Zeitfenster von Gasphasenexperimenten beobachtbar zu sein. Offensichtlich hat die direkte Übertragung von Reaktionssystemen der kondensierten Phase in Gasphasenexperimente (oder umgekehrt) derzeit (noch) keine vielversprechende Perspektive. In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit erwähnenswert, in der von einer konsekutiven Übertragung von O-Atomen aus Oxiran auf $(c-C_5H_5)Fe^+$ und die Bildung von $(c-C_5H_5)FeO_2^+$ berichtet wurde^[114]. Diese Reaktion zeigt, daß der Cyclopentadienylligand nicht nur die Reaktivität, sondern auch die Thermochemie von formalen Metalloxid-Spezies beeinflusst, da aus thermochemischer Sicht die Rückreaktion, also die Epoxidierung von Ethen, unwahrscheinlich ist. Leider wurden in dieser Studie weder mechanistische Aspekte noch energetische Details betrachtet^[114]; insbesondere ermangeln diese Experimente auch der sorgfältigen Thermalisierung der Vorläufer-Ionen sowie der exakten Charakterisierung der Reaktionsprodukte.

Kürzlich konnte die Idee, Epoxidierungen in der Gasphase über den Einfluß von Liganden zu moderieren, doch noch in die Tat umgesetzt werden^[115]: Das bei der Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Fe}^+$ mit N_2O entstehende Metalloxid $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{FeO}^+$ fungiert als exzellentes Oxidans für Alkene in der Gasphase (Schema 16). Obwohl freies FeO^+ in der Lage ist, Benzol zu oxidieren^[116], konnte die Integrität des Benzols im auf diesem Wege gebildeten $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{FeO}^+$ durch CA-Studien und das Auftre-



Schema 16.

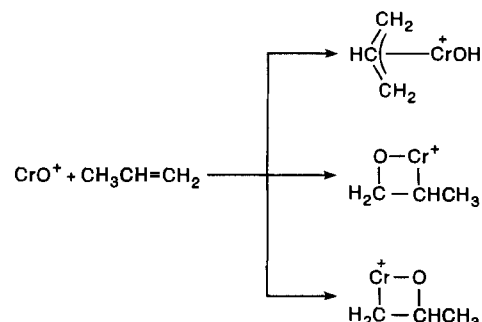
ten eines degenerierten Ligandenaustauschs mit C_6D_6 zu $(\text{C}_6\text{D}_6)\text{FeO}^+$ nachgewiesen werden. Wie erwartet verringert die Gegenwart des zusätzlichen Benzolliganden die Reaktivität von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{FeO}^+$ im Vergleich zu isoliertem FeO^+ beträchtlich; beispielsweise reagiert $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{FeO}^+$ mit Alkanen wie Methan und selbst *iso*-Butan nicht. Ion/Molekülreaktionen von $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{FeO}^+$ -Ionen mit Alkenen deuten jedoch darauf hin, daß dieses komplexierte Metalloxid den O-Atom-Transfer und die Bildung neutraler Epoxide vermittelt; die Umlagerung zur Carbonylverbindung unterbleibt^[115]. Demzufolge führt die Addition geeigneter Liganden an das reaktive Metalloxid-Zentrum zur Steigerung der Selektivität auf Kosten der Reaktivität; systematische Untersuchungen zur Feinabstimmung der Reaktivität durch Zugabe geeigneter Liganden sind in unserem Laboratorium im Gange.

4.2.3. Höhere Alkene

Bei der Epoxidierung von höheren Alkenen erweist sich die konkurrierende Aktivierung allylischer C–H-Bindungen als größeres zusätzliches Problem. Während beispielsweise Oxiran in großen Mengen durch die Oxidation von Ethen mit molekularem Sauerstoff am Silberkontakt gebildet wird^[3], führt die entsprechende Oxidation von Propen oft zu Allylalkohol oder anderen Produkten^[117].

Für Gasphasenexperimente mit MO^+ -Ionen kann man erwarten, daß die Aktivierung allylischer C–H-Bindungen zusammen mit den in Abschnitt 4.2.2. diskutierten Problemen ein immens komplexes Reaktionssystem verursachen werden. Als Folge hiervon wurden bislang auch kaum detaillierte mechanistische Studien zur Oxidation höherer Alkene durchgeführt. Dies ist insofern bedauerlich, als nur bei solchen Substraten die faszinierenden Aspekte der Regio- und Stereospezifität von Epoxidierungen in Konkurrenz zu C–H- und C–C-Bindungsaktivierungen untersucht werden könnten. Wie im Abschnitt 4.2.2. diskutiert, wird die Modifizierung der Reaktivität von MO^+ -Ionen durch die Einführung geeigneter Liganden Voraussetzung sein, die Auseinandersetzung mit diesem wichtigen Gebiet erfolgversprechend aufnehmen zu können.

Es überrascht nicht, daß alle MO^+ -Ionen, die Ethen oxidieren, ebenfalls schnell mit höheren Alkenen zu einer Vielzahl an Produkten reagieren. Im Hinblick auf die Komplexität dieser Prozesse werden wir uns hier auf die recht umfassende Studie von Kang und Beauchamp^[98] beschränken. Anhand der Reaktionen von CrO^+ mit Alkenen wurde gezeigt, daß die Aktivierung allylischer C–H-Bindungen tatsächlich in Konkurrenz zur Epoxidierung der Olefine steht (Schema 17). Darüber hinaus



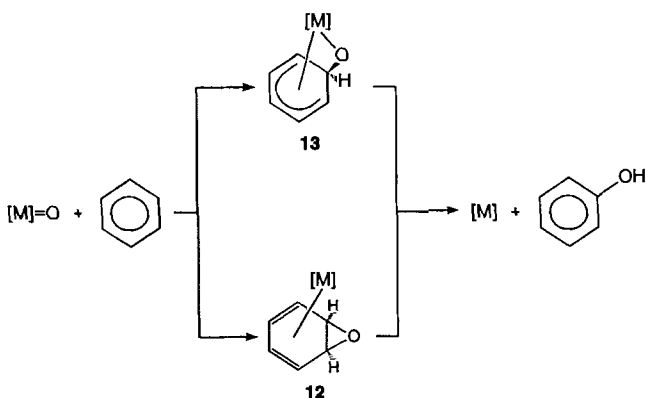
Schema 17.

wurde eine konsekutive Isomerisierung der Intermediate zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen beobachtet. Trotz dieser Umlagerungen reagieren CrO^+ -Ionen überraschenderweise recht selektiv in ihren Umsetzungen mit Olefinen. So sind die Produktverteilungen für 1- und *cis*-2-Buten unterschiedlich, was belegt, daß die Aktivierung allylischer C–H-Bindungen nicht zu einem vollständigen Verlust an Positionsintegrität der C–C-Doppelbindung im Butengerüst führt. Es sei bemerkt, daß diese Beobachtung – so trivial sie auch erscheinen mag – eines der seltenen Beispiele ist, in denen unverzweigte Butenisomere mit massenspektrometrischen Mitteln unterschieden werden konnten. Leider beschreiben die Autoren nicht die Reaktionen von CrO^+ mit den *cis*- und *trans*-Stereoisomeren von 2-Buten.

Auch andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe, etwa Diene^[84] und Acetylene^[44a], werden rasch durch kationische Oxide der späten Übergangsmetalle oxidiert; beispielsweise reagiert FeO^+ mit C_2H_2 im Verhältnis 1:1 zu FeCH_2^+ und Fe^+ als ionischen Produkten, begleitet von der Bildung von CO und $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$; letzteres entspricht vermutlich dem Keten.

4.3. Reaktionen von MO^+ -Ionen mit Arenen

Die Hydroxylierung von Arenen ist ebenfalls ein Prozeß von industrieller Bedeutung und darüber hinaus eine der wichtigsten Reaktionen bei der Metabolisierung aromatischer Verbindungen. Wie auch bei anderen Oxidationen, so wurden für die Hydroxylierung von Arenen mehrere mechanistische Szenarien vorgeschlagen^[8a]. Soweit es Prozesse betrifft, bei denen Metalloxid-Spezies eine zentrale Rolle spielen, hat der Arenoxid-Pfad besondere Aufmerksamkeit erregt^[118]. Der O-Atom-Transfer von einem geeigneten Donor, dargestellt als $[\text{M}]=\text{O}$, führt hier zu einem Arenoxid **12**, das seinerseits zum entsprechenden Phenol umgelagert wird (NIH-Shift)^[119] (Schema 18). Der Arenoxid-Pfad wurde verschiedentlich kritisiert, und alternative Szenarien unter Einbeziehung von σ -Komplexen wie **13** oder Elektronentransfer-Reaktionen vorgeschlagen^[120].



Schema 18.

Obwohl die postulierten Reaktionsmechanismen in hohem Maße von Substrat und Oxidans abhängig sind^[121], könnten Gasphasenuntersuchungen wegen ihrer Übersichtlichkeit neue Aspekte zur aromatischen Hydroxylierung liefern. Bis heute sind allerdings nur Reaktionen von nacktem FeO^+ mit Arenen mechanistisch untersucht worden. Aus diesem Grund werden wir uns in der folgenden Diskussion auch in erster Linie mit Eisenoxid befassen, dem eine zentrale Rolle in der Cytochrom-P-450-katalysierten Metabolisierung von Arenen zugeschrieben wird^[8a].

4.3.1. Benzol

In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurden Ion/Molekülreaktionen von Benzol mit den Übergangsmetalloxiden der ersten Reihe, $\text{ScO}^+ - \text{NiO}^+$, untersucht (Tabelle 8)^[122]. Im Hinblick auf eine Klassifizierung von frühen gegenüber späten Übergangsmetalloxiden sind die Ergebnisse weitgehend mit den Resultaten für die Aktivierung von C–H-Bindungen vergleichbar. Die frühen Übergangsmetalloxide ScO^+ , TiO^+ und VO^+ hydroxylieren Benzol nicht; stattdessen entstehen ausschließlich Addukte. Wie auch gegenüber Alkanen, sind MnO^+ -Ionen hochreaktiv ($\phi = 1$) und erweisen sich als potentes Reagens für H-Abstraktionen; hierauf deutet die Bildung von MnOH^+ hin. CrO^+ , CoO^+ und NiO^+ reagieren ebenfalls effizient ($\phi = 1$), und als Hauptprodukte entstehen neben den nackten Metallkationen neutrales $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$. Für diese Metalloxide wurden bisher jedoch noch keine mechanistischen Untersuchungen durchgeführt.

Tabelle 8. Effizienzen ϕ [%] und Produktionen-Verteilungen [%] der Reaktionen von MO^+ mit Benzol [a].

MO^+	ϕ	$(\text{C}_6\text{H}_6)\text{MO}^+$ [b]	$\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5)^+$	$\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$	$\text{M}(\text{OH})^+$	M^+
ScO^+	15	100				
TiO^+	30	100				
VO^+	95	100				
CrO^+	100					100
MnO^+	100		18		15	67
FeO^+	100		5	37 [c]		56
CoO^+	100			30		70
NiO^+	100					100

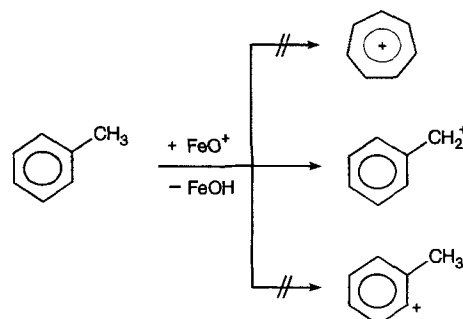
[a] Daten aus Lit. [116] und Lit. [122] entnommen. [b] Entspricht der Bildung des Addukt-Komplexes. [c] Das so gebildete $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ verliert in geringem Maße H^+ und bildet $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ (2%).

Relativ ausführlich wurden hingegen die mechanistischen Aspekte der Hydroxylierung von Benzol durch nacktes FeO^+ studiert^[116, 123]. Insbesondere lieferte die Kombination von Isotopenmarkierungs-Experimenten und Ion/Molekülreaktionen unter ICR-Bedingungen zusammen mit den CA-Experimenten in einem Sektorfeldinstrument Einblicke, welche Intermediate auftreten und wie die Potentialenergiehyperfläche von $[\text{Fe}, \text{C}_6\text{H}_6, \text{O}]^+$ beschaffen ist. Zur Aufklärung der Struktur von neutralem $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}]$ wurden NRMS-Experimente herangezogen, die die Bildung einer C–O-Bindung im $\text{FeO}^+/\text{C}_6\text{H}_6$ -System zweifelsfrei belegen^[116a], und weiterführende Experimente ergaben deutliche Hinweise auf eine Phenolstruktur^[116b]. Was den Reaktionsmechanismus angeht, zeigen die Ergebnisse, daß es neben dem Arenoxid-Pfad eine alternative Route geben muß, die höchstwahrscheinlich über einen σ -Komplex **13** ($\text{M} = \text{Fe}^+$ in Schema 18) verläuft. Diese Schlußfolgerung wurde aus CA-Studien abgeleitet, die belegen, daß der Komplex von Benzoloxid mit Fe^+ das Verhalten von authentischem Phenol/ Fe^+ widerspiegelt, wohingegen im Verlauf der Reaktion von FeO^+ mit Benzol ein signifikanter Anteil der Ketoform, also Cyclohexadienon/ Fe^+ , gebildet wurde. Als Konsequenz muß auch in der bimolekularen Gasphasenreaktion der Arenoxid-Pfad als einziger möglicher Weg in Frage gestellt werden. Interessanterweise ergaben diese Untersuchungen auch, daß nackte Fe^+ -Ionen die Aktivierungsenergiebarriere der Umwandlung der Keto- in die Enolform von Phenol nicht wesentlich beeinflusst; die Isomerisierung von Cyclohexadienon/ Fe^+ zu Phenol/ Fe^+ läßt sich jedoch durch die Gegenwart eines *einzigsten* Wassermoleküls in der Ligandensphäre des Metalls induzieren^[116b].

4.3.2. Alkylbenzole

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß FeO^+ -Ionen Benzol mit einer Reaktionsgeschwindigkeit nahe der Stoßfrequenz hydroxylieren können, wohingegen die Reaktion mit Methan weniger effizient ist. Interessant ist nun die Untersuchung der Chemie von FeO^+ mit Toluol; zusätzlich zum kinetischen Aspekt ergibt sich die Frage, ob die Aktivierung einer benzyllischen oder aromatischer C–H-Bindungen stattfindet, oder ob beide Prozesse miteinander konkurrieren^[124].

Ungeachtet der hohen Reaktivität von FeO^+ -Ionen ist die Reaktion mit Toluol selektiv und die Aktivierung benzyllischer C–H-Bindungen findet bevorzugt statt. Das Hauptprodukt der Reaktion von FeO^+ mit Toluol ist das Benzyl-Kation und neutrales FeOH (Schema 19)^[125]. Drei Aspekte dieser Ion/Molekülreaktion verdienen besondere Erwähnung: 1) Obwohl die

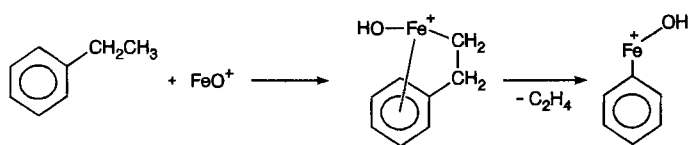


Schema 19.

Ionisierungsenergien von FeO und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ sehr ähnlich sind^[20], kann der Elektronentransfer unter Bildung des Toluol-Radikalkations nicht mit der Aktivierung einer C–H-Bindung konkurrieren. Da man annimmt, daß Elektronentransfer-Prozesse in solch großen Molekülen recht schnell erfolgen, unterstreicht dessen Abwesenheit im $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3/\text{FeO}^+$ -System die intrinsisch hohe chemische Reaktivität des Eisenoxid-Kations. 2) MS/MS-Studien zeigen, daß die aus FeO^+ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ gebildeten C_7H_7^+ -Ionen ausschließlich die Benzylum-Struktur aufweisen und nicht die des energetisch stabileren Tropylium-Ions^[126]. Daraus folgt, daß Eisen keine Umlagerung der beiden Isomere induziert. Markierungsexperimente belegen ferner, daß keine Aktivierung der aromatischen C–H-Bindungen stattfindet. 3) Wie die selektive Aktivierung von benzyllischen C–H-Bindungen zeigt, geht die hohe Reaktivität von FeO^+ nicht zwingend mit einer Abnahme an Selektivität einher.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus der Bildung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ können wir gegenwärtig nicht entscheiden, ob der direkte Transfer eines genuine Hydrid-Anions von der benzyllischen Position auf FeO^+ stattfindet oder ob der schrittweisen Übertragung eines Elektrons der Transfer eines H-Atoms folgt (oder umgekehrt). Zur Klärung dieses Teilaspektes werden weitere Untersuchungen mit Donor- und Acceptor-substituierten Toluolderivaten notwendig sein.

Es überrascht nicht, daß FeO^+ -Ionen mit höheren Alkylbenzolen wie Ethyl-, Propyl-, *n*-Butyl- oder *n*-Pentylbenzolen ebenfalls effizient reagieren^[127]. Wiederum sind es Isotopenmarkierungs-Studien, die zeigen, daß keine aromatischen C–H-Bindungen aktiviert werden. Bezüglich der Seitenkettenselektivität im Alkylteil sind die Reaktionen jedoch reichhaltiger in dem Sinne, daß sowohl C–H- als auch C–C-Bindungen in benzyllischen sowie in weiter entfernten Gruppen aktiviert werden. So reagiert FeO^+ mit Ethylbenzol kaum noch über einen formalen Hydrid-Transfer zum neutralen FeOH und dem entsprechenden 1-Phenylethyl-Kation, vielmehr überwiegt die Aktivierung der C–H-Bindungen in der β -Position, in deren Folge die Aktivierung einer C–C-Bindung initiiert wird, die ihrerseits zum Verlust von Ethen führt (Schema 20)^[116b, 127].



Schema 20.

4.4. Vergleich mit Reaktionen in kondensierter Phase

Ein wichtiges Kriterium für die Bewertung von Gasphasenexperimenten ist deren Relevanz in bezug auf analoge Prozesse in kondensierter Phase. Da Eisenoxid-Spezies sowohl in der Metalloporphyrin-Chemie^[8, 9] als auch in nicht natürlich vorkommenden Verbindungen wie den Gif-Reagentien^[12] eine zentrale Rolle spielen, und in Anbetracht der Tatsache, daß FeO^+ in der Gasphase sehr gründlich untersucht wurde, beschränken wir diesen Vergleich auf Eisensysteme. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beziehen sich Gasphasenexperimente auf isolierte

Moleküle, die in der Ligandensphäre häufig ungesättigt sind, eine echte Coulomb-Ladung tragen (keine Gegenionen haben) und in einer hochverdünnten Atmosphäre unter strikt bimolekularen Bedingungen zur Reaktion gebracht werden. Aus diesem Grund sind die charakteristischen Eigenschaften einer Ion/Molekülreaktion a priori von denen einer formal verwandten Reaktion in Lösung verschieden. Hinzu kommt, daß die Bindungssituation in einem koordinativ ungesättigten Übergangsmetalloxyd wie FeO^+ völlig anderer Natur ist, als die einer Eisenoxid-Spezies, die in einen großen Liganden, z.B. ein Porphyringerüst, eingebettet ist^[128]. Neben den Unterschieden in der elektronischen Struktur können auch sterische Effekte wichtig sein. So ist es für ein nacktes FeO -Molekül leicht, zusätzliche kovalente Bindungen zu anderen Atomen zu bilden, wohingegen es die planare Umgebung eines Porphyrin-Eisenoxids schwierig, wenn nicht gar unmöglich macht, mehrere kovalente Bindungen auf der Seite des Sauerstoffatoms zuzulassen. Es ist daher offensichtlich, daß sich Art und Menge der gebildeten Produkte von Reaktionen in der Gasphase und in kondensierter Phase voneinander unterscheiden werden. Trotz dieser Vorbeurteilung ist ein Vergleich mechanistischer Aspekte interessant und vielversprechend, kann er doch Einblicke in die Rolle von Intermediaten liefern, die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte analysieren und insbesondere die wichtigen kinetischen H/D-Isotopeneffekte zugänglich machen.

In der Gasphase sind die kinetischen H/D-Isotopeneffekte, die in Verbindung mit der Hydroxylierung von Alkanen durch FeO^+ auftreten, recht groß; beispielsweise ist für die Reaktion von FeO^+ mit Methan $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 4.6$ ^[69]. Auch die Isotopeneffekte bei der Aktivierung aliphatischer C–H(D)-Bindungen durch Eisenporphyrine und verwandte Verbindungen entsprechen diesem Wert oder haben gar einen größeren^[129]. Ferner ist in beiden Systemen die C–H-Aktivierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Hingegen sind in der Gasphase die kinetischen Isotopeneffekte, die in Verbindung mit der Hydroxylierung von Benzol sowohl inter- als auch intramolekular auftreten, vernachlässigbar ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.00 \pm 0.03$ für C_6H_6 , C_6D_6 und $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$)^[116a]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch in kondensierter Phase für die Hydroxylierung von Arenen durch Metalloxoenoide berichtet^[8a, 130]. Die Abwesenheit eines kinetischen H/D-Isotopeneffekts in der Chemie dieser Reaktionssysteme sowohl in der Gasphase als auch in Lösung wurde der Bildung von Arenoxiden oder σ -Komplexen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zugeschrieben. Ferner ist für die beiden Systeme der Arenoxid-Pfad nicht der einzige für die Produktbildung verantwortliche Reaktionsweg (siehe Abschnitt 4.3.2.). Im Fall von Toluol ist, wie schon erwähnt, erneut ein anderer Mechanismus wirksam. In kondensierter Phase variieren die mit der Aktivierung benzyllischer C–H-Bindungen verbundenen H/D-Isotopeneffekte in Abhängigkeit von der Natur des Oxidans von mittelgroßen bis hin zu sehr großen Zahlen^[131]. In der Gasphase geht die Reaktion von FeO^+ mit Toluol wohl mit einem primären Isotopeneffekt einher ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.8$)^[125], doch ist der Wert erheblich kleiner als die in kondensierter Phase beobachteten $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Effekte. Einerseits kann der relativ kleine Wert für den Gasphasenprozeß darauf zurückgeführt werden, daß die Bildung eines Benzyl-Kations und von neutralem FeOH stark exotherm verläuft ($-24 \text{ kcal mol}^{-1}$), was die Bedeutung der unterschiedlichen C–H- und C–D-Bindungsenergien für die

Übergangsstruktur verringert, so daß k_H/k_D abnimmt. Andererseits kann der geringe KIE aber auch auf einen Reaktionsmechanismus hindeuten, bei dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Dehnung der benzylichen C–H-Bindung vernachlässigbar ist, wie es bei einem Elektronentransfer-Prozeß der Fall wäre. Schließlich sei darauf verwiesen^[127], daß in der Reaktion von FeO^+ mit markierten Ethylbenzolen die Isotopenmarkierung die Produktverteilung beeinflusst; dies kann als Hinweis auf isotopensensitive Verzweigungen („metabolic switching“) in den Reaktionskanälen interpretiert werden, wie es bereits früher bei der Hydroxylierung von α -markierten Ethylbenzolen durch Cytochrom P-450 beobachtet worden ist^[132].

Trotz dieser erfreulichen Ähnlichkeiten sei nochmals betont, daß aufgrund der prinzipiellen Unterschiede von Reaktionen in der Gasphase und in kondensierter Phase jegliche Überinterpretation der Ergebnisse vermieden werden sollte. Tatsächlich ist in einigen Fällen, beispielsweise bei Reaktionen von nacktem MO^+ mit Alkenen, das Wissen über die Details von Gasphasenprozessen gegenwärtig weitaus geringer als das über analoge Reaktionen in kondensierter Phase. Anstatt Beiträge zum mechanistischen Verständnis von Epoxidierungen zu liefern, erweist sich auf molekularer Ebene die Situation bereits für das einfachste System, nämlich $\text{MO}^+/\text{C}_2\text{H}_4$, als recht komplex.

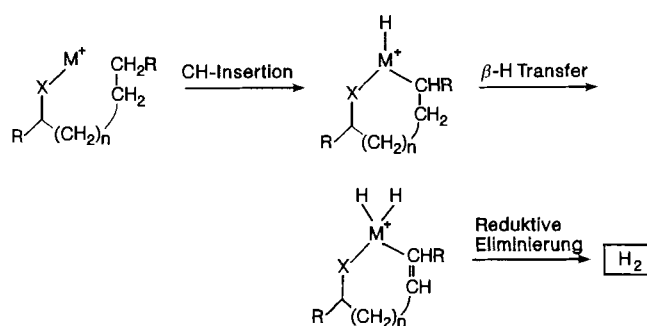
Dennoch sind, wie oben gezeigt, bei der Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen einige Analogien zwischen beiden Gebieten der Chemie offensichtlich, und Daten von Reaktionen in der Gasphase können zumindest weitere Untersuchungen anregen, wenn nicht sogar lenken. Insbesondere macht die Größe der bisher untersuchten Moleküle diese zu geeigneten Kandidaten für anspruchsvolle theoretische Untersuchungen. Abschließend soll einer der vielversprechendsten Prozesse zeitgemäßer Forschung auf dem Gebiet der Oxidation kurz angesprochen werden, nämlich die durch Barton et al.^[121] eingeführten Gif-Reagentien. Diese recht komplexen Mischungen („Gulasch-Suppe“) ermöglichen die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Ketone ohne die intermediäre Bildung von Alkoholen^[133]. Keines der bislang untersuchten Gasphasensysteme hat jedoch irgendeinen Hinweis für das Auftreten dieses oder verwandter Prozesse ergeben. Die Ursache dieser Fehlschläge liegt vermutlich in der Tatsache begründet, daß für die Transformation einer Methylengruppe in das entsprechende Keton ($\text{R}_2\text{CH}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{CO}$) formal zwei O-Atom-Äquivalente notwendig sind, damit Wasser als energetisch stabiles Oxidationsprodukt gebildet werden kann. Kationische Metallmonoxide sind prinzipiell nicht in der Lage, die Stöchiometrie dieser Reaktion zu erfüllen, und es wird weiterer Arbeiten bedürfen, dieser Forderung zu genügen.

5. Reaktionen von Metalloxid-Kationen mit anderen Substraten

In diesem Abschnitt werden in erster Linie Reaktionen monofunktionalisierter Alkane R-X ^[87] mit MO^+ -Ionen besprochen. Bedingt durch den polaren Charakter einer funktionellen Gruppe wird das geladene Metallzentrum vorzugsweise an diese koordiniert werden (docking). Daher wird eine Ion/Molekülreaktion von MO^+ mit einem funktionalisierten Alkan mit der

Koordination des Ions an das Heteroatom beginnen^[134]. Als Folge hiervon kann erwartet werden, daß die Regioselektivität der Aktivierung von C–H-Bindungen des Alkangerüsts (und somit die Produktbildung) durch zusätzliche Konformationseinschränkungen kontrolliert wird.

Für nackte Übergangsmetall-Kationen M^+ wurde wiederholt gezeigt, daß durch die Vorkoordination des Metall-Kations die C–H- und C–C-Bindungen hochselektiv aktiviert werden, die von der funktionellen Gruppe weit entfernt sind, d. h. es findet eine regioselektive Derivatisierung nichtaktivierter Bindungen in flexiblen Alkylketten statt. In Analogie zu Breslows Terminologie^[135] wurde dieser Prozeß als remote functionalization nichtaktivierter C–H- und C–C-Bindungen in der Gasphase bezeichnet; in Schema 21 ist der Mechanismus einer metallvermittelten Dehydrierung skizziert^[136].



Schema 21.

Wie im Abschnitt 4.1. gezeigt, sind die Kationen der späten Übergangsmetalloxide gegenüber Alkanen hochreaktiv, und für höhere Alkane läßt sich kaum noch eine Regioselektivität beobachten, da alle C–H-Bindungen mehr oder weniger äquivalent sind. Es ist daher nicht ohne Interesse zu fragen, ob die Koordination einer reaktiven MO^+ -Spezies an eine funktionelle Gruppe mit einer Selektivitätserhöhung einhergeht oder ob die intrinsisch hohe Reaktivität der MO^+ -Ionen selektive Prozesse generell verhindert. Eine erhöhte Selektivität wäre in der Tat attraktiv, sind doch heutzutage nur wenige Prozesse bekannt, die eine regio- oder gar stereosepezifische Hydroxylierung von C–H-Bindungen in einfachen Alkylketten oder -ringen ermöglichen^[137]. Leider sind die bisher durchgeführten Gasphasen-Experimente fast ausschließlich auf Reaktionen von FeO^+ -Ionen mit wenigen Substraten beschränkt.

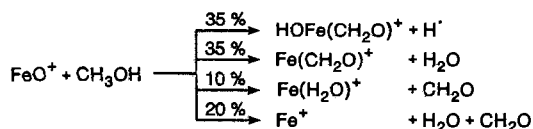
5.1. [C,H,O]-Verbindungen

Sauerstoffhaltige organische Verbindungen sind aus folgenden Gründen besonders gut geeignet, um die Regioselektivität der Gasphasenreaktion von R-X mit MO^+ -Ionen zu untersuchen: 1) Zahlreiche Studien belegen, daß O-Funktionen zu den schwächsten gebundenen Liganden bei Metall-Kationen gehören^[13, 87, 138]; die intrinsische Reaktivität von MO^+ kann also die Stabilisierung, die durch die Koordination der funktionellen Gruppe hervorgerufen wird, überspielen. Es ist aber auch bekannt, daß die ferngesteuerte Funktionalisierung von O-Verbindungen durch nackte Metall-Ionen eine hohe Regio- und für

einige Fälle sogar Stereoselektivität aufweist^[139]. Man darf also erwarten, daß O-Verbindungen immer dann als Sonden zur Untersuchung der Regioselektivität geeignet sind, wenn das Kohlenwasserstoffgerüst eine Konkurrenz nichtselektiver Prozesse zuläßt. 2) Da Sauerstoffverbindungen wie Alkohole, Ketone oder Carbonsäuren in den α -Positionen leicht oxidierbar sind, kann die Konkurrenz der Hydroxylierung aktivierter versus nichtaktivierter C–H-Bindungen studiert werden. 3) Schließlich erfüllen Sauerstoffverbindungen noch eine weitere Anforderung für massenspektrometrische Experimente: Aufgrund der hohen Elektronegativität von Sauerstoff sind Hydrid-Abspaltungen durch MO^+ -Ionen im Vergleich zu anderen funktionalisierten Alkanen weniger bevorzugt. Daher ist für $[\text{C}_n\text{H}_m\text{O}]$ -Verbindungen die thermodynamische Triebkraft für einen Ladungstransfer vom Metall auf die funktionelle Gruppe klein und wird Reaktivitätsuntersuchungen kaum beeinträchtigen.

5.1.1. Alkohole^[84, 140]

Von Reaktionen in kondensierter Phase ist wohl bekannt, daß eine große Zahl von Oxidantien primäre und sekundäre Alkohole in die entsprechenden Carbonylverbindungen überführen können. An diesen Prozessen ist die aktivierte C–H-Bindung in Nachbarschaft zur Hydroxygruppe beteiligt^[141]. Läßt man FeO^+ mit Methanol reagieren, so wird tatsächlich eine C–H-Bindung aktiviert und es entsteht Formaldehyd oder dessen metallorganische Komplexe (Schema 22). Ganz analog oxidiert

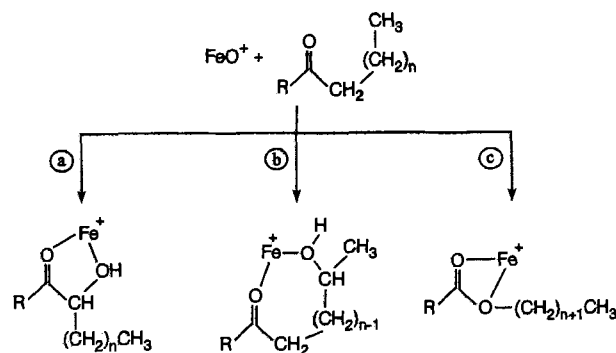


Schema 22.

FeO^+ Ethanol, *n*- und Isopropylalkohol zu den entsprechenden Aldehyden, Ketonen und deren Fe^+ -Komplexen. Interessanterweise unterliegen diese Alkohole auch dem formalen Transfer eines Hydroxid-Anions auf das Metallzentrum, was zur Bildung der entsprechenden Carbokationen und neutralem OFeOH führt^[84, 88]. Für höhere Alkohole wie 1-Pentanol ist die Oxidation zum Aldehyd und der Transfer von OH^- weniger bedeutend, da sich hier neue Reaktionskanäle eröffnen. Dabei werden auch Produkte beobachtet, die auf die ferngesteuerte Aktivierung von C–H- und C–C-Bindungen hinweisen.

5.1.2. Ketone

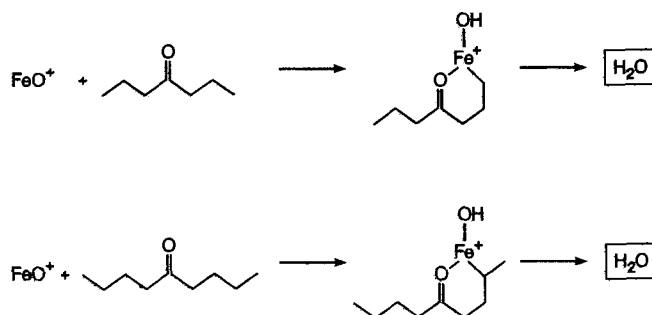
In der Reaktion eines Ketons mit einem reaktiven Metalloxid-Kation wie FeO^+ können aus chemischer Sicht im ersten Schritt drei Arten der Bindungsaktivierung stattfinden (Schema 23): 1) Die Hydroxylierung einer aktivierten α -C–H-Bindung, die einen α -Hydroxyketon/ Fe^+ -Komplex liefert (Pfad a). 2) Die C–H-Aktivierung anderer Positionen im Sinne der „remote functionalization“ (Pfad b). 3) Der Einschub des O-Atoms in die der Ketongruppe benachbarte C–C-Bindung; hierbei entstehen die entsprechenden Ester/ Fe^+ -Komplexe (Pfad c).



Schema 23.

Überraschenderweise dominiert in der Reaktion des einfachsten Ketons, nämlich Aceton, die Spaltung der α -C–C-Bindung; sie wird abgeschlossen durch den Verlust von CH_3 , und es entsteht möglicherweise ein kationisches Eisen(II)-acetat, $\text{H}_3\text{CCOOFe}^+$ (Pfad c)^[142, 143]. Da bei Alkanen in nahezu allen bisher untersuchten Fällen die C–H-Bindungsaktivierung vorherrscht, impliziert ihre Unterdrückung im Aceton/ FeO^+ -System einen beträchtlichen Einfluß der koordinierenden Carbonylgruppe. Vermutlich macht die Komplexbildung die C–H-Bindungen des Acetons für das Metalloxid weniger leicht zugänglich, so daß aus geometrischen Gründen die Aktivierung der C–C-Bindung überwiegt.

Größere Ketone weisen gegenüber FeO^+ -Ionen eine deutlich andere Reaktivität auf. So wurde an den symmetrischen Ketonen 4-Heptanon und 5-Nonanon gezeigt, daß in den Reaktionen mit FeO^+ -Ionen regiospezifische Funktionalisierungen nicht-aktivierter Bindungen in den Alkylseitenketten möglich sind (Schema 24)^[144]. Die Annahme, daß geometrische Faktoren



Schema 24.

die Chemo-selektivität von FeO^+ bei der Umsetzung mit Aceton (bevorzugt C–C- statt C–H-Bindungsaktivierung) bestimmen, wird durch diese Ergebnisse weiter untermauert. Darüber hinaus unterstreicht die regioselektive Aktivierung von C–H-Bindungen in entfernten Positionen (γ - und δ -C–H-Bindungen) erneut, daß die hohe Reaktivität von FeO^+ nicht notwendigerweise mit einem Verlust an Spezifität einhergeht. Es sei angemerkt, daß die Selektivität der oxidativen Dehydrierung von Ketonen durch FeO^+ in der Gasphase den durch Cytochrom-P-450-vermittelten Derivatisierungen von Carbonylverbindungen ähnelt^[145].

5.1.3. Andere [C,H,O]-Verbindungen

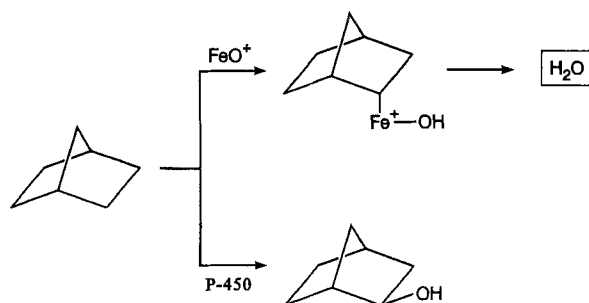
Bisher wurden nur wenige andere sauerstoffhaltige organische Substrate mit MO^+ -Ionen umgesetzt. In den meisten dieser Arbeiten ging es nicht explizit um die Untersuchung der Reaktivität von MO^+ , vielmehr wurden die Reaktionen in ganz anderem Zusammenhang als Sekundärprozesse oder Nebenreaktionen beschrieben^[41, 79a, 146]. Dennoch gibt es ein Beispiel, das aus prinzipiellen Gründen interessant ist und deshalb hier vorgestellt werden soll^[84]: Reagiert Acetaldehyd mit FeO^+ , so bilden sich neben anderen Produkten die Paare $\text{FeOH}^+/\text{CH}_3\text{CO}^+$ (35%) und $\text{CH}_3\text{CO}^+/\text{FeOH}$ (15%). Da sich diese beiden Produktkanäle nur in der Lokalisierung der Ladung unterscheiden, ist es mit Blick auf die Ionisierungsenergien von CH_3CO^+ (IE = 7.0 eV) und FeOH (IE = 7.9 eV) überraschend, daß weniger CH_3CO^+ als FeOH^+ gebildet wird. Man muß daher annehmen, daß entweder die Elektronenübertragung vom zunächst geladenen Eisenzentrum auf die Acetyleinheit durch eine kinetische Barriere gehemmt ist oder, daß anstelle von CH_3CO^+ das isomere $^+\text{CH}_2\text{CHO}$ -Radikal entsteht. Beide Möglichkeiten sind faszinierend und weisen erneut auf die Notwendigkeit hin, weitere Untersuchungen zur intrinsischen Reaktivität von FeO^+ und anderen Metalloxiden gegenüber Aldehyden durchzuführen.

5.2. Weitere Substrate

Obwohl sich diverse Berichte zu experimentellen Untersuchungen von Reaktionen nackter MO^+ -Ionen mit verschiedenen Substraten finden, befassen sich die meisten dieser Arbeiten nicht mit mechanistischen Aspekten, sondern beschreiben vorwiegend Nebenreaktionen^[147]. Speziell auf Oxidationsprozesse ausgerichtete Experimente wurden für die Reaktionen von MO^+ mit Hexafluorbenzol, Pyridin, andere stickstoffhaltige Heterocyclen sowie aliphatische Amine und Nitrile durchgeführt^[90, 111, 114, 148, 149]. Berücksichtigt man die Beiträge der in den Substraten enthaltenen Heteroatome, so korrelieren die beobachteten Produkte generell mit den für Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Verbindungen gemachten Beobachtungen. Allerdings gibt es einige Unterschiede in den relativen Reaktivitäten, die erwähnenswert sind. So ist etwa die Reaktivität von MnO^+ und FeO^+ ausreichend, um so stabile Substrate wie Hexafluorbenzol zu oxidieren^[66, 111]; in der Reaktion von Pyridin mit dem frühen Übergangsmetalloxid-Kation NbO^+ tritt statt eines O-Transfers der Verlust von HCN ein. Da der HCN-Verlust aus Pyridin schon vom nackten Nb^+ -Ion selbst bewirkt wird^[90], spielt der Sauerstoff in NbO^+ nur die Rolle eines passiven Liganden.

Die beiden einzigen Reaktionen von MO^+ ($\text{M} = \text{Fe}$), die hier etwas ausführlicher diskutiert werden sollen, betreffen die mit den polycyclischen Kohlenwasserstoffen Norbornan und Adamantan^[140, 150]. Beide Alkane dienen ebenfalls als Sonden zur Untersuchung von Regio- und Stereoselektivitäten. Die Ion/Molekülreaktionen von FeO^+ mit Norbornan und Adamantan führen zu einer Vielzahl von Produkten, und die mit den Aktivierungen von C–H- und C–C-Bindungen verbundenen Selektivitäten wurden aus Markierungsexperimenten abgeleitet. In den Reaktionen mit FeO^+ werden zudem die Kohlenstoffgerü-

ste beider Substrate aufgebrochen; beide Vorläufermoleküle liefern neben anderen Produkten auch $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)^+{}^{[151]}$. Ohne auf Details weiter einzugehen, sollten hier zwei nicht unwichtige Punkte angesprochen werden: 1) Die Aktivierung von C–H-Bindungen in der 2-Position von Norbornan durch FeO^+ erfolgt überwiegend aus dem *endo*-Halbraum (Schema 25). Dies



Schema 25.

steht der durch Cytochrom P-450 vermittelten *exo*-Oxygenierung von Norbornan gegenüber^[152]. 2) Bei der Aktivierung von C–H-Bindungen in Adamantan durch FeO^+ unter Bildung von $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$ und neutralem FeOH ist ausschließlich eine Methingruppe beteiligt, und dieser Prozeß weist einen kinetischen Isotopeneffekt auf ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 2.7$). Hier gleicht die Reaktivität von FeO^+ in der Gasphase der Selektivität, die für eine Oxidation von Adamantan durch P-450 in kondensierter Phase ermittelt wurde^[129e]. Gift-Systeme bevorzugen hingegen einen Angriff an den Methylengruppen^[153].

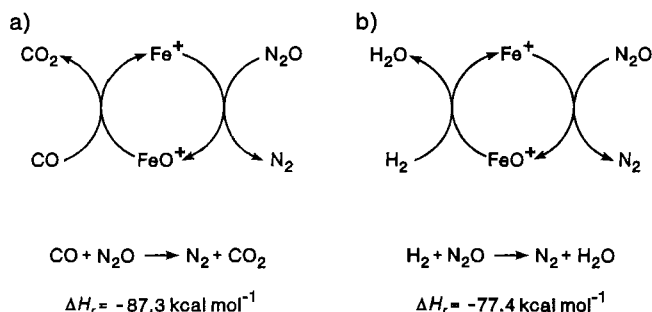
6. Katalytische Oxidationen in der Gasphase

Die Speicherefähigkeit eines (FT)ICR-Massenspektrometers ermöglicht die Untersuchung von katalytischen Prozessen in der Gasphase^[154]. Katalyse ist in diesem Zusammenhang definiert als eine Folge von Reaktionen, in denen *eine* geladene Spezies mehr als ein Substratmolekül in ein Produktmolekül umgewandelt wird. Da Ion/Molekülreaktionen im effektiven Hochvakuum eines (FT)ICR-Massenspektrometers nur dann stattfinden können, wenn sie exergonisch (oder zumindest thermoneutral) sind, muß der katalytische Zyklus der Bedingung genügen, daß für jeden Einzelschritt der gesamten Sequenz $\Delta G \leq 0$ gilt. Wegen der bimolekularen Natur der Reaktionen kann der komplette Katalysezyklus in Form eines Satzes von Differentialgleichungen modelliert werden; dadurch können die Reaktionskinetik, die Umsatzzahlen (turnover numbers) und auch kooperative Effekte ermittelt werden.

6.1. Ältere Untersuchungen und der „perfekte“ Katalysezyklus

Die erste Katalyse unter Beteiligung von Metall-Kationen in der Gasphase wurde von Kappes und Staley beschrieben. Sie berichteten, daß Fe^+ -Ionen die katalytische „Verbrennung“ von

Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid unter Verwendung von N_2O als Oxidans vermittelt^[44a]. Die Sequenz der Reaktion ist recht simpel und beginnt mit der Oxidation von Fe^+ zu FeO^+ durch N_2O . Im zweiten Schritt wird Fe^+ regeneriert, indem CO zu CO_2 konvertiert wird (Schema 26a). Bezüglich der Reaktionskinetik und der Umsatzzahlen wurden allerdings keine weiteren Angaben gemacht. Andere Autoren haben Katalysezyklen für die Methan-Aktivierung und für die Olefin-Epoxidierung in der Gasphase vorgeschlagen, ohne auch hier auf Details eingegangen zu sein^[41, 102].



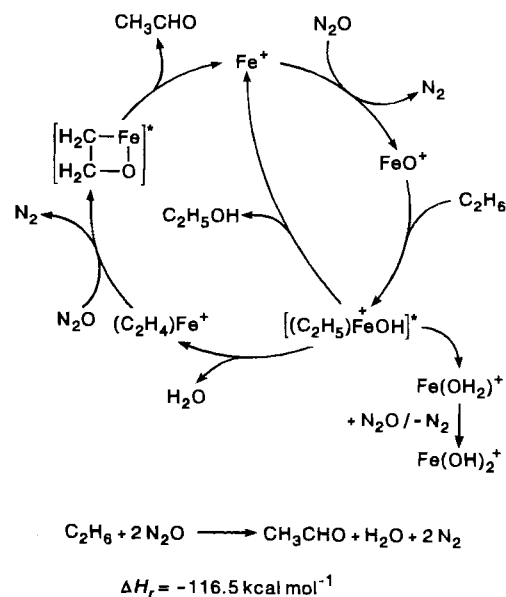
Schema 26.

Ein für einen Katalysezyklus in der Gasphase hervorragend geeignetes Beispiel, das gleichzeitig durch seine Einfachheit besticht, betrifft die durch Fe^+ -Ionen vermittelte Oxidation von H_2 zu H_2O durch N_2O als Oxidans^[118]. Wie oben erwähnt, reagiert Fe^+ mit N_2O zu FeO^+ und N_2 , und im zweiten Schritt wird Fe^+ in der Reaktion von FeO^+ mit H_2 unter Bildung von Wasser regeneriert. Sind N_2O und H_2 gleichzeitig vorhanden, können Fe^+ -Ionen in einem (FT)ICR-Massenspektrometer die Reaktion $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ katalysieren, eine Reaktion, die bei Raumtemperatur in Abwesenheit des Katalysators nicht stattfindet (Schema 26b). Zudem ist der „Katalysator“ gegenüber Reaktanten und Produkten inert in dem Sinn, daß weder das Oxidans N_2O mit FeO^+ oder das Substrat H_2 mit Fe^+ reagieren. Vernachlässigt man Verunreinigungen im Restgas sowie Speicherverluste des Cyclotrons^[117], so findet der in Schema 26b dargestellte Katalysezyklus mit einer *unendlichen* Umsatzzahl statt; in der Praxis limitieren Nebenreaktionen mit dem Restgas (Kohlenwasserstoffe und Wasser) die Umsatzzahl auf etwa 100. Selbstverständlich hat dieser Prozeß keine praktische Bedeutung, da die Verbrennung von Wasserstoff nicht katalysiert werden muß, ermöglicht doch der stark exotherme Verlauf der Reaktion das Auftreten einer effizienten Kettenreaktion. Hinzu kommt, daß eine Katalyse in einem (FT)ICR-Massenspektrometer nicht für reale Anwendungen gedacht ist, da die Ionenkonzentrationen extrem niedrig (etwa $10^{-15} \text{ mol L}^{-1}$) sind. Dennoch sind solche Studien mehr als „l'art-pour-l'art“-Übungen, können doch durch sie intrinsische Eigenschaften des reaktiven Zentrums eines Katalysators auf molekularer Ebene untersucht werden. Tatsächlich sollten die für isolierte Moleküle ermittelten Prinzipien in gewissem Maße für die angewandte Katalyse von Interesse sein, z.B. bei Reaktionen, bei denen eine $[\text{M}]=\text{O}$ -Spezies auf der Oberfläche eines heterogenen Katalysators als Reaktionszentrum vermutet wird.

6.2. Katalytische Oxidation von Alkanen

Die oben dargelegten Prinzipien für die Fe^+ -katalysierte Oxidation von H_2 durch N_2O können ebenso auf die katalytische Oxidation von Methan angewendet werden^[69]. Es zeigt sich aber, daß FeOH^+ als eines der Hauptprodukte entsteht und dieses Ion aus thermochemischen Gründen mit Methan nicht reagiert^[1155]; folglich ist die Umsatzzahl der Methanoxidation auf ca. 1.6 begrenzt. In einem allgemeineren Sinn kann der Verlust eines Methylradikals im Verlauf der Bildung von FeOH^+ -Ionen allerdings als ein Modell für die Konversion von Methan via Methankupplung^[11, 2] durch Rekombination von CH_3^+ und anderen Radikalen, etwa HO^+ oder CH_3^+ , angesehen werden. Nun sind aber derartige bimolekulare Reaktionen von Neutralteilchen im Hochvakuum eines (FT)ICR-Spektrometers ausgeschlossen, da die Teilchendichte zu gering ist und die Radikale zu schnell abgepumpt werden.

Das gleiche Konzept wurde auch auf das Ethan/ N_2O / Fe^+ -System übertragen^[156]. Die gesamte Reaktionssequenz kann als Fe^+ -katalysierte Oxidation von Ethan zu hauptsächlich Ethanol und Acetaldehyd mit einer Umsatzzahl von etwa 2.5 beschrieben werden (Schema 27). Die Senke im Katalysezyklus

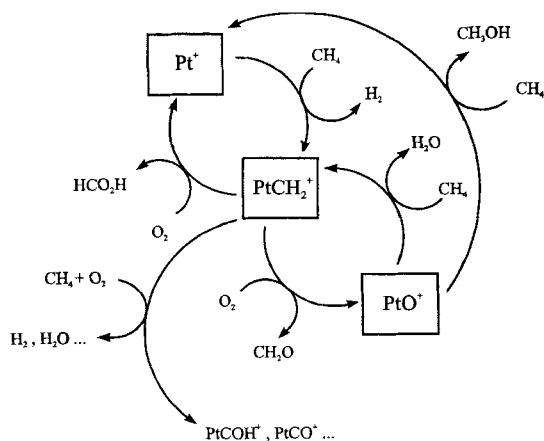


Schema 27.

ist durch die irreversible Bildung des Nebenprodukts $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ bedingt. Interessanterweise betont die fehlende Reaktivität von $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ gegenüber Ethan die zentrale Bedeutung der Metall-Sauerstoff-Einheit in FeO^+ im Vergleich zur Rolle der Oxidationsstufe des in beiden Fällen formal dreiwertigen Eisen-zentrums. Weiterhin, da $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ als hydratisiertes FeO^+ angesehen werden kann, läßt sich die reaktive Spezies im Prinzip durch Abspaltung von Wasser zurückbilden. In gewissem Maße illustriert dies eine Analogie zu in der Praxis angewendeten katalytischen Prozessen, in denen die Desorption des Produkts – in diesem Fall von Wasser – häufig geschwindigkeitsbestimmend ist. In der Praxis wird die Dehydratisierung dadurch erreicht, daß die Oxidation bei erhöhten Temperaturen durchgeführt

wird. Irion et al.^[154a-d] ahmten den Einfluß der Temperatur in katalytischen Gasphasenprozessen nach, indem sie die unreaktiven Produktkomplexe eines Katalysezyklus kinetisch anregten, um so die aktive Spezies zu regenerieren.

Kürzlich wurde eine Umsatzzahl von 6.0 bei der Pt⁺-vermittelten Oxidation von Methan erreicht^[75]. An diesem Beispiel ist bemerkenswert, daß molekularer Sauerstoff als Oxidans verwendet wurde. Die gesamte Reaktionssequenz ist dadurch ein wenig kompliziert (Schema 28), daß nicht nur PtO⁺-, sondern



Schema 28.

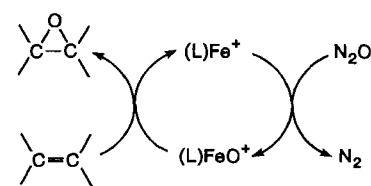
ebenso Pt⁺-Ionen wie auch das intermediär auftretende PtCH₂⁺ Methan aktivieren. Die Senke im Katalysezyklus wird durch Folgereaktionen von PtCH₂⁺-Ionen mit Methan hervorgerufen. Diese (unerwünschten) Reaktionen enthüllen ein ganz allgemeines Problem, dem man auch in der angewandten Katalyse begegnet: Einerseits minimiert ein Überschuß von Sauerstoff in der Mischung mit Methan die Nebenreaktionen und erhöht dadurch die Umsatzzahl, andererseits aber verringert dieses Vorgehen die Raum-Zeit-Ausbeute der Methanoxidation. Die Produktverteilung zeigt darüber hinaus, daß sowohl in der Gasphase als auch in der kondensierten Phase die Oxidation von Methan mit weiterführenden Oxidationsschritten einhergeht, bei denen Ameisensäure und schließlich CO₂ entsteht. Offensichtlich ist es noch ein langer Weg, den idealen Katalysator für die Umwandlung von Methan zu Methanol zu finden.

6.3. Katalytische Oxidation anderer Kohlenwasserstoffe

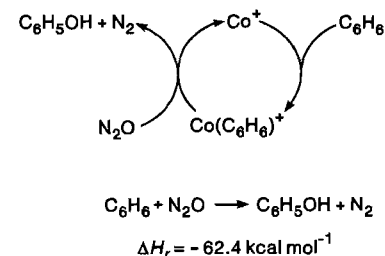
Erhöht man die Größe des Substrats, so werden dessen Reaktionen im Vergleich zu Methan oder Ethan häufig weniger selektiv, und man kann daher abnehmende Umsatzzahlen erwarten. Bis heute wurden tatsächlich nicht viele derartige Beispiele untersucht. Bisher untersuchte Reaktionen mit Acetylen^[44a] oder Ethen^[102, 157] wurden meistens mit Fe⁺-Katalyse und N₂O als Sauerstoffquelle durchgeführt. Wie bereits im Zusammenhang mit der Epoxidierung von Olefinen durch MO⁺ beschrieben, werden die höchsten Selektivitäten und die größten Umsatzzahlen erreicht, wenn man komplexierte Metalloxide und nicht die reinen MO⁺-Ionen einsetzt. Fe(L)⁺-Ionen (L = Benzol, Pyridin, Naphthalin) katalysieren beispielsweise die Epoxidierung von

Ethen, Propen, *iso*-Buten und Cyclohexen durch N₂O als Oxidans mit einer Umsatzzahl von bis zu 6 (Schema 29)^[158].

Kürzlich wurde die Co⁺-katalysierte Oxidation von Benzol zu (vermutlich) Phenol beschrieben^[122]. Dieser Prozeß kann auch als Modell für eine heterogene Katalyse angesehen werden (Schema 30): Im ersten Schritt koordiniert Benzol an nackte Co⁺-Ionen unter Bildung des (C₆H₆)Co⁺-Komplexes. Anschließend wird auch das Oxidans N₂O an den Komplex gebunden, danach neutrales C₆H₆O gebildet und katalytisch aktives Co⁺ regeneriert. Die Cobalt-Sauerstoff-Spezies spielt hier nur die Rolle einer Zwischenstufe auf dem Weg zum Produkt. Der exotherme Verlauf der Reaktion führt außerdem dazu, daß der Produktkomplex (C₆H₆O)Co⁺ spontan dissoziiert und so die Produktbildung keiner Senke im Gesamtzyklus entspricht. Als Konsequenz ist die Umsatzzahl der Co⁺-katalysierten Hydroxylierung von Benzol für einen Gasphasenprozeß mit einem Wert von etwa 18 recht hoch.



Schema 29.



Schema 30.

7. Zusammenfassung

Gasphasenreaktionen nackter Übergangsmetalloxid-Ionen sind das einfachste Modellsystem für Oxidationsprozesse, an denen Metalloxid-Spezies [M]=O beteiligt sind. Diese Moleküle sind ideal für die Kombination von experimentellen und theoretischen State-of-the-art-Untersuchungen. Wie oben besprochen, übertragen die Oxide der späten Übergangsmetall-Kationen atomaren Sauerstoff auf Alkane, Alkene, Arene und funktionalisierte Alkane. Tatsächlich gibt es kaum ein Substrat, das nicht durch hochreaktive Ionen wie MnO⁺ oder FeO⁺ oxidiert wird. Für die Reaktionsmechanismen gilt, daß die Aktivierung von C–H-Bindungen durch MO⁺ entweder über eine direkte H-Atom-Abspaltung verläuft, wenn dieser Prozeß thermochemisch möglich ist, oder unter Bildung einer Mehrzentren-Übergangsstruktur; letztere erfordert oftmals Kreuzungen der Potentialenergiehyperflächen von High-spin- und Low-spin-Zuständen, die durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht werden^[55a].

Trotz seiner großen Reaktivität weist FeO⁺ eine ausgeprägte Regioselektivität bezüglich der Aktivierung von C–H-Bindungen auf. Zudem zeigen die Gasphasenreaktionen von FeO⁺-Ionen mit verschiedenen Substraten deutliche Parallelen zu verwandten Prozessen in kondensierter Phase, in denen Metalloxid-Spezies als zentrale Intermediate vermutet werden. So ähneln die Selektivitäten und kinetischen Isotopeneffekte von Gasphasenreaktionen häufig denen der Lösungsmittelchemie, insbesondere bei Reaktionen von Cytochrom P-450. Diese Er-

gebnisse deuten darauf hin, daß die Elementarschritte der Aktivierung von C–H-Bindungen durch Untersuchungen dieser Art aufgeklärt werden können. In diesem Zusammenhang sind weitere Experimente mit maßgeschneiderten Substraten angezeigt, beispielsweise mit ringsubstituierten Toluol- oder Cyclopropan-derivaten; letztere können als Sonden für radikalische Zwischenstufen dienen^[159]. Weitere Fortschritte wären durch den Einsatz so leistungsfähiger Techniken wie der Analyse von Kinetik-energy-release-Verteilungen^[160] möglich.

Dennoch zeigt das Beispiel der Epoxidierung, daß der Übertragbarkeit von Ergebnissen aus der Gasphase auf wohlbekannte Analoga der kondensierten Phase deutliche Grenzen gesetzt sind. Tatsächlich erweist sich die Situation für die Epoxidierung von Olefinen in der Gasphase als weitaus komplizierter, als die vergleichbarer Prozesse in Lösung. Hier spielt das völlige Fehlen von Ligandeneffekten eine wesentliche Rolle, und ganz offensichtlich sollten diese Effekte in Zukunft sorgfältig untersucht werden. Erste Ergebnisse zur Epoxidierung durch komplexierte FeO^+ -Ionen weisen auch darauf hin, wie eine höhere Selektivität erreicht werden kann, und sie werden als Ansatzpunkt zu weitergehenden Untersuchungen fungieren. Wie anhand der wenigen Beispiele in Abschnitt 6. demonstriert, könnte auch das Design katalytischer Varianten für Gasphasenprozesse zu einem detaillierteren Verständnis katalytischer Prozesse beitragen.

Auch die Aktivierung von molekularem Sauerstoff für Oxidationsprozesse ist eine attraktive Perspektive und sollte in Zukunft näher untersucht werden. Erste Gasphasenexperimente^[161] zeigen, daß Olefin/ Fe^+ -Komplexe durch O_2 effizient oxidiert werden, wohingegen andere Olefin/ M^+ -Komplexe ($\text{M} = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Sc–Mn}, \text{Co–Zn}, \text{Ru–Pd}$ sowie Os–Pt)^[84, 161, 162] keine Olefinoxidation bewirken. Interessanterweise korrespondiert die außergewöhnliche Reaktivität der kationischen Eisenkomplexe in der Gasphase mit der Relevanz von Eisen für Transport, Speicherung und Aktivierung von molekularem Sauerstoff in der kondensierten Phase und insbesondere in der Biochemie^[7]. Offensichtlich sind auch hier weitere experimentelle und theoretische Studien zu den Reaktionen von molekularem Sauerstoff und seinen Übergangsmetallkomplexen angezeigt^[89, 163, 164]. Zudem sollten auch die Gasphasenreaktionen metallorganischer Verbindungen mit anderen O-Atom-Donoren, etwa mit Peroxiden, Berücksichtigung finden.

Schließlich werden theoretische Methoden Impulse geben, die unser Wissen über übergangsmetallvermittelten Oxidationsreaktionen erheblich erweitern werden. Insbesondere können theoretische Untersuchungen Licht auf die Dynamik von Reaktionen werfen und die Rolle der elektronischen Zustände verstehen helfen.

Zusammenfassend sei festgestellt, daß Gasphasenstudien von nackten und von komplexierten Übergangsmetalloxid-Kationen zusätzliche Einblicke in die Elementarschritte von Oxidationsprozessen geben. Dennoch sollten im Vergleich von Daten aus Gasphasenexperimenten mit solchen aus kondensierter Phase immer die fundamentalen Unterschiede beider Zugänge berücksichtigt werden. Trotz der bemerkenswerten Fortschritte in der Chemie der Übergangsmetalloxid-Spezies sind daher fortgesetzte Anstrengungen zur Vereinheitlichung beider Konzepte notwendig, um letztlich eine konsistente Beschreibung der Oxi-

dationskatalyse auf molekularer Ebene zu ermöglichen, die den experimentellen Befunden Rechnung trägt^[165]. Es bleibt schließlich zu hoffen, daß die Kombination von theoretischen und experimentellen Gasphasenstudien und der kluge Vergleich mit Ergebnissen aus anwendungsorientierten Prozessen helfen wird, Katalysatoren maßgeschneidert herzustellen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und den Freunden der Technischen Universität Berlin für die großzügige und fortgesetzte finanzielle Unterstützung. Unseren Mitarbeitern, insbesondere Dr. Jan Hrušák, Matthew F. Ryan, PhD, Dr. Detlef Stöckigt, Dipl.-Chem. Andreas Fiedler, Dipl.-Chem. Christoph Heinemann, Dipl.-Chem. Josef Schwarz und Dipl.-Chem. Ralf Wesendrup sind wir für hilfreiche Diskussionen und die Überlassung vieler unveröffentlichter Details verbunden. Ebenso danken wir den Professoren Peter B. Armentrout, Diethard K. Böhme, Wolfgang A. Herrmann, Nico M. M. Nibbering, Tom Ziegler und Dr. K. K. Irikura für die Zusendung von Manuskripten und die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse. Den Kollegen Wolfram Koch, Keiji Morokuma, Sason Shaik und Per E. M. Siegbahn danken wir für hilfreiche Diskussionen theoretischer Aspekte. H. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für Unterstützung (Max-Planck-Forschungspreis) sowie besonders Professor Leo Radom für die Gastfreundschaft und der Research School of Chemistry der Australian National University für eine Gastprofessur in Canberra, wo ein Teil dieses Aufsatzes fertiggestellt wurde.

Eingegangen am 25. August 1994 [A 79]

Übersetzt von Dipl.-Chem. Max Holthausen, Berlin

- [1] a) S. T. Ceyer, *Science* **1990**, *249*, 133; b) J. C. Mackie, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1991**, *33*, 169; c) D. Eng, M. Stoukides, *ibid.* **1991**, *33*, 375; siehe auch: d) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 820.
- [2] a) J. S. Lee, S. T. Oyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1988**, *30*, 249; b) J. Kiwi, K. R. Thampi, M. Grätzel, P. Albers, K. Seibold, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1344; c) J. M. Fox III, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, *35*, 169; d) Z. Zhang, X. E. Verykios, M. Baerns, *ibid.* **1994**, *36*, 507.
- [3] Diskussionen und wichtige Literaturstellen: a) K. A. Jørgensen, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3046; b) J. T. Gleaves, A. G. Sault, R. J. Madix, J. R. Ebner, *J. Catal.* **1990**, *121*, 202; c) K. A. Jørgensen, E. Larsen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1053.
- [4] J. E. Baeckvall, B. Åkermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411.
- [5] a) K. Weissmehl, H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1988**; b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1989**; c) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [6] a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974; b) S. S. Woodard, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *ibid.* **1991**, *113*, 106; c) M. G. Finn, K. B. Sharpless, *ibid.* **1991**, *113*, 113.
- [7] a) E. F. Elstner, *Der Sauerstoff: Biochemie, Biologie und Medizin*, Wissenschaftsverlag, Mannheim, **1990**; b) L. I. Simándi, *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation*, Elsevier, Amsterdam, **1991**; c) *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation* (Hrsg.: D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer), Plenum, New York, **1993**; d) A. L. Fery, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759.
- [8] a) *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry* (Hrsg.: P. R. Ortiz de Montellano), Plenum, New York, **1986**; b) F. P. Guengerich, *FASEB J.* **1992**, *6*, 667; c) M. J. Coon, X. Ding, S. J. Pernecky, A. D. N. Vaz, *ibid.* **1992**, *6*, 699.
- [9] a) P. R. Ortiz de Montellano in Lit. [8a], S. 217; b) J. T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 507; c) F. P. Guengerich, T. L. McDonald, *FASEB J.* **1990**, *4*, 2453; d) R. A. Leising, B. A. Brennan, L. Que, Jr., B. G. Fox, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3988; e) A. Satsuma, Y. Tanaka, A. Hattori, T. Hattori, Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1073; siehe auch: f) W. A. Oertling, R. T. Kean, R. Wever, G. T. Babcock, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2633.
- [10] a) T. J. McMurphy, J. T. Groves in Lit. [8a], S. 1; b) P. Inchley, J. R. Lindsay Smith, R. J. Lower, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 669; c) T. G. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 265.

- [11] a) J. T. Groves, *J. Chem. Educat.* **1985**, 62, 928; b) V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5699.
- [12] Überblick: D. H. R. Barton, D. Doller, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 1567.
- [13] Neuere Übersichten: a) S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* **1988**, 7, 1583; b) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1121; c) B. S. Freiser, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 353.
- [14] a) *Gas Phase Ion Chemistry* (Hrsg.: M. T. Bowers), Academic Press, New York, **1979**; b) *Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry* (Hrsg.: J. H. Futrell), Wiley, New York, **1986**.
- [15] R. R. Squires, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 623.
- [16] Übersicht einschließlich der Hauptgruppenelemente: a) J. R. Blackborow, D. Young, *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, Springer, Berlin, **1979**; b) *Gas-Phase Metal Reactions* (Hrsg.: A. Fontijn), Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [17] Neuere Übersicht: A. G. Marshall, P. B. Grosshans, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 215A.
- [18] D. Schröder, A. Fiedler, M. R. Ryan, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 68.
- [19] a) M. Meot-Ner (Mautner) in Lit. [14a], S. 198; b) P. B. Armentrout, *Comments At. Mol. Phys.* **1988**, 22, 133; siehe auch: c) B. D. Nourse, H. I. Kenttämä, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5809; d) B. D. Wladkowski, J. L. Wilbur, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9706.
- [20] Verlässliche thermochemische Daten für eine Vielzahl organischer und anorganischer Verbindungen finden sich in den folgenden Quellen: a) S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, 13, 695; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *ibid.* **1988**, 17, Suppl. 1; c) J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2744; d) NIST Standard Reference Database 19A; S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, S. A. Kafafi, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899 (USA), Version 2.01, **1994**.
- [21] Für eine jüngere Diskussion der Verlässlichkeit experimenteller Geschwindigkeitskonstanten aus (FT)ICR-Massenspektrometern siehe: Y. Lin, D. P. Ridge, B. Munson, *Org. Mass Spectrom.* **1991**, 26, 550.
- [22] a) T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1973**, 12, 347; b) W. J. Chesnavich, T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 2641; c) T. Su, W. J. Chesnavich, *ibid.* **1982**, 76, 5183.
- [23] E. K. Thornton, E. R. Thornton in *Isotope Effects in Chemical Reactions* (ACS Monogr. Ser. **1970**, 167, 274).
- [24] A. Thibblin, P. Ahlberg, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, 18, 209.
- [25] B. S. Freiser, *Chemtracts: Anal. Phys. Chem.* **1989**, 1, 65.
- [26] a) R. C. Burnier, R. B. Cody, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7436; b) R. B. Cody, B. S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1982**, 41, 199.
- [27] K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [28] D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1215.
- [29] Neuere Übersicht: a) F. W. McLafferty, *Science* **1990**, 247, 925; b) *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, 118/119, 221; c) N. Goldberg, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 347.
- [30] a) K. M. Ervin, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 166; b) R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 107, 29.
- [31] a) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 313; b) *Science* **1991**, 251, 175.
- [32] a) J. M. van Doren, S. E. Barlow, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1987**, 81, 85; Anwendung zur Untersuchung neutraler Metalloxide: b) D. E. Clemmer, K. Honma, I. Koyano, *J. Chem. Phys.* **1993**, 97, 11480.
- [33] Übersicht: a) R. G. Cooks, R. E. Kaiser, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 213; b) R. G. Cooks, G. L. Glish, S. A. McLuckey, R. E. Kaiser, Jr., *Chem. Eng. News* **1991**, 69(12), 26; eine Anwendung auf Übergangsmetalloxide: c) Y. Matsuo, H. Maeda, M. Takami, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 201, 341.
- [34] Beispiele: a) D. E. Jensen, G. A. Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1973**, 69, 1448; b) N. S. Ham, T. McAlister, *Aust. J. Chem.* **1983**, 36, 1299; c) J. M. Goodings in Lit. [16b], S. 493; d) K. Schofield in Lit. [16b], S. 529; e) J. M. Goodings, C. S. Hassanali, P. M. Patterson, C. Chow, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 132, 83.
- [35] a) S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, Jr., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1988**, 39, 181; b) C. Tzispis, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 163; c) A. Vaillard, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 743.
- [36] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651.
- [37] Beispiele: a) H. Chen, M. Krasowski, G. Fitzgerald, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 8710; b) F. U. Axe, J. M. Coffin, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2567; c) R. H. Hertwig, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **1994**; d) R. H. Hertwig, W. Koch, *J. Comput. Chem.*, im Druck; siehe auch: e) P. W. Gill, B. G. Johnson, J. A. Pople, M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 499.
- [38] Besonders bemerkenswerte Beispiele: a) A. L. Sargent, M. B. Hall, M. F. Guest, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 517; b) H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *ibid.* **1992**, 114, 2359; c) D. G. Musaev, N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4064; d) M. C. Holthausen, C. Heinemann, H. C. Cornehl, W. Koch, H. Schwarz, *ibid.* **1995**, 102, 4931.
- [39] A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10734.
- [40] D. Sülzle, H. Schwarz, K. H. Moock, J. K. Terlouw, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 108, 269.
- [41] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 75.
- [42] D. Schröder, W. A. Herrmann, R. W. Fischer, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, 122, 99.
- [43] K. Lane, L. Sallans, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2719.
- [44] a) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1286; b) *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 942.
- [45] Siehe zum Beispiel: a) J. C. Pivin, C. Roques-Carnes, G. Slodzian, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1979**, 31, 293; b) S. M. McCullough, A. D. Jones, C. B. Lebrilla, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 107, 545; c) S. McCullough-Catalano, C. B. Lebrilla, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1441.
- [46] a) J. M. Dyke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1987**, 83, 69; b) J. M. Dyke, A. M. Shaw, T. G. Wright in Lit. [16b], S. 467. c) Im Gegensatz dazu sind neutrale Übergangsmetalloxide spektroskopisch gut charakterisiert; viele Beispiele finden sich in: A. J. Merer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, 40, 407; siehe auch: d) J. C. Green, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 131.
- [47] Beispiele finden sich in: a) J. H. Norman, H. G. Staley, W. E. Bell, *Adv. Chem. Ser.* **1970**, 72, 101. Neuere Knudsen-MS-Studien von Übergangsmetalloxiden: b) D. L. Hildenbrand, K. H. Lau, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2325; c) L. R. Watson, T. L. Thiem, A. Dressler, R. H. Salter, E. Murad, *ibid.* **1993**, 97, 5577.
- [48] a) E. R. Fisher, J. L. Elkind, D. E. Clemmer, R. Georgiadis, S. K. Loh, N. Aristov, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, 93, 2676; b) D. E. Clemmer, J. L. Elkind, N. Aristov, P. B. Armentrout, *ibid.* **1991**, 95, 3387; c) D. E. Clemmer, N. F. Dalleska, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7263.
- [49] M. A. Tolbert, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8117.
- [50] a) J. A. Martinho-Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 629; b) *Energetics of Organometallic Species, Nato ASI Ser. Ser. C* **1992**, 367; c) P. B. Armentrout, B. L. Kickel in *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), im Druck.
- [51] Thermochemie neutraler Übergangsmetalloxide: a) J. B. Pedley, E. M. Marshall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, 12, 967; Lanthanoidoxide: b) M. C. R. Cockett, L. Nyulászi, T. Veszprémi, T. G. Wright, J. M. Dyke, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, 57, 373.
- [52] Theoretische Studien an Oxiden der zweiten Übergangsmetallreihe: a) P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 201, 15; b) *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9096.
- [53] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [54] E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2109.
- [55] a) S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta*, im Druck; b) A. Fiedler, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [56] Frühere, hier nicht explizit erwähnte theoretische Studien an Übergangsmetalloxiden finden sich in: a) S. P. Walch, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1338; b) K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno in *Applied Quantum Chemistry* (Hrsg.: V. H. Smith, Jr., H. F. Schaefer III, K. Morokuma), Reidel, Boston, **1984**, S. 155; c) M. Krauss, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 5584; d) C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, A. Komornicki, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 263; e) D. Hippe, S. D. Peyerimhoff, *Mol. Phys.* **1992**, 76, 293; f) E. Broclawik, D. R. Salahub, *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, 26, 393; g) A. Fiedler, J. Hrušák, W. Koch, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 211, 242; h) E. Broclawik, D. R. Salahub, *J. Mol. Catal.* **1993**, 82, 117; i) J. Hrušák, W. Koch, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 3898; siehe auch: j) E. M. van Wezenbeek, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Theor. Chim. Acta* **1991**, 81, 139.
- [57] J. M. Dyke, B. W. J. Gravenor, G. D. Josland, R. A. Lewis, A. Morris, *Mol. Phys.* **1984**, 53, 465.
- [58] a) J. M. Dyke, B. W. J. Gravenor, M. P. Hastings, A. Morris, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4613; b) J. Harrington, J. C. Weisshaar, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2809.
- [59] a) J. M. Dyke, B. W. J. Gravenor, R. A. Lewis, A. Morris, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1983**, 79, 1083. Kritik an der Zuordnung des elektronischen Grundzustandes: b) J. F. Harrison, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3313; c) P. G. Jasien, W. J. Stevens, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 147, 72.
- [60] a) P. C. Engelking, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 5054; b) J. Fan, L.-S. Wang, *ibid.* **1995**, 102, 8714.
- [61] R. J. Van Zee, S. Li, W. Weltner, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 381.
- [62] D. E. Clemmer, N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 544.
- [63] In Lit. [44b] wird berichtet, daß angeregte TiO⁺- und VO⁺-Kationen, die direkt aus den nackten Metall-Kationen und N₂O gebildet wurden, mit H₂ reagieren; ZrO⁺ und NbO⁺ sind dagegen unabhängig vom eingesetzten Oxidans nicht reaktiv.
- [64] H. Kang, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7502.
- [65] a) D. E. Clemmer, Y.-M. Chen, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6522; b) Y.-M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7815.
- [66] M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2033.
- [67] a) K. J. Børve, L. G. M. Pettersson, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3214; b) D. P. Belyung, A. Fontijn, P. Marshall, *ibid.* **1993**, 97, 3456; c) K. D. Dobbs, D. A.

- Dixon, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8852; d) Y. Aray, J. Rodríguez, J. Murgich, F. Ruette, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8393; siehe auch: e) C. Shi, M. Xu, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *ibid.* **1993**, *97*, 216; f) N. W. Cant, E. M. Kennedy, P. F. Nelson, *ibid.* **1993**, *97*, 1445.
- [68] *Chem. Eng. News* **1993**, 71(21), 27.
- [69] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1433.
- [70] M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1994**, *13*, 4072.
- [71] M. F. Ryan, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [72] Die experimentellen Werte für $\text{BDE}(\text{Fe}^+ - \text{OH})$ reichen von 73–87 kcal mol⁻¹ (Lit. [73]). Aufgrund dieser Unsicherheit ist nicht gewiß, ob für FeO^+ Reaktion b endotherm verläuft; wir beziehen uns daher auf den „Standard-Wert“ von 79 kcal mol⁻¹ aus Lit. [20b]; für Diskussionen siehe Lit. [65a] und [73d] sowie P. B. Armentrout, D. E. Clemmer in Lit. [50b], S. 321.
- [73] a) E. Murad, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 1381; b) C. J. Cassidy, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6176; c) T. F. Magnera, D. E. David, J. Michl, *ibid.* **1989**, *111*, 4100; d) Y.-M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, University of Utah, persönliche Mitteilung.
- [74] D. K. Böhme, persönliche Mitteilung von Daten, die mit einem SIFT-Massenspektrometer erhalten worden sind. Siehe auch: V. I. Baranov, G. Jahahery, D. K. Böhme, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *239*, 339.
- [75] R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1174.
- [76] a) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75; b) S. W. Buckner, T. J. McMahon, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3511; c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769; *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8344.
- [77] a) K. K. Irikura, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8733; b) C. Heinemann, R. H. Hertwig, R. Wesendrup, W. Koch, H. Schwarz, *ibid.*, **1995**, *117*, 495.
- [78] T. C. Jackson, T. J. Carlin, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1120.
- [79] a) M. Azzaro, S. Breton, M. Decouzon, S. Geribaldi, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, *128*, 1. Neutrale Sc: b) K. Liu, J. M. Parson, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 970; siehe auch: c) T. J. Groshens, K. J. Klabunde, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2979; d) J. M. Parnis, R. D. Laflaur, D. M. Rayner, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 544.
- [80] T. C. Jackson, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1252.
- [81] Übersicht: a) M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1; b) Aktivierungsbarriere von β -H-Transferreaktionen: M. Brookhart, A. F. Volpe, Jr., D. M. Lincoln, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5634; c) M. L. Burke, R. J. Madix, *ibid.* **1991**, *113*, 3675.
- [82] S. Karrass, T. Prüsse, K. Eller, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9018.
- [83] Anders als in Lit. [80] beschrieben, reagiert Cyclopropan effizient mit FeO^+ zu einer Vielzahl an Produkten, darunter $\text{Fe}(\text{OCH}_2)^+$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$, FeO^+ , FeCH_2^+ und Fe^+ [84].
- [84] D. Schröder, Dissertation, Technische Universität, Berlin, D83, **1993**.
- [85] Im Fall von $\text{FeO}^+/\text{c-C}_3\text{H}_6$ entspricht das zunächst gebildete Produkt einem Metallaocacyclopentan. Für die Bildung von Metallacyclen in der Gasphase siehe: a) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *Organometallics* **1984**, *3*, 513. Für theoretische Aspekte siehe: b) P. Swannström, K. A. Jørgensen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 115.
- [86] a) K. C. Ferguson, E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 2618; b) M. H. Baghai-Vayjooee, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2838.
- [87] K. Eller, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 93.
- [88] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 991.
- [89] Das hochvalente Eisen(v)-dioxid-Kation kann beispielsweise durch chemische Ionisation einer Mischung aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und O_2 erzeugt werden. Für weitere Einzelheiten und erste Reaktivitätsstudien siehe: D. Schröder, A. Fiedler, J. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5094.
- [90] a) R. M. Pope, S. L. VanOrden, B. T. Cooper, S. W. Buckner, *Organometallics* **1992**, *11*, 2001; b) R. Marshall, S. W. Buckner, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 1616; c) siehe auch: C. I. Cassidy, S. W. McElvany, *Organometallics* **1992**, *11*, 2367.
- [91] a) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431; b) J. P. Collman, X. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman, *Science* **1993**, *261*, 1404; neuere Übersicht: c) P. Besse, H. Veschambre, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8885.
- [92] a) E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1968. Für mechanistische Diskussionen und weitere Referenzen siehe: b) A. Veldkamp, G. Frenking, *ibid.* **1994**, *116*, 4937; c) P.-O. Norrby, H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *ibid.* **1994**, *116*, 8470.
- [93] a) D. Ostovic, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6511; b) D. Ostovic, T. C. Bruice, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 314.
- [94] a) Lit. [9a] und [10a]; b) J. T. Groves, G. E. Avaria-Neisser, K. M. Fish, M. Imachi, R. L. Kuczkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3837.
- [95] a) T. G. Traylor, A. R. Miksztal, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7443; b) J. P. Collman, P. D. Hampton, *ibid.* **1990**, *112*, 2977, 2986; c) P. R. Ortiz de Montellano, J. A. Fruetel, J. R. Collins, D. L. Camper, G. H. Loew, *ibid.* **1991**, *113*, 3195; d) G.-X. He, H.-Y. Mei, T. C. Bruice, *ibid.* **1991**, *113*, 5644; e) J. A. Fruetel, J. R. Collins, D. L. Camper, G. H. Loew, P. R. Ortiz de Montellano, *ibid.* **1992**, *114*, 6987.
- [96] a) Y. Naruta, F. Tami, N. Ishihara, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6865; siehe auch: b) K. A. Jørgensen, B. Schiøtt, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1483.
- [97] B. C. Guo, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6152.
- [98] H. Kang, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5663.
- [99] A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6449.
- [100] a) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2819; b) R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *89*, 227; c) S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3159.
- [101] E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1674.
- [102] S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6606.
- [103] A. Fiedler, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **1992**.
- [104] Sowohl CoO^+ als auch NiO^+ reagieren stoßkontrolliert mit Ethen ausschließlich zum nackten Metall-Kation: M. F. Ryan, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [105] Stattdessen geht $(\text{CH}_3)_2\text{OsO}^+$ eine Metathese-Reaktion mit Ethen unter Bildung von Propen ein [84]. Auch in der kondensierten Phase katalysiert $(\text{CH}_3)_2\text{OsO}$ die Olefin-Metathese, nicht jedoch die Epoxidierung [106].
- [106] W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, K. Rypdal, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1445.
- [107] D. M. Walba, C. H. DePuy, J. J. Grabowski, V. M. Bierbaum, *Organometallics* **1984**, *3*, 498.
- [108] C. Heinemann, H. H. Cornehl, H. H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [109] a) W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1636; b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, D. W. Marz, *ibid.* **1991**, *103*, 1706 bzw. **1991**, *30*, 1638.
- [110] Beispiele zur Moderierung der Reaktivität nackter Übergangsmetall-Ionen durch zusätzliche Liganden: a) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7484; b) A. Tsarobopoulos, J. Allison, *Organometallics* **1984**, *3*, 86; c) J. Allison, A. Mavridis, J. F. Harrison, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1559; d) R. Stepnowski, J. Allison, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 449; e) R. L. Hettich, B. S. Freiser, *Organometallics* **1989**, *8*, 2447; f) D. Schröder, K. Eller, T. Prüsse, H. Schwarz, *ibid.* **1991**, *10*, 2052; g) D. Stöckigt, S. Sen, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2553.
- [111] a) D. Schröder, J. Hrušák, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2215. Übersicht über übergangsmetallvermittelte CF-Bindungsaktivierung: b) J. L. Kiplinger, T. G. Richmond, C. E. Osterberg, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373.
- [112] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2767.
- [113] H. L. Chen, T. E. Hagan, S. E. Groh, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9669.
- [114] W. J. Gwathney, L. Lin, C. Kutal, I. J. Amster, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, *27*, 840.
- [115] D. Stöckigt, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2499.
- [116] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1281; b) H. Becker, D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1096.
- [117] a) R. Graselli, J. D. Burrington, *Adv. Catal.* **1981**, *30*, 133; b) B. Blumenberg, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1994**, *42*, 480.
- [118] D. M. Jerina, J. W. Daly, *Science* **1974**, *185*, 573.
- [119] G. Guroff, J. W. Daly, D. M. Jerina, B. Witkop, S. Udenfriend, *Science* **1967**, *157*, 1254.
- [120] a) J. E. Tomaszewski, D. M. Jerina, *Biochemistry* **1975**, *14*, 2024; b) B. D. Preston, J. A. Miller, E. C. Miller, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 8304; c) F. P. Guengerich, T. L. McDonald, *FASEB J.* **1990**, *4*, 2453.
- [121] a) H. L. Holland, F. M. Brown, M. Conn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1651; siehe auch: b) J. Green, H. Dalton, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 17698.
- [122] M. F. Ryan, D. Stöckigt, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9565.
- [123] D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1079.
- [124] a) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91; b) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
- [125] D. Schröder, H. Florencio, W. Zummack, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1792.
- [126] Überblick über die Kontroverse Benzylum/Tropylium-Ion: C. Lifshitz, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 138.
- [127] H. Becker, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **1993**.
- [128] Zu einer aktuellen Übersicht zur theoretischen Beschreibung der Bindungssituation in $[\text{M}]=\text{O}$ und O_2 -Komplexen von Metalloporphyrinen und weiterführende Literaturangaben siehe: I. Bytheway, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 639.
- [129] a) A. B. Sorokin, A. M. Khenkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 45; b) M. J. Rataj, J. E. Kauth, M. I. Donnelly, *J. Biol. Chem.* **1991**, *266*, 18684; c) Lit. [121a]; d) R. A. Leising, T. Kojima, L. Que, Jr. in Lit. [7c], S. 321; e) A. Sorokin, A. Robert, B. Meunier, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7293; siehe auch: f) K. R. Korzekwa, J. P. Jones, J. R. Gilette, *ibid.* **1990**, *112*, 7042.
- [130] a) J. E. Tomaszewski, D. M. Jerina, J. W. Daly, *Biochemistry* **1975**, *14*, 2024; b) F. P. Guengerich, *Chem. Res. Toxicol.* **1990**, *3*, 21. Eine detaillierte Diskussion von intra- versus intermolekularen kinetischen Isotopeneffekten: c) R. P. Hanzlik, K. Hogberg, C. M. Judson, *Biochemistry* **1984**, *23*, 3048.

- [131] a) Lit. [121]; b) K. H. J. Ling, R. P. Hanzlik, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1989**, 160, 844; c) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9363.
- [132] R. E. White, J. P. Miller, L. V. Favreau, A. Bhattacharyya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6024.
- [133] a) D. H. R. Barton, J. Boivin, M. Gastiger, J. Morzycki, R. S. Hay-Motherwell, W. B. Motherwell, N. Ozbalik, K. M. Schwartzentruber, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 947; b) D. H. R. Barton, S. D. Bévière, W. Chavasiri, E. Cshai, D. Doller, W.-G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2147; siehe auch: c) C. Sheu, S. A. Richert, P. Cofré, B. Ross, Jr., A. Sobkowiak, D. T. Sawyer, J. R. Kanofsky, *ibid.* **1990**, 112, 1936; d) C. Knight, M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 925.
- [134] Zu diesem Konzept siehe: D. J. Hankinson, C. B. Miller, J. Allison, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3624.
- [135] a) R. Breslow, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, 1, 533; b) *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 170. Eine industrielle Anwendung: c) U. Kerb, M. Stahnke, P.-E. Schulze, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 88.
- [136] H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 283.
- [137] a) A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, **1984**; b) *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, **1989**; c) *Selective Hydrocarbon Activation* (Hrsg.: J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg, VCH, Weinheim, **1990**.
- [138] So liegen die BDEs von Methanol/ Fe^+ und Aceton/ Fe^+ bei ca. 40 kcal mol⁻¹ [84], während die BDEs fast aller anderen Hetero-Liganden deutlich größer sind [13a, 25]. Siehe auch: D. Schröder, H. Schwarz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [139] a) Lit. [87]; b) D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5947; c) D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *ibid.* **1994**, 116, 5857.
- [140] D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [141] a) G. Cainelli, G. Cardillo, *Chromium Oxidations in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1984**; b) J. Muzart, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 113.
- [142] D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlicht.
- [143] D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1992**, 11, 2296.
- [144] D. Schröder, K. Eller, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 380.
- [145] J. R. Collins, D. L. Camper, G. H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2736.
- [146] O. Blum, D. Stöckigt, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 603.
- [147] a) C. J. Cassidy, B. S. Freiser, S. W. McElvany, J. Allison, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6125; b) K. Eller, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3250.
- [148] C. J. Cassidy, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6176.
- [149] D. Stöckigt, Dissertation, Technische Universität Berlin, D 83, **1994**.
- [150] J. Schwarz, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1013.
- [151] Als weitere Produkte werden hauptsächlich $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$, $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5)_2^+$, $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})^+$ und neutrales FeOH gebildet.
- [152] a) T. J. Groves, G. A. McGlusky, R. E. White, M. J. Coon, *J. Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1978**, 81, 154; b) T. G. Traylor, K. W. Hill, W.-P. Fann, S. Tsuchiyu, B. E. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1308.
- [153] a) D. H. R. Barton, F. Halley, N. Ozbalik, M. Schmitt, E. Young, G. Balavoine, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7144; Übersicht: b) D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta* **1990**, 23, 3.
- [154] Weitere Beispiele katalytischer Gasphasenprozesse, die jedoch keinen O-Atom-Transfer beinhalten: a) P. Schnabel, M. P. Irion, K. G. Weil, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9688; b) P. Schnabel, M. P. Irion, K. G. Weil, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 255; c) M. P. Irion, P. Schnabel, *Chem. Ber.* **1992**, 96, 1091; d) P. Schnabel, K. G. Weil, M. P. Irion, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 104, 633; e) S. Karraß, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 751.
- [155] Bei thermischen Energien findet die umgekehrte Reaktion statt, also $\text{CH}_3\text{Fe}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOFe}^+ + \text{CH}_4$, [146].
- [156] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1431.
- [157] D. Stöckigt, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **1991**.
- [158] D. Stöckigt, H. Schwarz, *Liebigs Ann.* **1995**, 429.
- [159] a) K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 317. Aktuelle Anwendungen von radical clocks in Oxidationsreaktionen: b) V. W. Bowry, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5699; c) K. E. Liu, C. C. Johnson, M. Newcomb, S. J. Lippard, *ibid.* **1993**, 115, 939.
- [160] Beispiele: a) P. A. M. van Koppen, D. B. Jacobson, A. Illies, M. T. Bowers, M. Hanratty, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1991; b) P. A. M. van Koppen, M. T. Bowers, E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *ibid.* **1994**, 116, 3780.
- [161] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1420.
- [162] R. Wesendrup, Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, **1994**.
- [163] D. Stöckigt, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 791.
- [164] a) J. S. Valentine, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 235; b) E. C. Niederhoffer, J. H. Timmons, A. E. Martell, *ibid.* **1984**, 84, 137; c) R. S. Drago, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 185. d) Die gesamte Juni-Ausgabe von *Chem. Rev.* **1994**, 94, behandelt Disauerstoffkomplexe und verwandte Themen; für eine Diskussion siehe: I. M. Klotz, D. M. Kurtz, *ibid.* **1994**, 94, 567.
- [165] a) V. R. Choudhury, A. M. Raiput, B. Prabhahm, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2104; b) R. Zahradnik, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 306; c) *J. Mol. Catal.* **1993**, 82, 265.