

Gasphasenreaktionen

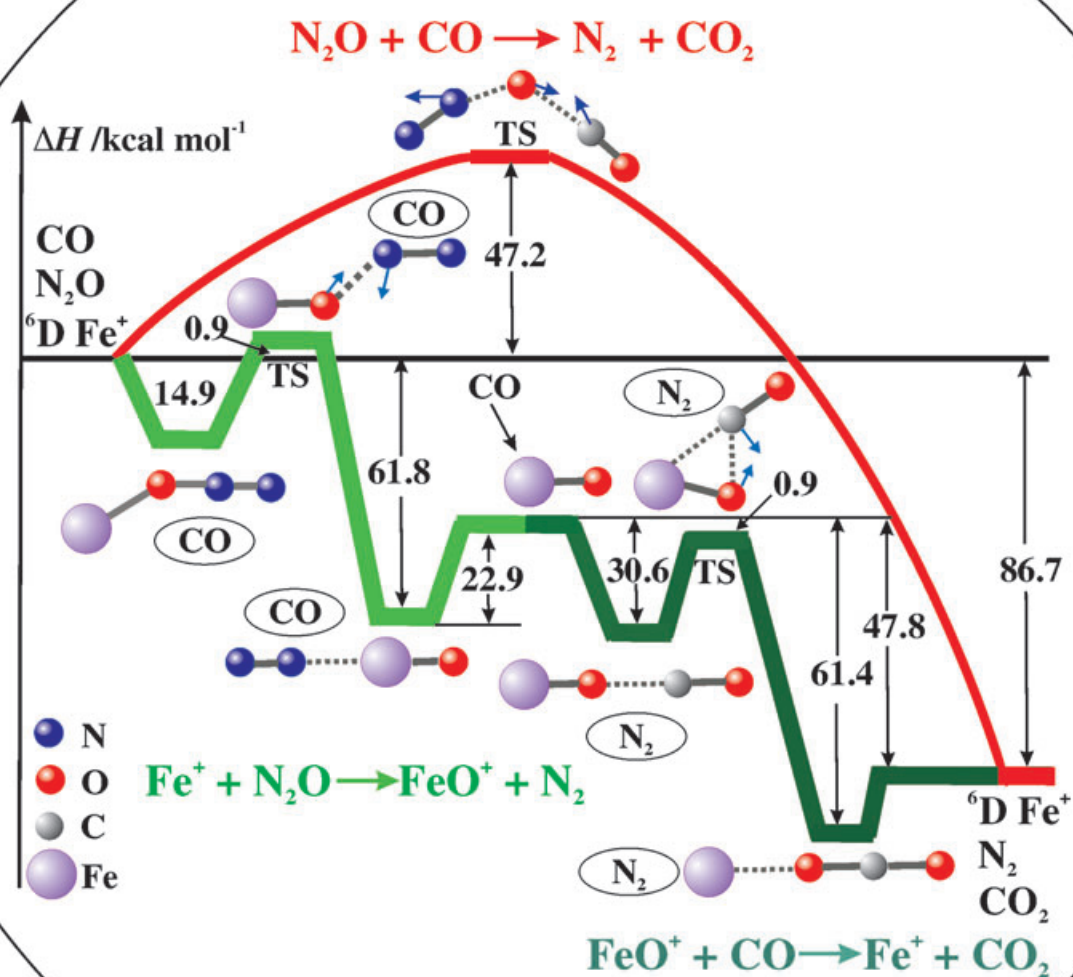
Gasphasenkatalyse mit atomaren und Cluster-Metall-Ionen: ultimative „Single-Site“-Katalysatoren

Diethard K. Böhme* und Helmut Schwarz*

Stichwörter:

Bindungsaktivierung · Cluster · Elementarprozesse · Katalyse · Massenspektrometrie

Für Gerhard Ertl



Gasphasenexperimente mithilfe moderner massenspektrometrischer Methoden geben detaillierte Einblicke in vielerlei Elementarprozesse. Reaktionen, denen vollständige Katalysezyklen unter thermischen Bedingungen zugrunde liegen, bilden den Schwerpunkt dieses Aufsatzes. Die hier aufgeführten Beispiele decken Aspekte der Katalyse ab, die zu so unterschiedlichen Gebieten wie der Atmosphärenchemie und der Oberflächenchemie gehören. Wir werden beschreiben, wie atomare und Cluster-Metall-Ionen den Transfer von Sauerstoffatomen, die Aktivierung von Bindungen und die Kupplung von Fragmenten ermöglichen. Zum Teil zeigt die idealisierte Gasphasenkatalyse mit Ionen ungeahnte Analogien zu verwandten chemischen Prozessen in Lösung oder in Feststoffen, und wir lernen die intrinsischen Vorgänge an Katalysatoren auf rein molekularer Ebene besser zu verstehen.

„... die Chemie der Gase ist seit einigen Jahren in eine neue Epoche, in das Zeichen der Katalyse getreten. Mit Hilfe von Katalysatoren gelingen die wundersamsten Umwandlungen durch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxid bei Temperaturen, die viele hundert Grad niedriger sind als diejenigen, bei denen man früher diese Gase reagieren sah. Dieses Kapitel der Katalyse ist schier unbegrenzt ...“

Emil Fischer^[1]

1. Einführung

Die Katalyse trägt wesentlich zur Wertschöpfung vieler industriell produzierter Güter bei;^[2] daher gibt es einen großen Bedarf an einem besseren Verständnis und einer Optimierung der Elementarschritte katalytischer Reaktionen, seien diese homogen (inklusive enzymatischer Prozesse) oder heterogen. Die Katalysatoroptimierung wurde als eine der drei großen Herausforderungen der chemischen Forschung bezeichnet^[3] – dennoch existiert selbst für die vermeintlich einfache Aufgabe der selektiven Alkanaktivierung und -funktionalisierung bislang kein maßgeschneiderter Katalysator, und die mit derartigen Transformationen verbundenen mechanistischen Probleme sind noch immer nicht gelöst.^[4] Dieser unbefriedigende Zustand überrascht allerdings nicht, bedenkt man die Komplexität unter realen Bedingungen, die zur Folge hat, dass Solvenseffekte, Gegenionen, Aggregatbildung oder Oberflächendefekte die intrinsischen Eigenschaften von Reaktionszentren oder reaktiven Zwischenstufen verschleiern – zur rationalen Katalysatoroptimierung ist jedoch das Verständnis solcher intrinsischer Eigenschaften unerlässlich.

Gasphasenexperimente an „isolierten“ Substraten sind eine ideale Methode zur detaillierten Untersuchung der energetischen und kinetischen Parameter von Bindungsbildung und Bindungsbruch auf rein molekularer Ebene. In den letzten zehn Jahren wurden mit modernen massenspektrometrischen Methoden Einblicke in die Elementarschritte verschiedener katalytischer Reaktionen erlangt, die eine in kondensierter Phase bislang nicht erreichte Charakterisie-

Aus dem Inhalt

1. Einführung	2389
2. Katalyse des Sauerstoffatomtransfers	2390
3. Katalyse durch Bindungsaktivierung	2397
4. Metall-vermittelte Kupplungsprozesse	2398
5. Auf dem Weg zur heterogenen Katalyse: Gasphasenkatalyse mittels Cluster-Ionen	2400
6. Metalloxydcluster-vermittelte Prozesse: Redox- gegen Nichtredoxreaktivität	2402
7. Fazit	2403

rung reaktiver Zwischenstufen ermöglichen.^[5] Da die Ionen, die in der Gasphase generiert und analysiert werden, nicht von Gegenionen oder einer Solvathülle umgeben sind, ist für solche koordinativ ungesättigten („nackten“) Spezies auch eine wesentlich höhere Reaktivität zu erwarten als für Analoga in der kondensierten Phase.^[6] Folglich können Gasphasenstudien grundsätzlich niemals ein exaktes Abbild des Mechanismus, der Energetik oder der Kinetik bei der realen Katalyse liefern. Trotzdem sind derartige Experimente – ergänzt durch theoretische Studien – weder pure Spielerei noch ohne Aussagekraft: Sie liefern grundlegende Vorstellungen und bieten ein effizientes Mittel, um einen direkten Einblick in Reaktivitätsmuster, Ligandeneffekte, die Bedeutung der elektronischen Struktur und in die Natur der Schlüsselintermediate zu erhalten. Da solche Gasphasenstudien unter wohldefinierten Bedingungen durchgeführt werden können, spielen sie eine wichtige Rolle bei der Entwicklung neuer Modelle zum besseren Verständnis von Elementarschritten, deren Kenntnis zum rationalen Katalysatordesign zwingend notwendig ist.^[5,7]

In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf ausgewählte Aspekte echter katalytischer Reaktionen, die durch atomare

[*] Prof. Dr. D. K. Böhme
Department of Chemistry
York University
4700 Keele Street, Toronto, ON, M3J 1P3 (Kanada)
Fax: (+1) 416-736-5936
E-mail: dkbohme@yorku.ca
Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-mail: helmut.schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

Metall-Ionen, Metalloxid-Kationen oder Cluster-Ionen in der Gasphase vermittelt werden und die unter *strikt thermischen Bedingungen* ablaufen. Dabei wird auf „vollständige, thermische Katalysezyklen“ Wert gelegt, sprich Reaktionszyklen beginnend bei einem freien oder teilweise koordinierten, massenselektierten Metall-Ion (das atomar oder als Cluster vorliegen kann), das ein neutrales Reaktantmolekül adsorbiert, mit einem weiteren Neutralteilchen reagiert, und schließlich nach Desorption der Reaktionsprodukte als intaktes Metall-Ion zurückerhalten wird und einen erneuten Katalysezyklus eingehen kann – wobei jeder einzelne Schritt unter thermischen Bedingungen abläuft. Der Vollständigkeit halber sowie um einen Bezug zu sowohl homogener als auch heterogener Katalyse herzustellen werden aber auch einige Systeme vorgestellt, die zumindest einen Katalyseschritt enthalten, z. B. die Produktabsplaltung, für den die Zufuhr externer Energie notwendig ist; dies wird in Gasphasenexperimenten üblicherweise durch Stoßaktivierung erreicht.^[8] Wir werden im Folgenden auf die Chemie von drei Themengebieten eingehen: 1) Katalyse des Sauerstoffatomtransfers, 2) Aktivierung von Molekülen mit dem Schwerpunkt auf Bindungsbildungen und 3) Gasphasenprozesse, die Aspekte der Oberflächenkatalyse widerspiegeln. Von einer Beschreibung der verschiedenen experimentellen Details wollen wir in diesem Aufsatz absehen und den Leser bei Bedarf auf die Originalliteratur und die entsprechenden Übersichtsartikel verweisen.^[5, 6, 8]

2. Katalyse des Sauerstoffatomtransfers

Viele der bislang beschriebenen Katalysezyklen enthalten den einfachen Transfer eines Sauerstoffatoms von einem O-Atomdonor O-X auf einen O-Atomacceptor Y durch ein Ion $Z^{+/-}$ gemäß den Gleichungen (1) und (2), was in der Neutralteilchenreaktion (3) resultiert. X und Y können hierbei sowohl anorganische als auch organische Spezies sein. Die von dem Katalysator-Ion $Z^{+/-}$ zu erfüllende thermodynamische Bedingung kann in Form eines „thermodynamischen Reaktionsfensters“^[9] beschrieben werden, das durch die O-Atom-Affinitäten (OA) der drei in den Reaktionen (1) und (2) involvierten Spezies definiert ist, nämlich $OA(X) < OA(Z^{+/-}) < OA(Y)$. Diese notwendige Bedingung folgt aus der Tatsache, dass Gasphasenreaktionen unter *thermischen Bedingungen* nur dann mit messbaren Reaktionsgeschwindig-

keiten ablaufen, wenn sie exotherm oder thermoneutral sind und über die Thermochemie hinaus keine zusätzlichen Reaktionsbarrieren oder Spinbarrieren vorhanden sind.^[10]



Das unseres Wissens nach erste Beispiel für einen katalysierten Transport von Sauerstoffatomen in der Gasphase, wenn auch zur damaligen Zeit nicht als solcher erkannt, ist die Magnesium-vermittelte Ozonspaltung durch atomaren Sauerstoff. Der Prozess wurde 1968 im Rahmen von Studien über grundlegende Aspekte in der Chemie der E-Schicht der Ionosphäre entdeckt.^[11] Beide Ion-Molekül-Reaktionen wurden mit der Flowing-Afterglow-Methode gemessen und sind mit $k_4 = 2.3 \times 10^{-10}$ und $k_5 = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur relativ schnell. Insgesamt wirkt das atomare Mg^+ -Kation als Katalysator für die Reduktion von Ozon mit atomarem Sauerstoff in Gleichung (6), die unkatalysiert mit $k_6 = 9.1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur wesentlich langsamer abläuft.^[12] Die Ursache für diesen katalytischen Effekt ist einfach: Ion-Molekül-Reaktionen wie (4) und (5) verlaufen häufig deutlich schneller als Neutralteilchenreaktionen wie (6), weil die elektrostatische Anziehung zwischen Ion und Molekül eine Absenkung der Aktivierungsenergien und somit eine Anhebung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.^[13]



Von Interesse im Hinblick auf die Atmosphärenchemie war zu der Zeit, dass durch Reaktion (5), die in der E-Schicht der Ionosphäre mit der Elektron-Ion-Rekombination konkurriert, die Konzentrationen von Mg^+ und MgO^+ dauerhaft hoch bleiben.^[11] Eine Reaktionsvariante mit der ineffizienten, direkten Rekombination von Sauerstoffatomen nach Gleichung (10) wurde für die Na^+ - und Fe^+ -Chemie in einer Höhe zwischen 75 und 110 km vorgeschlagen.^[14] Die langsame, direkte Anlagerung von Sauerstoffatomen an Metall-Ionen



Diethard K. Böhme, 1941 in Boston geboren, studierte Chemie an der McGill University (Montreal), an der er 1965 seinen PhD erhielt. 1969 wechselte er zur York University (Kanada), an der er seit 1994 eine Forschungsprofessur innehat. Von 1974–1976 war er A. P. Sloan Fellow, von 1990–1991 Humboldt-Forschungspreisträger und 1991–1993 Killiam Research Fellow. Ferner ist er seit 1975 Fellow des Chemical Institute of Canada und seit 1994 Mitglied der Royal Society of Canada. 2001 erhielt er einen Canada Research Chair in Physikalischer Chemie.



Helmut Schwarz, 1943 in Nickenich geboren, hat seit 1978 eine Professur für Chemie an der Technischen Universität Berlin. Seine Forschungsinteressen betreffen experimentelle und theoretische Fragen aus verschiedensten Bereichen der Gasphasenchemie und -physik. Er ist Autor von mehr als 800 Veröffentlichungen, und er hat mehr als 700 Namensvorlesungen oder Plenarvorträge gehalten. 2003 erhielt er den Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik. Er ist Mitglied mehrerer Akademien und zurzeit Vizepräsident der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

M^+ wird umgangen, indem zunächst in einem günstigeren termolekularen Prozess ein größerer Ligand L koordiniert wird, [Gl. (7); $L = N_2, O_2, CO_2, H_2O$]; anschließend wird L gemäß Gleichung (8) in einem effizienten bimolekularen Schritt gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht. Schließlich wird in Reaktion (9) das Metall-Kation M^+ reduktiv regeneriert. So wird durch kinetisch günstige Ion-Molekül-Zwischenschritte die ineffiziente Sauerstoff-Sauerstoff-Rekombinierung nach Gleichung (10) vermieden. Dieses ansprechende Reaktionsmodell entbehrt jedoch bislang einer experimentellen Bestätigung durch die Bestimmung der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.



2.1. Reduktion von Stickoxiden

Die katalytische Umwandlung von giftigen Gasen, z.B. die von Stickoxiden aus Verbrennungsabgasen in Stickstoff und Kohlendioxid, ist von großer ökologischer und wirtschaftlicher Bedeutung.^[15] CO wurde als eines der ersten Gase zur Eliminierung von NO in Autoabgasen untersucht. Diese und andere Reaktionen von CO mit NO_n ($n = 1, 2$) oder N_2O sind zwar relativ exotherm, laufen aber in der Gasphase weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhter Temperatur mit messbarer Geschwindigkeit ab. Es werden also Katalysatoren zur Beseitigung dieser unerwünschten Schadstoffe benötigt, und es wurden diverse Metalloxide, Mischmetalloxide, Katalysatoren mit trägerfixierten Metallen, Metall-Zeolithe und Legierungen auf ihre Wirkung als heterogene Katalysatorsysteme untersucht.

Kappes und Staley haben 1981 in einem wegweisenden Experiment erstmals ein Beispiel dieses Reaktionstyps in einer homogen katalysierten Gasphasenreaktion erhalten: In diesem Experiment wird durch ein atomares Übergangsmetall-Kation die exotherme Reduktion von N_2O durch CO vermittelt ($\Delta_r H = -87.3 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[16] In einem Ionencyclotronresonanz(ICR)-Massenspektrometer wurden die Reaktionen (11) und (12) beobachtet, in denen das Fe^+ -Kation ein Sauerstoffatom von N_2O auf CO überträgt, woraus sich die Gesamtreaktion (13) ergibt. Die Geschwindigkeitskonstanten betragen $k_{11} = 7 \times 10^{-11}$ und $k_{12} = 9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Oxide der fünf anderen untersuchten Übergangsmetall-Kationen, Ti^+ , Zr^+ , V^+ , Nb^+ und Cr^+ , generiert aus den freien Metall-Ionen mit N_2O analog zu Gleichung (11), ergaben keinen messbaren Umsatz bei der Oxidation von CO; erklärt wurde dies mit ihren ungünstigen thermochemischen Eigenschaften, nämlich $D(M^+-O) > O_A(CO)$. Durch Selected-Ion-Flow-Tube(SIFT)-Experimente konnten später die Werte zu $k_{11} = 3.1 \times 10^{-11}$ und $k_{12} = 2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ verfeinert werden. Diese Untersuchung zeigte auch, dass N_2O im durch die Gleichungen (11)–(13) definierten Zyklus nicht als Katalysatorgift

wirkt, da auch $FeO(N_2O)_n^+$ ($n = 0-3$) bis zumindest $n = 3$ katalytisch aktiv bleibt.^[17]



Abbildung 1 zeigt die kürzlich berechnete Potentialkurve für die von Metall-Kationen katalysierte Reduktion von N_2O durch CO gemäß den Gleichungen (11)–(13) für Fe^+ (6D).^[9] Der unkatalysierte Prozess verläuft danach über eine Barriere von $47.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, weshalb auch bei erhöhten Temperaturen eine Umsetzung trotz starker Exothermizität gehindert ist. Im ersten Schritt der deutlich schnelleren Katalysesequenz wird die Barriere dagegen um mehr als das 50-fache auf lediglich $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ reduziert. Beide ionischen Teilschritte sind in diesem Reaktionspfad durch Doppelminima gekennzeichnet, die für Ion-Molekül-Reaktionen typisch sind.^[13] Die hierbei gefundenen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten^[16,17] sind zum großen Teil auf das Energieprofil der Übergangszustände für Fe-O-Bindungsbildung und -bruch zurückzuführen.^[18]

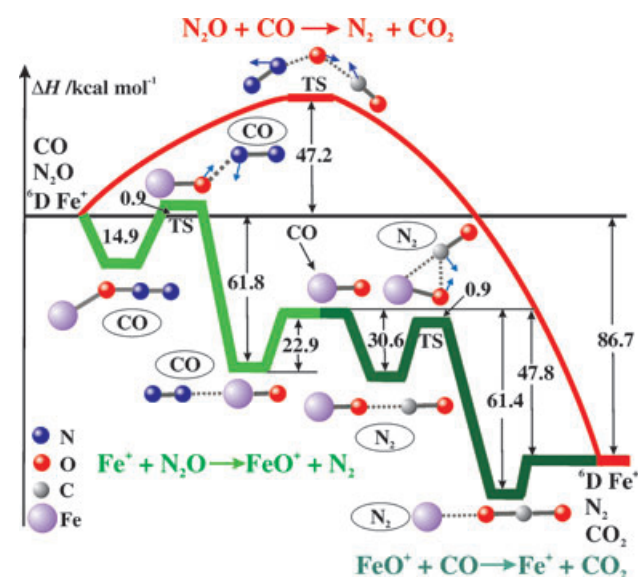


Abbildung 1. Potentialkurve für die Reduktion von N_2O durch CO in Abwesenheit und in Gegenwart von atomarem Fe^+ (6D), berechnet auf DFT-Niveau mit dem B3LYP-Hybridfunktional und einem 6-311+G(d)-triple- ζ -Basissatz, inklusive diffuser und Polarisationsfunktionen (aus Lit. [9]).

Auch Pt^+ vermittelt die Reaktion von N_2O und CO effizient, mit $k = 7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Reduktion von N_2O und $7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die Oxidation von CO.^[19] Kürzlich^[20] konnten mittels Tandem-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma und Selected-Ion-Flow-Tube (ICP/SIFT)^[21] Os^+ und Ir^+ zur Liste der katalytisch aktiven Spezies für die N_2O -Reduktion durch CO hinzugefügt werden; dabei wurde auch ein Einblick in einen

weitaus allgemeineren Fall erlangt,^[9] der weiter unten diskutiert wird (siehe Schema 1). Die thermische Bildung zweiatomiger Metalloxide mit dem Oxidationsmittel N₂O wurde für 59 atomare Kationen untersucht, darunter die Kationen der vierten Periode von K⁺ bis Se⁺, der fünften Periode von Rb⁺ bis Te⁺ (außer Tc⁺), der sechsten Periode von Cs⁺ bis Bi⁺ sowie der Lanthanoide (ohne Pm⁺).^[22] O- und N-Atomtransfer zählen hierbei zu den Primärreaktionen, aber auch einfache N₂O-Anlagerung wurde beobachtet. Interessanterweise variiert die Reaktionseffizienz für die Reaktionen atomarer Kationen mit N₂O periodisch. Diese Veränderungen wurden analysiert im Hinblick auf die Exothermität der Reaktion, das Vorhandensein einer Aktivierungsbarriere, die Spinnerhaltung und, im Fall der Lanthanoid-Kationen, die Aufwendung von Promotionsenergie für ein chemisch inertes 4f-Elektron zur Bildung einer Doppelbindung zum Sauerstoffatom (siehe Abbildung 2). Von den untersuchten atoma-

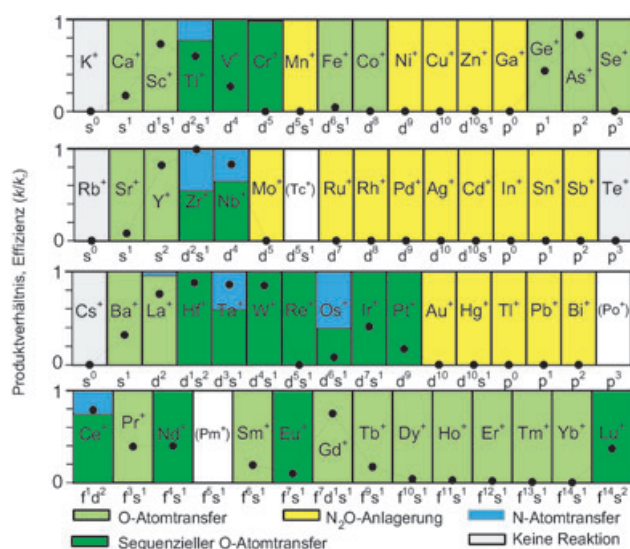
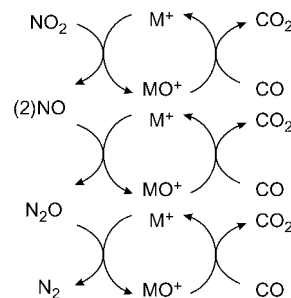


Abbildung 2. Periodische Änderung der Reaktionseffizienz k/k_c (volle Kreise) für die Reaktion atomarer Kationen mit N₂O. k repräsentiert die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit und k_c die berechnete Stoßfrequenz.^[23] Außerdem dargestellt sind die beobachteten Reaktionswege sowie die elektronischen Grundzustandskonfigurationen der atomaren Kationen (aus Lit. [22a]).

ren Kationen liegen demnach 26 im „thermodynamischen Reaktionsfenster“ für die Sauerstoffatomtransfer-Katalyse, das durch die Sauerstoffaffinitäten von N₂ und CO ($OA(N_2) = 40$ und $OA(CO) = 127 \text{ kcal mol}^{-1}$) begrenzt wird. Katalytisch aktiv waren aber nur 10 der 26 atomaren Kationen, nämlich Ca⁺, Fe⁺, Ge⁺, Sr⁺, Ba⁺, Os⁺, Ir⁺, Pt⁺, Eu⁺ und Y⁺. Die übrigen 16 Kationen, die die thermodynamischen Kriterien für eine Sauerstoffatomtransfer-Katalyse erfüllen (Cr⁺, Mn⁺, Co⁺, Ni⁺, Cu⁺, Se⁺, Mo⁺, Ru⁺, Rh⁺, Sn⁺, Te⁺, Re⁺, Pb⁺, Bi⁺, Tm⁺ und Lu⁺), waren entweder bei der Bildung von MO⁺ oder bei der Reduktion durch CO zu langsam. Wie gezeigt wurde,^[24] kann das Ausbleiben eines exothermen Sauerstoffatomtransfers häufig auf kinetische Barrieren in vermeintlichen Kreuzungen zurückgeführt werden, deren Ursache durch

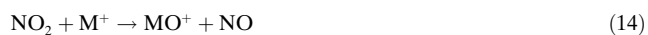
Wechsel in der Spinmultiplizität von adiabatischen Prozessen bedingt ist.^[25]

Die Studien über atomare Metall-Kationen bei der Sauerstoffatomtransfer-Katalyse wurden mittlerweile auch auf die Oxidation von CO durch zwei weitere Stickoxide, NO und NO₂, ausgedehnt [siehe Gl. (14) und (15)].^[20] Zusammen mit der Reduktion der zweiatomigen MO⁺-Zwischenstufen durch CO ist dies ein seltenes Beispiel für die durch Metall-Kationen katalysierte Reduktion von NO₂, NO und N₂O bei gleichzeitiger N-N-Kupplung mit termolekularer reduktiver Dimerisierung von NO nach Gleichung (15); es resultiert die Reduktion von NO₂ zu N₂ in Gleichung (16), dargestellt in Schema 1 für die experimentell nachgewiesenen Fälle M⁺ =

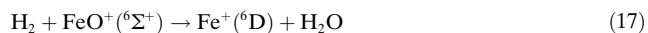


Schema 1. Reduktion mit CO und Kupplung von Stickoxiden, katalysiert von atomaren Metall-Kationen M⁺ (M = Fe, Os, Ir; aus Lit. [20]).

Fe⁺, Os⁺ und Ir⁺.^[20] Da die meisten Reaktionen glatt und ohne Verzweigung verlaufen, haben die vorgeschlagenen spezifischen Katalysezyklen prinzipiell eine unendlich große Umsatzzahl und entsprechen somit einem „perfekten“ Gesamtkatalysezyklus. Dieser Aspekt wird später noch genauer diskutiert.



Atomare Metall-Kationen wurden auch als Katalysatoren zur Reduktion von N₂O durch molekularen Wasserstoff eingesetzt; dieser exotherme Prozess ($\Delta_r H = -77 \text{ kcal mol}^{-1}$) findet ohne Katalysator bei Raumtemperatur nicht statt. Das thermodynamische Reaktionsfenster ist in diesem Fall mit $40 < OA(M^+) < 117 \text{ kcal mol}^{-1}$ immer noch recht groß und umfasst 25 atomare Kationen.^[9] Das sowohl mit experimentellen als auch quantenchemischen Methoden vermutlich am intensivsten untersuchte System ist die Oxidation von H₂ durch das zweiatomige FeO⁺ nach Gleichung (17).^[16,26] Zu-



sammen mit der Bildung von FeO⁺ aus freiem Fe⁺ und N₂O, Gleichung (11), ist diese Reaktion schon an sich bemerkenswert, und von den vielen besonderen Eigenschaften sollen hier nur die folgenden erwähnt werden:

- 1) Da das Fe⁺-Kation im Grundzustand inert gegen H₂ und H₂O ist und N₂O weder mit FeO⁺ noch mit H₂ oder H₂O

reagiert, ist der Katalysezyklus nur durch die beiden Reaktionen (11) und (17) definiert und verläuft deshalb mit unendlicher Umsatzzahl; in der Praxis wird dieser Wert jedoch durch Hintergrundreaktionen mit Kohlenwasserstoffen auf etwa 100 begrenzt.^[5a]

- Der Prozess in Gleichung (17) ist stark exotherm ($\Delta_r H = -37 \text{ kcal mol}^{-1}$), selbst wenn angeregtes $\text{Fe}^+(^4\text{F})$ involviert ist, und er ist symmetrie- und spinerlaubt. Dennoch liegt die Reaktionseffizienz bei $k/k_c < 1\%$,^[26c] was beinahe 100-mal langsamer ist als die Reduktion von FeO^+ mit CO nach Gleichung (12).
- Die Reaktionseffizienz der Oxidation von molekularem Wasserstoff mit FeO^+ weist für H_2 , HD und D_2 lediglich sehr kleine intra- und intermolekulare kinetische Isotopeneffekte auf.^[16,26a]
- Besonders verblüffend ist die Tatsache, dass der Wirkungsquerschnitt von Reaktion (17) im Bereich des Schwellenwertes bei steigender kinetischer Energie des FeO^+ -Projektils zunächst leicht *abnimmt*.^[26a,e]

Die geringe Effizienz ($< 1\%$) könnte zwar mit einer klassischen Arrhenius-Aktivierungsbarriere interpretiert werden,^[17] allerdings scheint diese Annahme in Anbetracht der Guided-Ion-Beam-Resultate^[26a,e] nicht gerechtfertigt, denn diese zeigen, dass der Reaktionsquerschnitt unterhalb 0.2 eV in der Massenschwerpunktskala bei steigender Stoßenergie monoton abfällt. Die verschwindend geringe Reaktivität von FeO^+ gegen molekularen Wasserstoff kann jedoch mit der durch Spinwechsel bedingten Ineffizienz zusammenhängen, was im Einklang mit ausführlichen quantenchemischen Berechnungen von Shaik, Schwarz und Mitarbeitern ist.^[26c,d,f,g]

Für das in Abbildung 3 gezeigte, wahrscheinlichste Szenario sind folgende Aspekte wichtig: Zwei Kreuzungen mit Spininversion (SI) zwischen Sextett- und Quartettzuständen befinden sich in der Nähe des FeO^+/H_2 -Begegnungskomplexes und in der Nähe des $\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}$ -Komplexes am Austrittsweg. Rechnungen zu Spin-Bahn-Effekten (spin-orbit coupling, SOC) weisen auf eine kontinuierliche SOC-Abnahme

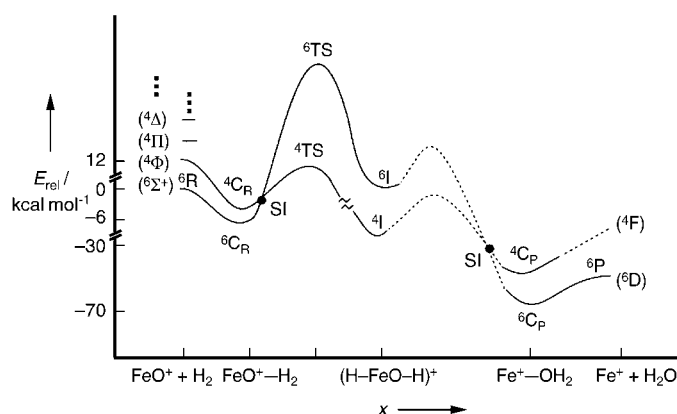


Abbildung 3. Schematisches Potentialprofil für Reaktion (17). Die gestrichelten Linien stellen Bereiche dar, die quantenchemisch nicht untersucht sind. Einige Energien sind Lit. [26c, 29] entnommen. C_R = Reaktantkomplex, SI = Spininversion, I = Insertionszwischenstufe und C_P = Produktkomplex (aus Lit. [26f]).

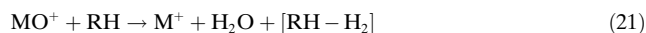
hin, wobei die Spin-Bahn-Kopplung zwar in der Nähe der Reaktanten signifikant ist, zum Produktbereich hin jedoch vernachlässigbar klein wird. Weiterhin zeigen die Resultate, dass einerseits die Quartett-Spinfläche ein energetisch günstiger Pfad ist, aber andererseits die SI-Kreuzungen die Wahrscheinlichkeit für die Reaktion signifikant herabsetzen. Dieser Vorschlag eines Zusammenspiels von Spininversion und thermochemischer Reaktionsbarriere in der FeO^+ -vermittelten Oxidation von H_2 wird bestätigt durch die Übereinstimmung der (mit HD und D_2) experimentell bestimmten kinetischen Isotopeneffekte aus Reaktion (17) mit den berechneten Daten.^[26c] Reaktion (17) sollte ohne Spininversion unter thermischen Bedingungen allerdings gar nicht stattfinden, läuft aber dennoch ab (wenn auch relativ ineffizient) – dementsprechend ist dies ein überzeugendes Beispiel für eine „spinbeschleunigte“ Transformation^[27] sowie ein Prototyp für das Konzept einer Zweizustandsreaktivität bei thermischen Prozessen.^[25,28,29]

2.2. Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Die oben angeführten Prinzipien für die Metall-katalysierte Reduktion von Stickoxiden in Verbindung mit der Oxidation von CO oder H_2 durch kationische MO^+ -Zwischenstufen können auch auf die Kohlenwasserstoff-Oxidation übertragen werden: In den Gleichungen (18) und (19) ist ein verallgemeinerter Sauerstoffatomtransfer-Katalysezyklus gezeigt, der zur Oxidation des Kohlenwasserstoffs RH in Gleichung (20) führt. Trotz ausgeprägter Exothermizität



findet auch hier bei Raumtemperatur ohne Katalysator keine messbare Reaktion statt. Massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktionskinetiken von (18) und (19) sind mittlerweile ziemlich einfach, sogar wenn in Gleichung (19) mehrere Oxidationsprodukte (ROH) entstehen und ihre Identifizierung mit massenspektrometrischen Mitteln alleine problematisch oder oft gar unmöglich ist. In günstigen Fällen kann man ROH jedoch mithilfe thermodynamischer und mechanistischer Argumente identifizieren, speziell im Fall kleiner Kohlenwasserstoffe. Grundsätzlich müssen aber auch Möglichkeiten wie Isomerenbildung oder Wasserabspaltung, resultierend in einer oxidativen Dehydrierung von RH (wie in Reaktion (21) gezeigt) in Betracht gezogen werden.

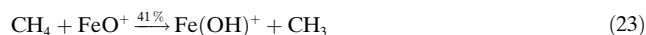


Mittlerweile gibt es eine umfangreiche Literatur zur C-H- und C-C-Bindungsaktivierung durch Übergangsmetalloxidkationen in der Gasphase.^[5a,e,i,25,30] Die meisten dieser Experimente wurden in letzter Zeit mithilfe von Fourier-transformierter ICR-Massenspektrometrie (FTICR) durchgeführt; schwerpunktmäßig wurden dabei Reaktionen von MO^+ mit $\text{M} = \text{Fe}$ und einer Handvoll anderer Metalle wie Sc, Ti, V, Cr,

Mn, Co, Ni, Os und Pt behandelt. Viele dieser zweiatomigen Metalloxide reagieren, zumindest bei einem Teil der reaktiven Stöße, mit einer ganzen Reihe von Kohlenwasserstoffen unter Regenerierung von M^+ und schließen somit den durch die Gleichungen (18)–(20) definierten Katalysezyklus. Dies wurde für die folgenden Systeme nachgewiesen:

- 1) FeO^+/CH_4 ,^[26e,31] $FeO^+/C_2H_6-n-C_6H_{14}$,^[32,33] FeO^+/C_2H_2 ,^[16]
- 2) Reaktionen von CrO^+ ,^[33] MnO^+ ,^[34] FeO^+ ,^[34,35] CoO^+ ,^[34] NiO^+ ^[34] und OsO^+ ^[36] mit Ethan, offensichtlich unter Bildung von Acetaldehyd, in Gasphasenprozessen, die häufig die Lücke zwischen heterogenen Metalloxydkatalysatoren und Metall-Oxo-Komplexen in Lösung schließen;
- 3) die sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Industrie bedeutende Benzol-Oxidation,^[37] die in Modellreaktionen von C_6H_6 mit den späten Übergangsmetalloxid-Kationen CrO^+ , MnO^+ , FeO^+ , CoO^+ und NiO^+ offensichtlich Phenol in hohen Ausbeuten (> 56 %) liefert.^[38] Die frühen Übergangsmetalloxid-Kationen ScO^+ , TiO^+ und VO^+ oxidieren Benzol wegen der ungünstigeren thermochemischen Randbedingung $D(M^+-O) > OA-(C_6H_6)$ nicht, sondern bilden lediglich den Addukt-komplex.^[38]

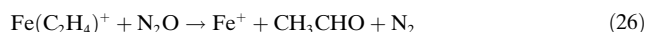
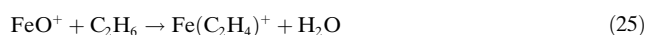
Im Folgenden werden einige Beispiele für die Sauerstoffatomtransfer-Katalyse mit Kohlenwasserstoffen angeführt. Die FeO^+ -vermittelte Umsetzung von Methan zu Methanol^[31] ist, wie die Oxidation von H_2 mittels FeO^+ , durch eine Zweizustandsreaktivität geprägt,^[25,28,39] die Bildung von $Fe(OH)^+$ durch die Konkurrenzreaktion (23) ist allerdings beträchtlich. Da dieses Ion gegen Methan unter thermochemischen Bedingungen unreaktiv ist,^[40] resultiert eine enttäuschend geringe Umsatzzahl von 1.6. Die Entstehung eines Methylradikals im Zuge der $Fe(OH)^+$ -Bildung könnte andererseits als Modell für die oxidative Methankupplung betrachtet werden.^[41] Die Verzweungsverhältnisse der Reaktionen (22) und (23) sind stark energieabhängig.^[26a,b] Vom Verhältnis von etwa 0.4 bei der niedrigsten kinetischen Energie sinkt das $Fe^+/Fe(OH)^+$ -Verhältnis bei Energien zwischen 0.5 und 1 eV auf etwa 0.03 und erreicht schließlich oberhalb von 5 eV in der Massenschwerpunktskala einen Wert von 1.0.



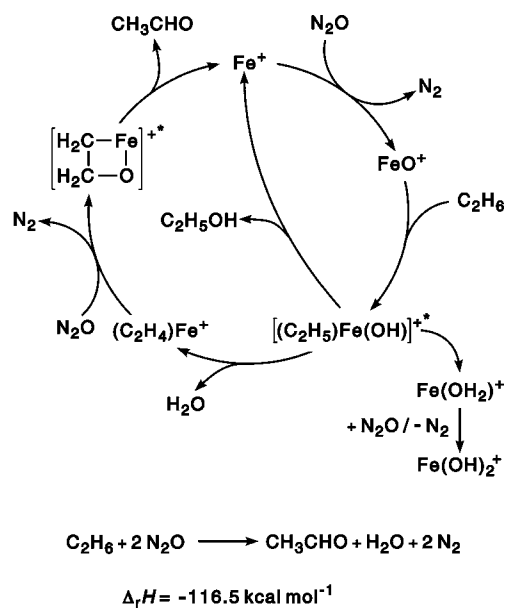
Wie an anderer Stelle im Detail beschrieben^[25,26d,28,39] ist die CH_3OH -Bildung ein Prozess mit einer Zweizustandsreaktivität (TSR). Ist die kinetische Energie niedrig, durchlaufen die Reaktanten FeO^+ und CH_4 langsam den Bereich der konischen Durchdringung; dies ermöglicht den Elektronen, eine günstigere elektronische Konfiguration entlang der Reaktionskoordinate einzunehmen. Unter diesen Bedingungen ist eine Spininversion vom Sextett-Grundzustand in den Quartettweg möglich, der seinerseits einen energetisch günstigen Pfad auf dem Weg zu Fe^+/CH_3OH in Reaktion (22) bietet. Steigt die kinetische Energie, wird mit der einhergehenden kürzeren Lebensdauer der Reaktantkomplexe ein

solcher Spinwechsel immer unwahrscheinlicher. Die Freisetzung eines Methylradikals in Reaktion (23) kann allerdings sowohl über eine TSR als auch direkt über einen spinerlaubten homolytischen C-H-Bindungsbruch geschehen, der einer Energieabhängigkeit vom Arrhenius-Typ folgt und damit bei höheren Energien dominiert. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von FeO^+ mit CH_4 beträgt $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Aus der Analyse der kinetischen Isotopeneffekte geht hervor, dass $Fe(CH_3)(OH)^+$ als Zwischenstufe für Reaktion (22) formuliert werden kann.^[31]

Die Katalyse der Oxidation von Ethan mit Fe^+/N_2O nach den Reaktionen (11a), (24)–(27) verläuft analog zu der von Methan, allerdings ist hier die Bildung von C_2H_5OH weniger ausgeprägt, sodass zu 70 % die thermochemisch bevorzugte Eliminierung von Wasser unter Bildung von $Fe(C_2H_4)^+$ mit 70 % (67 %^[33]) stattfindet und nur zu 10 %^[32] (12 %^[33]) die Bildung von Fe^+ ($k_{24} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[33]



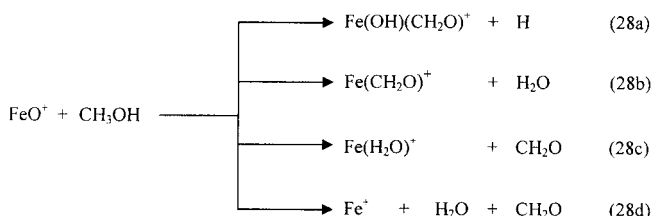
$Fe(C_2H_4)^+$, das Hauptprodukt aus Reaktion (25), trägt allerdings weiterhin zur Katalyse bei: In 72 % seiner reaktiven Zusammenstöße regeneriert es mit N_2O in Reaktion (26) Fe^+ und wird somit Teil des parallelen Dreischrittkatalysezyklus in Schema 2.^[35] Wegen der Senke im Katalysezyklus in Form einer irreversiblen Bildung des Nebenprodukts $Fe(OH)_2^+$ beträgt die Umsatzzahl für die Fe^+ -vermittelte Ethan-Oxidation nur ca. 2.5. Dass dieses Fe^{III} -Nebenprodukt unreaktiv gegen Ethan ist, unterstreicht die essenzielle Rolle



Schema 2. Katalysezyklus für die Fe^+ -vermittelte Oxidation von C_2H_6 mit N_2O (aus Lit. [35]).

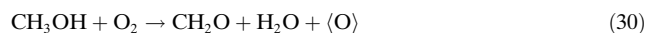
der Metalloxid-Funktionalität in FeO^+ , die demnach nicht nur durch die formale Oxidationsstufe in Eisen(III) bestimmt wird. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ kann allerdings zu $\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})^+$ umgelagert werden, sodass die reaktive Spezies durch „Aufheizen“, sprich Stoßaktivierung, unter Wasserverlust regeneriert werden könnte. Dies ist gewissermaßen eine Analogie zu technischen Katalyseprozessen, in denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt häufig auf der Stufe der Produkt-desorption liegt (hier des Verlusts des H_2O -Liganden); in der Praxis erfolgt die Dehydratisierung durch eine Oxidation bei erhöhten Temperaturen. Der Aspekt der Regenerierung der aktiven Spezies durch Stoßaktivierung in einem Gasphasen-katalysezyklus wird später nochmals aufgegriffen.

Eine parallele Dreischrittkatalyse tritt auch bei der katalytischen Oxidation von Alkoholen mit FeO^+ auf, bei der die Fe^+ -Produktion in Reaktionsweg (28d) zwar einen relativ geringen Anteil hat, aber häufig eine Bildung von Carbonyl- Fe^+ - und anderen Fe^+ -Komplexen in erheblichem Ausmaß nach sich zieht.^[42] Reaktion (28) skizziert einige Aspekte am Beispiel der Methanol-Oxidation.



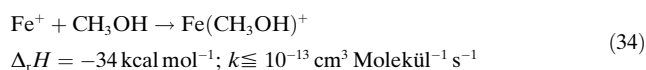
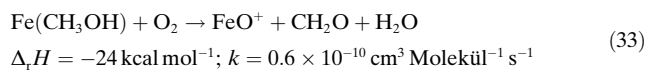
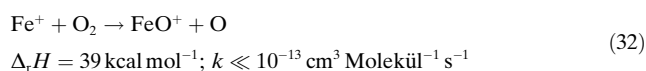
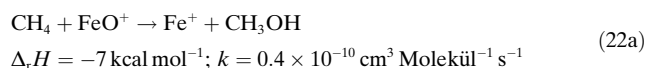
Das Verzweungsverhältnis beträgt $(a)/(b)/(c)/(d) = 0.35/0.35/0.10/0.20$, d.h., der Fe^+ -Katalysator wird lediglich zu 20 % direkt regeneriert. Wenn aber die in den Wegen (28b) und (28c) gebildeten Komplexe $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{O})^+$ bzw. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^+$ mit N_2O reagieren, kann der „Katalysator“ FeO^+ nach Freisetzung der CH_2O - bzw. H_2O -Liganden in 45 % Ausbeute zurückerhalten werden, analog zum $\text{Fe}^+/\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6$ -System.

Eine attraktive Variante zur Fe^+ -katalysierten Methanol-Oxidation ist die Umwandlung von Methan zu Formaldehyd mit O_2 in Gegenwart von Methanol als Cokatalysator [Gl. (29)–(31)].^[43,44] O-Atomtransfer kann sowohl bei der Bildung von Formaldehyd aus Methanol mit O_2 als O-Atomdonor für Fe^+ als auch bei der Oxidation von Methan zu Methanol mit FeO^+ stattfinden.

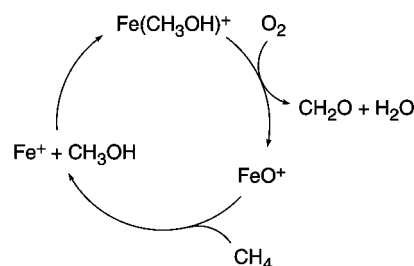


Die Gasphasenexperimente zur Nachbildung der Gesamtreaktion (31) sind in den Gleichungen (22a) und (32)–(34) zusammengefasst. Als Äquivalent für $\langle \text{O} \rangle$ aus Schritt (29) wird dabei FeO^+ eingesetzt. Da FeO^+ aus thermochemischen Gründen nicht direkt aus Fe^+/O_2 gebildet werden kann,^[45] ist die Methanol-vermittelte O_2 -Aktivierung in Reaktion (33) entscheidend, in der der Alkohol als Core-

duktionsmittel wirkt. Trotz deutlicher Exothermizität ($\Delta_r H = -24 \text{ kcal mol}^{-1}$) ist dieser Prozess mit einer Stoßrate von rund 10 % infolge von Spinbarrieren nur mäßig effizient.^[25,42,46]



Die Kombination dieser Schritte führt zu einer realisierbaren Sequenz für die direkte Fe^+ -vermittelte Oxidation von CH_4 zu CH_2O gemäß Reaktion (31). Das an das Metall koordinierte CH_3OH hat hierbei eine Schlüsselrolle, in der es sowohl als Vorstufe für das Oxidationsprodukt CH_2O wie auch als zentrales Intermediat bei der Aktivierung von O_2 fungiert (Schema 3). Bemerkenswert ist, dass in Reaktion (33) FeO^+ entsteht und nicht etwa durch eine Überoxidation Fe^+ und HCOOH generiert werden, obwohl doch freies



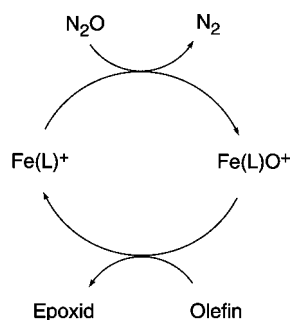
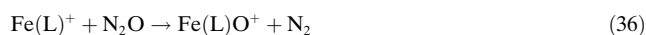
Schema 3. Katalysesequenz für die Fe^+ -vermittelte Oxidation von Methan durch molekularen Sauerstoff mit Methanol als reduktivem Cokatalysator. Die Nebenreaktion (23) von FeO^+/CH_4 zu $\text{FeOH}^+/\text{CH}_3$ ist der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt (aus Lit. [43]).

FeO^+ rasch mit Formaldehyd reagiert.^[47] Der scheinbar einfachste Schritt in Schema 3, nämlich die simple Koordination von Methanol an Fe^+ in Reaktion (34), lässt sich allerdings im Niederdruckbereich (typischerweise kleiner als 10^{-7} mbar) kaum beobachten. Da aber die Koordination von Liganden oft termolekular verläuft, ist zu erwarten, dass k_{34} mit steigendem Druck ebenfalls ansteigt.

2.3. Ligandeneffekte

Der Einfluss der Komplexbildung eines Metall-Ions auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und Produktverteilungen bei der Sauerstoffatomtransfer-Katalyse wurde ebenfalls eingehend studiert.^[5a] In FTICR-Experimenten wurde festgestellt, dass die Komplexbildung eines Metall-Kations die Selektivität auf Kosten der Reaktivität erhöht.^[48] Die FeO^+ -Chemie in der Gasphase soll als Beispiel dienen: So aktiviert „nacktes“ FeO^+ sehr wirksam C-C- und C-H-Bindungen,^[5a] was im

Zuge einer Oxidationsreaktion mit einer Produktisomerisierung, etwa Olefin \rightarrow Epoxid \rightarrow Aldehyd, einhergeht. $\text{Fe}(\text{L})\text{O}^+$ -Spezies (L=Ligand) sind bezüglich der C-H- und C-C-Bindungsaktivierung völlig inaktiv.^[48] Dagegen verläuft der Sauerstofftransfer von $\text{Fe}(\text{L})\text{O}^+$ auf Olefine, wie in Gleichung (35) gezeigt, bei Reaktionsgeschwindigkeiten im Bereich der Stoßfrequenz mit weniger als 10 % an Nebenprodukten; Indizien sprechen für die Bildung von Epoxiden statt von Ketonen oder Aldehyden. Der $\text{Fe}(\text{L})\text{O}^+$ -Katalysator selbst kann durch Reaktion von $\text{Fe}(\text{L})^+$ mit N_2O regeneriert werden [Gl. (36)], je nach Ligand L mit einer Effizienz zwischen 40 und 86 %. Die Reaktionen (35) und (36) können also zu einem Katalysezyklus kombiniert werden (Schema 4); mit L=Benzol ergibt dies eine Umsatzzahl von ≤ 6 .^[48] Ähnliche Ligandeneffekte wurden kürzlich für die Oxidation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe Ethen, Propen und Benzol durch (Phenanthrolin) CuO^+ beschrieben, das im Unterschied zu „nacktem“ CuO^+ fast ausschließlich Sauerstoffatomtransfer vermittelt.^[49]



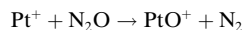
Schema 4. Katalytische Epoxidierung von Olefinen durch $\text{Fe}(\text{L})\text{O}^+$ -Komplexe (aus Lit. [48]).

2.4. Sauerstoffatomtransfer-Katalyse mit Metalloxid-Kationen

Dioxid-Kationen sowie höhere kationische Oxide mit entsprechenden O-Atomaffinitäten können ebenfalls ein thermochemisches Potenzial zur O-Atomtransfer-Katalyse haben. Die Gleichungen (37) und (38) beschreiben die MO_n^+ -katalysierte ($n=1,2$) Reduktion von N_2O mit CO.

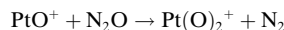


Als „thermodynamisches Reaktionsfenster“ ergibt sich $OA(\text{N}_2) < OA(\text{MO}_n^+) < OA(\text{CO})$, in dem eine Reihe von Metalloxid-Kationen liegt. Pt^+ beispielsweise lässt sich gemäß den Gleichungen (39) und (40) leicht sequenziell zu PtO^+ und $\text{Pt}(\text{O})_2^+$ oxidieren. Beide Oxide liegen mit $OA(\text{Pt}^+) = 75 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[50] und $OA(\text{PtO}^+) = 71 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[51] fast in der Mitte des thermodynamischen Fensters und werden gemäß den Gleichungen (41) und (42) effizient durch CO reduziert.^[19,22a]



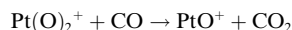
$$k = 0.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [19] \quad (39)$$

$$k = 1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [22a]$$

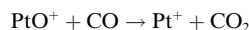


$$k = 1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [19] \quad (40)$$

$$k = 6.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [22a]$$



$$k = 6.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [19] \quad (41)$$



$$k = 6.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad [19] \quad (42)$$

Sowohl Pt^+ als auch PtO^+ können demnach als Katalysatoren für die Reduktion von N_2O durch CO wirken. Dass beide Zyklen gekoppelt sind, wird aus den Daten in Abbildung 4 deutlich: In Gegenwart einer Mischung aus CO und

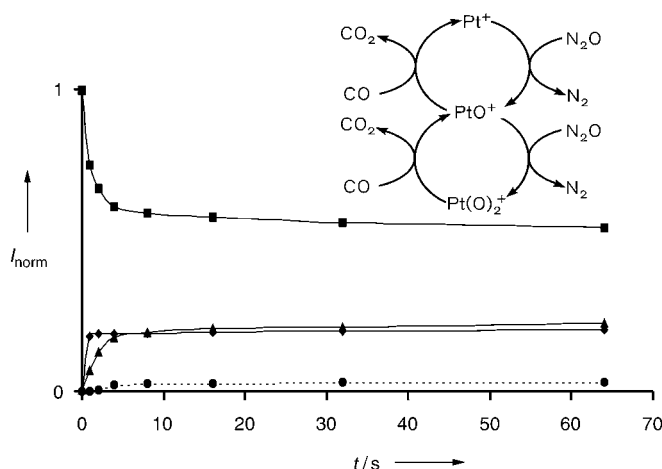


Abbildung 4. Zeitlicher Verlauf der normierten Intensitäten I_{norm} von $\text{Pt}(\text{O})_2^+$ (■), PtO^+ (◆), Pt^+ (▲) sowie der Summe aller Nebenprodukte (●) bei der Reaktion von massenselektiertem $\text{Pt}(\text{O})_2^+$ mit einer $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ -Mischung von ca. 10:1 (10^{-7} mbar Gesamtdruck unter FTICR-Bedingungen). Der Einschub zeigt die beteiligten Katalysezyklen (aus Lit. [19]).

N_2O werden ausgehend von $\text{Pt}(\text{O})_2^+$ quasi-stationäre Intensitäten von Pt^+ , PtO^+ und $\text{Pt}(\text{O})_2^+$ erreicht; innerhalb der Fehlergrenzen identische Intensitäten werden ebenfalls erreicht, wenn Pt^+ oder PtO^+ als Ausgangsmaterial eingesetzt werden. Die Kombination der Gleichungen (39)–(42) ergibt also eine Sequenz, in der Platinspezies im gasförmigen Zustand die Oxidation von CO durch N_2O nach Gleichung (43) effizient katalysieren. Die Reaktion ist mit



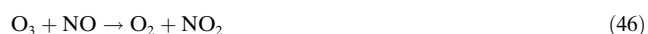
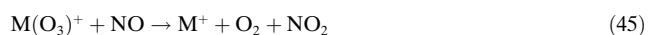
$\Delta_r H = -82.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ stark exotherm, läuft aber unkatalysiert auch bei erhöhten Temperaturen nicht ab. Die Pt^+ -vermittelte Gasphasenoxidation von CO verläuft mit Umsatzzahlen zwischen 80 und 300, die lediglich durch Nebenreaktionen der starken Oxidationsmittel PtO_n^+ ($n=1,2$) bei Kontakt mit Kohlenwasserstoffrückständen limitiert werden.^[19] Im Prinzip ist die Umsatzzahl unendlich groß.

Aktuelle ICP/SIFT-Experimente haben gezeigt, dass bei Raumtemperatur eine ganze Reihe von Metalldioxid- und höheren Metalloxid-Kationen aus N_2O und den Metallatom-Kationen erzeugt werden kann: So wurde bei den Übergangsmetall-Ionen der 4. bis 6. Gruppe (außer Mo^+) sowie bei Ionen aus der 3. Periode, Re^+ , Os^+ , Ir^+ und Pt^+ , ein zweifacher O-Atomtransfer beobachtet; W^+ , Os^+ und Ir^+ bilden sequenziell Trioxide, Os^+ reagiert mit N_2O sogar bis zum Tetraoxid OsO_4^+ .^[22a] Bislang wurden nur die höheren Oxide von Ir^+ und Os^+ in ICP/SIFT-Experimenten auf ihre Reaktivität gegen CO untersucht, wobei die Oxide sequenziell bis zu den nackten Metallatom-Kationen reduziert werden.^[9,20] Viele dieser O-Atomtransfer-Prozesse haben Reaktionseffizienzen, die nicht unbedingt mit der Thermochemie der entsprechenden Transformationen korrelieren, was wahrscheinlich dem Vorliegen von Spinbarrieren zuzuschreiben ist.^[20,24,25]

3. Katalyse durch Bindungsaktivierung

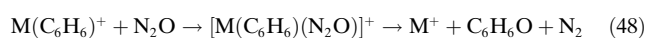
Das Konzept der Katalyse durch eine Bindungsaktivierung in Gasphasenprozessen bezieht sich auf Situationen, in denen das Katalysator-Ion, beispielsweise in Oxidationsreaktionen, nicht direkt ein Sauerstoffatom vom terminalen Oxidationsmittel abstrahiert; anstattdessen aktiviert es lediglich den relevanten Teil des Reagens und überträgt das reaktive Fragment auf ein zweites Molekül, das in der Koordinationssphäre des Metall-Ions gefangen ist. Daraus resultieren häufig signifikante Reaktionsbeschleunigungen. Dieses Konzept soll anhand von drei Beispielen aus unterschiedlichen Gebieten illustriert werden.

Die erste solche Katalyse erfolgte mit Alkalimetall-Ionen in einem Flowing-Afterglow-Gerät über einen größeren Temperaturbereich.^[52] Hierbei wurden massenselektierte Kationen M^+ (Li^+ , Na^+ , K^+) zunächst im vorderen Teil des Flussrohrs mit O_3 bei 125–180 K (je nach Alkalimetall-Ozon-Komplexierungsenergie) gemäß Gleichung (44) solvatisiert und im weiteren Verlauf mit dem Reduktionsmittel (NO , CO , SO_2) umgesetzt. Zwar verlaufen weder die Koordination von O_3 noch die Reaktion der $\text{M}(\text{O}_3)^+$ -Komplexe mit den Substraten NO , CO , SO_2 [Gl. (45) zeigt das Substrat NO] schneller als mit 10 % der Stoßfrequenz. Dennoch sind die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten um Größenordnungen höher als die Geschwindigkeit der direkten Gasphasenreaktion der Neutralteilchen in Abwesenheit der Kationen [Gl. (46)]. Die Alkalimetall-Kationen M^+ wirken also eindeutig als Katalysatoren, obwohl in keinem Schritt beide Neutramoleküle kovalent an M^+ gebunden sind.

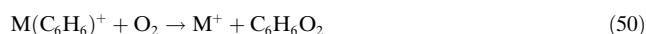


Auch größere Moleküle können von Metallatom-Kationen aktiviert werden. Die Gasphasen-katalysierte Oxidation von Benzol gemäß den Gleichungen (47)–(48), die höchst-

wahrscheinlich zur Bildung von Phenol führt, wurde beispielsweise in FTICR-Experimenten mit $\text{M}^+ = \text{Co}^+$, Cr^+ und Mn^+ beobachtet.^[38] Dieser Prozess ist wegen seiner Ähnlichkeit zur heterogenen Katalyse (die in den Abschnitten 5 und 6 im Zusammenhang mit Cluster-Metall-Ionen noch detaillierter diskutiert werden wird) besonders interessant: Im ersten Schritt koordiniert das Benzolmolekül an M^+ unter Bildung von $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$; für $\text{M} = \text{Co}$ entspricht die Geschwindigkeit der Reaktion der Stoßfrequenz. Es folgen eine Koordination an das Metallzentrum durch N_2O gemäß Gleichung (48) und eine Aktivierung zu $\text{M}(\text{N}_2)(\text{C}_6\text{H}_6\text{O})^+$. Die hohe Exothermität der Reaktion (49) mit $\Delta_r H = -62.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ führt zur Freisetzung der beiden Liganden und zur Regenerierung des aktiven Katalysators. Die Co^+ -katalysierte Hydroxylierung von Benzol verläuft mit einer Umsatzzahl von 18, die hauptsächlich durch die Bildung von $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$ -Sandwich-komplexen begrenzt wird.^[38]



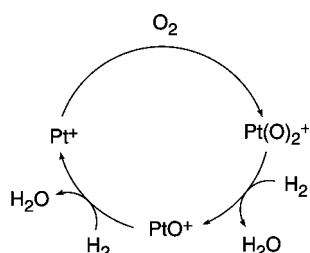
Die durch Metall-Kationen vermittelte Oxidation von Benzol durch molekularen Sauerstoff^[53–55] wurde ebenfalls untersucht, in diesem Fall mit ICP/SIFT-Massenspektrometrie.^[56,57] Durch Anlagerung an bestimmte Metall-Kationen wird das Benzolmolekül^[57–59] hinreichend aktiviert, um seine spinverbotene Oxidation durch O_2 voranzutreiben.^[25] Die Katalysesequenz aus den Reaktionen (47), (50) und (51) wurde für die Übergangsmetall-Kationen $\text{M}^+ = \text{Cr}^+$, Fe^+ und Co^+ beobachtet, wobei die kritische Oxidation in Gleichung (50) mit 30, 15 bzw. 20 % der Stoßfrequenz verläuft. Das neutrale Oxidationsprodukt ist zwar nicht bekannt, es wird aber davon ausgegangen, dass hier der deutlich exotherme Reaktionsweg unter Bildung von Catechol ($\Delta_r H = -84.8 \text{ kcal mol}^{-1}$) eine Rolle spielt.^[55b] Interessanterweise zählt Catechol auch zu den Hauptstoffwechselprodukten beim oxidativen enzymatischen Abbau von Benzol durch eisenhaltige Dioxygenasen.^[60]



Wenn eines der neutralen Produkte am Katalysator-Ion verbleibt, wird ein dritter Reaktionsschritt zur Vervollständigung des Katalysezyklus benötigt, wie in den Gleichungen (52)–(55) für die Oxidation von molekularem Wasserstoff zu Wasser gezeigt. Für $\text{M}^+ = \text{Pt}^+$ entspricht diese Sequenz einer Gasphasenvariante des berühmten Döbereiner-Feuerzeugs.^[61]



Kinetische^[19,55h] und thermochemische^[50,51] Daten der Reaktionen mit $M^+ = Pt^+$ wurden mit verschiedenen Methoden ermittelt. Die effektive bimolekulare Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Pt^+ mit O_2 zu einem hochvalenten Pt^V -Dioxid, $Pt(O)_2^+$, beträgt unter ICP/SIFT-Bedingungen in He bei 0.35 Torr und Raumtemperatur $k_{52} = 1.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[55h] Die Reaktion von $Pt(O)_2^+$ mit Wasserstoff verläuft mit $k_{53} = 9.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, der abschließende Sauerstoffatomtransfer zur Regenerierung des Pt-Katalysators mit $k_{54} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$; beide Werte stammen aus FTICR-Messungen.^[19] Die Reaktion verläuft mit D_2 statt H_2 sehr ähnlich, und der kinetische Isotopeneffekt ist eher gering (ca. 1.3). Für den Katalysezyklus in Schema 5 ist also nicht die Aktivierung der H-H-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, sondern andere Faktoren spielen hierbei eine Rolle.



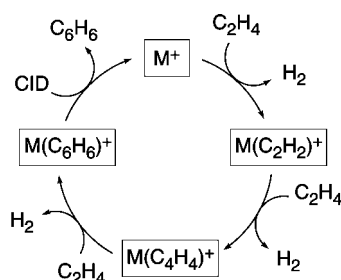
Schema 5. Katalytische H_2 -Oxidation mit molekularem Sauerstoff, vermittelt durch atomares Pt^+ .

4. Metall-vermittelte Kupplungsprozesse

4.1. C-C-Kupplung

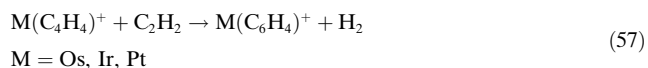
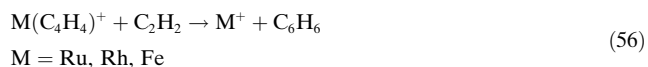
Cyclooligomerisierungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe sind in der präparativen organischen Chemie, besonders zur Herstellung aromatischer Verbindungen, vielseitig einsetzbar.^[62] Solche Reaktionen sind zwar recht exotherm, werden aber durch hohe Aktivierungsenergien gehindert, solange nichtaktivierte Kohlenwasserstoffe involviert sind.^[62f] In der kondensierten Phase werden diese Reaktionen durch Übergangsmetalle vermittelt.^[62a-d] Massenspektrometrische Untersuchungen haben gezeigt, dass Cyclisierungsreaktionen von Olefinen in Gegenwart „nackter“ Metall-Kationen, M^+ , ebenfalls in der Gasphase stattfinden.^[63] Cyclisierungen sind häufig mit der Aktivierung von C-H-Bindungen gekoppelt, sodass die M^+ -vermittelte Gasphasencyclisierung mit Dehydrierungsschritten und anschließender Bildung stabiler M^+ -Arenkomplexe einhergeht. Klassische Beispiele hierfür sind die schrittweise verlaufenden^[64] Gasphasentrimerisierungen von Ethen durch die Metall-Kationen W^+ ^[65] und U^+ ^[66] oder den Fe_4^+ -Cluster.^[67]

Wie in Schema 6 gezeigt, startet die Sequenz mit der Bildung eines kationischen Metall-Ethin-Komplexes über eine Dehydrierung von C_2H_4 . Im darauf folgenden, meist geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein weiteres Ethinmolekül unter Dehydrierung und Bildung von $M(C_4H_4)^+$ angelagert; für einige Metall-Kationen, z.B. U^+ ,



Schema 6. Dehydrierende Oligomerisierung von C_2H_4 und Bildung von Benzol mittels konsequenter Ion-Molekül-Reaktionen in der Gasphase (aus Lit. [64]). CID = kollisionsinduzierte Dissoziation.

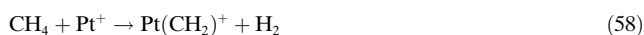
konnte gezeigt werden, dass dieser Komplex bereits eine C_4 -Einheit und nicht zwei separate Ethinliganden enthält.^[66] Bei der Addition des dritten C_2H_4 -Moleküls wird unter H_2 -Verlust ein Metall-Benzol-Komplex gebildet. Dieser Schritt setzt beträchtliche Reaktionswärme frei, die allerdings nicht immer für den Bruch der starken M^+ - C_6H_6 -Bindung^[58,68] unter Freisetzung von Benzol ausreicht. Infolgedessen wird eine Regeneration des aktiven Katalysators M^+ unter thermischen Bedingungen oft nicht beobachtet. Diese ist nur durch eine Entfernung des Benzolliganden vom Metallzentrum, z.B. mittels Stoßaktivierung,^[65-67] zu erreichen; für $M^+ = Fe_4^+$ erfordert dies etwa 75 kcal mol^{-1} .^[67] Sicherlich sollte der Katalysator innerhalb eines „perfekten“ Katalysesystems auch ohne Zufuhr von Energie regeneriert werden können – in Gasphasenexperimenten wird dies durch den Einsatz von „Hochenergie“-Reaktanten erreicht.^[64,69a] Durch Substitution von Ethen durch Ethin erhöht sich z.B. die Exothermizität im letzten Schritt, Reaktion (56), etwa um die Dehydrierungswärme von Ethen zu Ethin, also 42 kcal mol^{-1} . Diese zusätzliche Energie steht nun dem reaktiven Komplex zur Abspaltung des Liganden zur Verfügung, die mit $M^+ = Ru^+$, Rh^+ und Fe^+ bei mäßigen Umsatzzahlen auch beobachtet werden konnte. Die Metallatom-Kationen $M^+ = Os^+$, Ir^+ und Pt^+ hingegen nutzen die überschüssige Energie zur C-H-Aktivierung von Benzol unter H_2 -Verlust, sodass der C_6H_4 -Ligand am Metallzentrum verbleibt [Gl. (57)]. Bei den C_4H_4 -Komplexen von Co^+ und Ni^+ konnte keine Reaktion mit C_2H_2 beobachtet werden.^[64,69b]



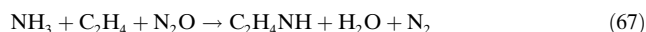
4.2. Bildung von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen

Bei der partiellen Oxidation von Methan durch molekularen Sauerstoff, die sowohl von Pt^+ als auch von PtO^+ katalysiert wird, spielen Bindungsaktivierungen und Verflechtungen von Reaktionspfaden eine besondere Rolle.^[70] Der Pt^+ -katalysierte Teil enthält eine Kombination aus Bindungsaktivierung und O-Atomtransfer, die letztlich zur

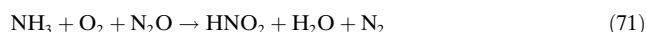
Bildung von Formaldehyd und Methanol führt [Gl. (58)–(61)].



dung von $\text{Fe}(\text{NH})^+$ folgt. Die abschließende NH -Übertragung führt zur C-N-Kupplung. In diesem wichtigen Schritt regenerieren jedoch nur 38 % der reaktiven Stöße von $\text{Fe}(\text{NH})^+$ mit C_2H_4 den Fe^+ -Katalysator,^[73] da häufig andere ionische Produkte wie $\text{Fe}(\text{NH}_3)^+$ (16 %) und $\text{Fe}(\text{HNC})^+$ (15 %) entstehen. Beide könnten prinzipiell auch zum Katalysezyklus beitragen, indem sie mit N_2O zu FeO^+ weiterreagieren; dies wurde allerdings noch nicht experimentell untersucht. Reaktion (68) führt mit 19 % zwar ebenfalls zur C-N-Kupplung, jedoch nicht zur aktiven Spezies (oder einem Präkatalysator) und ist daher kein Bestandteil der Katalyse.^[73]



Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von $\text{Fe}(\text{NH})^+$ wurden sowohl auf theoretischer Basis als auch experimentell im Detail studiert.^[74] Wegen der verhältnismäßig schwachen Affinität des „nackten“ Ions NH zu Fe^+ von ca. 70 kcal mol^{-1} ist $\text{Fe}(\text{NH})^+$ ein starker Imindonor. So zeigen Gasphasenexperimente, dass $\text{Fe}(\text{NH})^+$ bei der Reaktion mit H_2 Ammoniak liefert, mit O_2 zu HNO_2 reagiert, mit Alkanen Alkylamine bildet, mit Benzol Anilin und mit Toluol Phenylmethanimin. Sämtliche Transformationen verlaufen katalytisch, wenn sie mit der Bildung von $\text{Fe}(\text{NH})^+$ und der Regenerierung von Fe^+ gekoppelt werden, wie es am Beispiel der katalytischen Oxidation von NH_3 zu HNO_2 [Gl. (71)] anhand der Gleichungen (11c), (69) und (70) demonstriert ist.

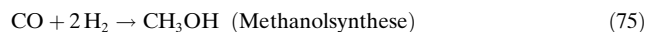
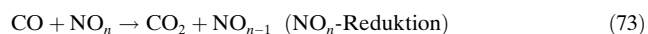
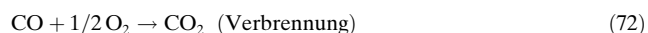


Die Fähigkeit zur NH -Abgabe lässt sich leicht auf andere kationische $\text{M}(\text{NH})^+$ -Komplexe ausdehnen, ist aber in ihrer Anwendung wahrscheinlich je nach der M^+ - NH -Bindungsstärke $D(\text{M}^+-\text{NH})$ begrenzt. So wurde für $D(\text{Y}^+-\text{NH})$ ein unterer Grenzwert von $101 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt, was sich z. B. in den „Reaktionen“ mit Alkenen widerspiegelt, bei denen unter thermischen Bedingungen Y^+ nicht regeneriert werden kann.^[75]

5. Auf dem Weg zur heterogenen Katalyse: Gasphasenkatalyse mittels Cluster-Ionen

Die Adsorption von CO auf Goldoberflächen wird als der am ausführlichsten erforschte Chemisorptionsprozess auf Au angesehen.^[76a] Metallisches Gold ist zwar inert,^[76] dennoch nimmt das Interesse an Gold-basierten Katalysatoren zu, da diese eine Vielzahl von Sauerstoffatomtransferreaktionen bei niedrigen Temperaturen ermöglichen und unempfindlich gegen Feuchtigkeit sind; die Aktivität hängt aber entscheidend von der Größe der Au-Cluster (und von der Art des Trägermaterials) ab.^[76a,77] Von besonderer wissenschaftlicher

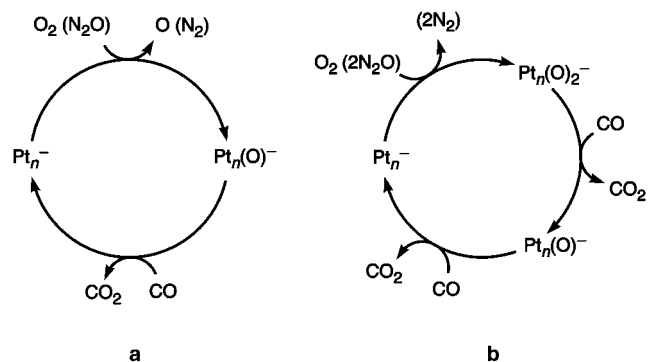
und technischer Relevanz ist dabei die in den Gleichungen (72)–(75) dargestellte Klasse von C_1 -Transformationen.



Da die katalytische Aktivität mit dem Grad der Disper-sion zusammenhängt, sind Experimente zur Bestimmung der Größenabhängigkeit mit endlichen, massenselektierten Gasphasen-Clustern angezeigt.^[5d,i,78,79] Zahlreiche Studien^[80] haben belegt, dass die Kombination von Clusterphysik und Oberflächenchemie ein vielversprechender Ansatz zur Klärung der Mechanismen von Elementarschritten in der Nanokatalyse ist.^[81] In diesem Aufsatz sollen Systeme (Metallcluster in der Gasphase) mit kompletten, thermischen Katalysezyklen vorgestellt werden. Damit ist ein Prozess gemeint, der mit einem nackten, massenselektierten Metallcluster beginnt, an den dann die Reaktantmoleküle adsorbieren, wonach schließlich unter Produktabspaltung der intakte Cluster regeneriert wird – und das jeweils bei *thermischen* Energien. Zwei Systeme werden im Detail besprochen, die beide die Reaktion (72) mit anionischen Pt- bzw. Au-Clustern katalysieren. Der Schwerpunkt liegt auf negativ geladenen Clustern, weil die Metallcluster bei Oberflächenreaktionen auf Oxid-Gitterlücken immobilisiert sind. An diesen Fehlstellen sind Elektronen lokalisiert, die auf die stark elektronegativen Cluster übertragen werden.^[77d] So kann ein Elektron auf die adsorbierten Reaktanten, z. B. unter Bildung einer hochreaktiven O_2 -Spezies, übertragen werden.

In Guided-Ion-Beam-Experimenten wurde gezeigt, dass Platincluster-Anionen, Pt_n^- ($n = 3\text{--}7$), die Oxidation von CO zu CO_2 durch N_2O oder O_2 effizient katalysieren. Der Prozess verläuft in exothermen Schritten nahe bei Raumtemperatur und ohne bemerkenswerte Aktivierungsbarrieren ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 300 K).^[5d,82a] Zwei Katalysezyklen (a und b in Schema 10) konnten identifiziert werden.

Die Reaktionseffizienzen der Konversion $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ liegen für $n = 4$ bei über 40 %, sodass nur wenige Stöße zur vollständigen Umsetzung notwendig sind. Diese hohen Effizienzen bei Raumtemperatur implizieren, dass die Pt-Gas-

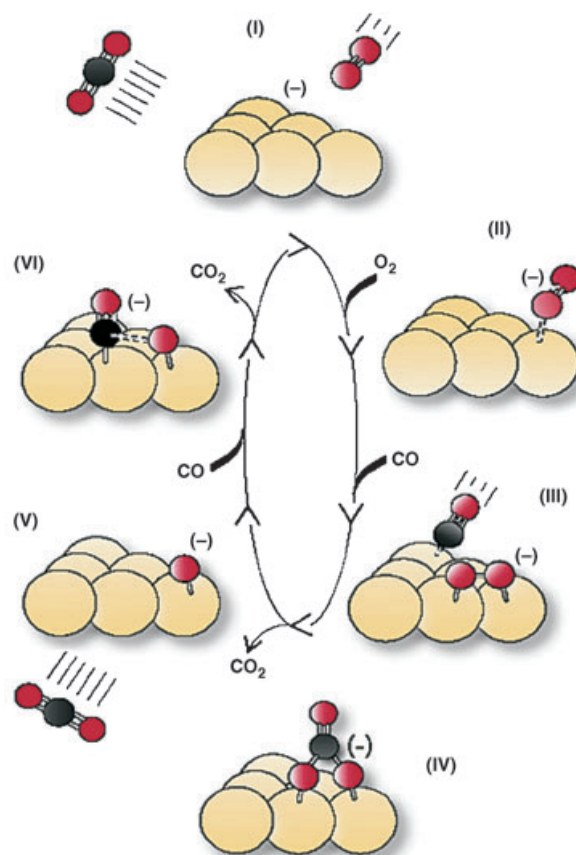


Schema 10. Katalysezyklen für die Oxidation von CO zu CO₂ durch N₂O oder O₂ mittels Pt_n⁻-Cluster-Anionen (aus Lit. [5d]).

phasencluster besser funktionieren als die zurzeit in der Automobilindustrie eingesetzten Trägerkatalysatoren, die auf hohe Betriebstemperaturen gebracht werden müssen;^[83] auf Platinoberflächen sind üblicherweise Temperaturen von 400–500 K zur CO-Oxidation erforderlich.^[84] Die hohe Reaktivität der Gasphasencluster kann auf ihre geringe Größe zurückgeführt werden, die gewährleistet, dass die Metallatome exponiert an der Oberfläche des Clusters liegen und koordinativ ungesättigt sind („dangling bonds“). Zusätzlich ist die negative Ladung sicherlich hilfreich bei der Sauerstoffaktivierung; der in Schema 10b gezeigte sequenzielle Sauerstoffatomtransfer belegt die Entstehung von atomarem Sauerstoff auf der Cluster-Oberfläche.

Durch die besondere Rolle von Goldclustern auf oxidischen Trägern bei der CO-Oxidation^[76,77,80,81] wurde kürzlich eine Reihe theoretischer und experimenteller Gasphasenuntersuchungen von Au_n^- -katalysierten Reaktionen angeregt.^[85] So wurde ein effizienter Umsatz von CO und O_2 zu CO_2 bei Raumtemperatur mit anionischen Goldclustern als Katalysatoren erreicht, wobei bemerkenswerte kooperative Effekte sowie Paritäts- und Größenabhängigkeiten in der Reaktivität gefunden wurden.^[85b] O_2 wirkt bei der Adsorption an Au_n^- -Cluster ($n = 4\text{--}20$)^[80c,85b] als Einelektronenacceptor; geradzahlige Cluster zeigen eine variierende Reaktivität gegen die O_2 -Adsorption, ungeradzahlige sind unreaktiv. Die Reaktivität von CO hängt dabei für $n = 4\text{--}19$ stark von der Clustergröße ab, für $n = 2,3$ findet keine Adsorption bei Raumtemperatur statt. Sind die Goldcluster beiden Reaktanten entweder gleichzeitig oder nacheinander ausgesetzt, treten beachtliche Effekte auf: Für die individuelle O_2 - oder CO-Adsorption gelten zwar noch die gleichen Gesetzmäßigkeiten, eine vorausgehende Adsorption des einen Reaktanten kann aber zu erhöhter Reaktivität des Clusters gegen den anderen Reaktanten führen. In diesem Fall verläuft die Coadsorption nicht etwa unter Konkurrenzbedingungen, sondern unter dem seltenen Phänomen der kooperativen Coadsorption. Experimente mit massenselektiertem Au_6^- haben gezeigt, dass bei dieser kooperativen Coadsorption CO_2 frei wird und auf diese Weise der Katalysezyklus durch Regenerierung von Au_6^- geschlossen wird (Schema 11).^[85b]

Diese verstärkte Aktivität bei der Coadsorption kann mit dem Einfluss des ersten Adsorbats auf die elektronische Struktur des Clusters erklärt werden. Dadurch hat der Cluster bei der Annäherung des zweiten Moleküls eine andere elektronische Anordnung, was auch in einer kürzlich erschienenen theoretischen Studie über das $\text{Au}_2^-/\text{CO}/\text{O}_2$ -System vorgeschlagen wurde.^[85a] Nach diesem Bericht bindet CO deutlich stärker an neutrales Au_2 als an Au_2^- (1.60 gegenüber 0.96 eV). Ein Au-Cluster-Anion mit einem bereits adsorbierten O_2 -Molekül wirkt also offensichtlich auf das herannahende CO-Molekül wie ein neutraler Cluster, da von Au_n^- ein Elektronentransfer auf das O_2 -Adsorbat stattfindet. Die Analogie zur oberflächenkatalysierten CO-Oxidation wird hier deutlich, denn für den Ablauf der Reaktion ist das überschüssige Elektron (im anionischen Cluster) notwendig; die neutralen, auf einem Trägermaterial befindlichen Cluster nehmen dieses Elektron über einen Ladungstransfer von der Oberfläche auf. Die Effizienz der Au_n^- -katalysierten Reaktion liegt für $n = 10$ bei einer geschätzten Umsatzfrequenz von ca.



Schema 11. Durch das Cluster-Anion Au_6^- katalysierte Oxidation von CO zu CO_2 in Gegenwart von O_2 (Au gelb, C schwarz, O rot). Das freie Au_6^- in der berechneten Gleichgewichtsstruktur (I) adsorbiert O_2 als Superoxid (II); anschließende Coadsorption von CO ergibt eine Au_6CO_3^- -Spezies (III), die sich zum stabilen CO_3^- -Adsorbat umlagert (IV); Eliminierung von CO_2 führt zu Au_6O^- (V); nach Adsorption eines zweiten CO-Moleküls resultiert eine Au_6CO_2^- -Spezies (VI), die mit der Desorption eines zweiten CO_2 -Moleküls zurück zum Au_6^- -Katalysator führt – der Übersichtlichkeit halber ist die Struktur des Au_6^- -Clusters durchweg unverändert dargestellt (aus Lit. [85b]).

100 CO_2 -Molekülen pro Goldatom und Sekunde^[85b] und damit zwei (!) Größenordnungen höher als die von kommerziellen Goldkatalysatoren.

Mithilfe quantenchemischer Rechnungen wurde für den freien Au_2^- -Cluster ein voller Katalysezyklus für Reaktion (72) vorhergesagt,^[85a] was kürzlich experimentell bestätigt werden konnte.^[85c] Durch Experimente mit einer temperaturgeregelten Ionenfalle konnten in Kombination mit Ab-initio-Simulationen viele Details dieses Prozesses aufgeklärt werden: Bemerkenswerterweise wurde bei niedrigen Temperaturen eine metastabile Zwischenstufe der Zusammensetzung Au_2CO_3^- beobachtet. Den Berechnungen zufolge liegen zwei Alternativstrukturen vor, die einem Digoldcarbonat und einem Peroxyformiat entsprechen; beide können als Vorstufen bei der Bildung von CO_2 angesehen werden. Aus detaillierten kinetischen Untersuchungen ging zudem hervor, dass im Katalysezyklus die Adsorption von O_2 der von CO vorausgeht. Des Weiteren verlaufen die Schritte (76) und (77) in der Reaktionskinetik gemäß den Gleichungen (76)–(78) nicht über eine Barriere, wohingegen bei Reaktion (78)

eine niedrige Barriere überwunden werden muss. Die Umsatzfrequenz beträgt bei Raumtemperatur 0.5 CO₂-Moleküle pro Goldcluster und Sekunde, was im selben Größenordnungsbereich liegt wie die Aktivität von Goldnanoclustern auf oxidischem Trägermaterial.^[77b,c]



Für die Bildung der Au₂CO₃⁻-Zwischenstufe (Struktur A in Abbildung 5 und Struktur B in Abbildung 6) wurden zwei Szenarien untersucht, die auf dem Langmuir-Hinshel-

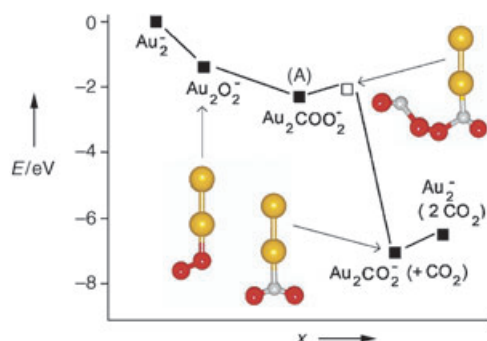


Abbildung 5. Energetisches Profil für den ER-Mechanismus zur Reaktion mit einer metastabilen Peroxyformiat-Zwischenstufe, Au₂COO₂⁻ (Konfiguration A; Au gelb, C grau, O rot). □ kennzeichnet die Reaktionsbarriere von der Peroxyformiatstufe zu Au₂CO₂⁻ + CO₂; die dazugehörige Übergangsstruktur ist oben rechts dargestellt. Der letzte Schritt der Reaktion ist die Desorption von CO₂. Das Eintrittsenergieniveau bei 0 eV entspricht der Gesamtenergie aller freien Reaktanten, Au₂ + O₂ + 2 CO (aus Lit. [85c]).

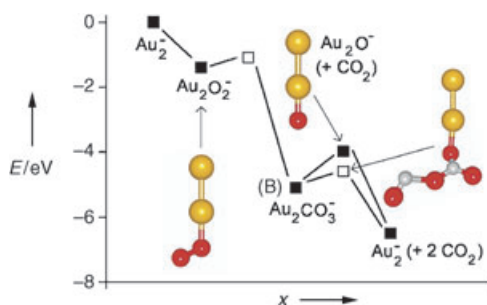


Abbildung 6. Energetisches Profil für den ER-Mechanismus zur Reaktion mit einer metastabilen Carbonatspezies, Au₂CO₃⁻ (Konfiguration B; Au gelb, C grau, O rot). □ kennzeichnet die Reaktionsbarrieren. Die Barriere auf der linken Seite gehört zur CO-Insertion in die O-O-Bindung von Au₂O₂⁻ unter Bildung von Au₂CO₃⁻. Rechts davon sind zwei Reaktionspfade dargestellt, von denen der eine die thermische Dissoziation des Carbonats zu Au₂O₂⁻ und die darauf folgende Reaktion mit CO_(g) unter Freisetzung eines weiteren CO₂-Moleküls beschreibt; der andere Pfad verläuft über eine ER-Reaktion des Carbonats mit CO_(g) und führt zur Bildung zweier CO₂-Moleküle. Dieser ist mit einer Barriere von 0.5 eV verknüpft; die dazugehörige Übergangsstruktur ist rechts gezeigt (aus Lit. [85c]).

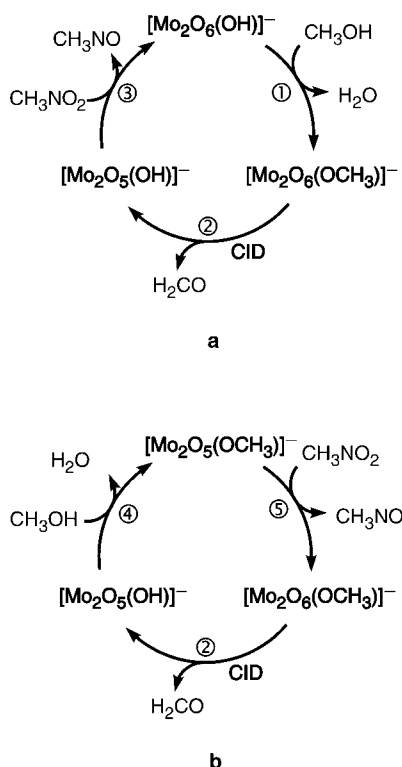
wood(LH)- und dem Eley-Rideal(ER)-Mechanismus basieren, wobei nur der ER-Mechanismus mit den experimentellen Befunden in Einklang ist. Wie in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt, liegen sämtliche Zwischenstufen und Übergangsstrukturen der Au₂⁻-vermittelten CO-Oxidation mit O₂ zu CO₂ deutlich unterhalb der Energie des Eintrittswegs. Damit ist ein voller Katalysezyklus – auch bei niedrigen Temperaturen – möglich, was auch experimentell bestätigt wurde.^[85c]

Sogar atomares Au⁻ ist zur effizienten katalytischen Oxidation von CO durch O₂ in der Lage – dies wurde jüngst in einer kombinierten experimentellen und quantenchemischen Studie gezeigt.^[85d] Die in einem Fließreaktor aus Au⁻ und O₂ generierten AuO⁻- und AuO₃⁻-Anionen oxidieren CO, die Reaktion von AuO₂⁻ mit CO verläuft dagegen extrem langsam. Der Grund dafür sind relativ hohe Reaktionsbarrieren für die Komplexbildung und Spinbarrieren infolge ineffizienter Singulett-Triplett-Kreuzungen auf der Potentialfläche. Die Reaktionen der beiden anderen, wesentlich reaktiveren AuO_n⁻-Oxide (*n* = 1, 3) mit CO werden im Unterschied dazu nicht durch Spin-Restriktionen gehindert.^[85d]

6. Metalloxidcluster-vermittelte Prozesse: Redox- gegen Nichtredoxreaktivität

Metalloxide können eine Vielzahl von Prozessen sowohl in der kondensierten^[7c,j,k,30c,86] als auch in der Gasphase^[5a,e,43] katalysieren. An dieser Stelle sollen drei Beispiele zur Definition des Geltungsbereichs und der Grenzen von Gasphasenmodellen in der Cluster-vermittelten Oxidationskatalyse erörtert werden. Bei der Zwei-Elektronen-Oxidation von primären und sekundären Alkoholen wurden in mehrstufigen massenspektrometrischen Experimenten zwei Gasphasenzyklen (Schema 12 a und b) detektiert,^[87] in denen ein zweikerniges anionisches Dimolybdat-Zentrum, [Mo₂O₆(OCHR₂)]⁻, als Schlüsselintermediat agiert. Drei Schritte wurden charakterisiert: 1) Kondensation von [Mo₂O₆(OH)]⁻ mit dem Alkohol R₂CHOH unter Wassereliminierung zum Alkoxidgebundenen Cluster; 2) Oxidation des Alkoxidliganden und Abspaltung als Aldehyd oder Keton im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der eine Energiezufuhr über Stoßaktivierung erfordert; 3) Regenerierung des Katalysators durch Oxidation mit Nitromethan. Der zweite Zyklus ist ähnlich, unterscheidet sich aber in der Reihenfolge der Reaktionen mit dem Alkohol und dem terminalen Oxidationsmittel Nitromethan (siehe Schema 12 für R₂CHOH = CH₃OH).^[87]

Zur Bewertung der Rolle des zweikernigen Metallzentrums wurden die relativen Reaktivitäten der zweikernigen Komplexe [M₂O₆(OH)]⁻ mit denen der einkernigen, [MO₃(OH)]⁻ (M = Cr, Mo, W), verglichen: Die zweikernigen Komplexe mit Molybdän- und Wolframzentren (M = Mo, W) reagierten mit Alkoholen, nicht aber der Chromkomplex; dies ist konsistent mit der Reihenfolge der Basizitäten der Hydroxidliganden in diesen anionischen Komplexen. Anstelle der Oxidation des Alkoxidliganden zu einem Aldehyd oder Keton bevorzugt das Wolframzentrum [W₂O₆(OCHR₂)]⁻ allerdings eine Nichtredoxreaktion in Form der Eliminierung eines Alkens. Dies ist wiederum konsistent mit dem Oxidationsvermögen der Anionen. Interessanterweise



Schema 12. Gasphasen-Katalysezyklen zur Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Reaktionsschritt 2 tritt in beiden Zyklen auf und verbindet $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OCH}_3)]^-$ mit $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})]^-$. Die beiden Zyklen a und b unterscheiden sich in der Reaktionssequenz mit CH_3NO_2 und CH_3OH (aus Lit. [87]).

ist jedes der einkernigen Anionen $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) inert gegen Methanol, was die Bedeutung der zweiten MO_3 -Einheit für den Katalysezyklus zeigt. Offensichtlich hat nur das Dimolybdat-Zentrum die geeigneten elektronischen Eigenschaften für eine Beteiligung an jedem der drei Schritte, in Einklang mit der einzigartigen Rolle von Mo^{VI} -Trioxid bei der industriellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd bei 300–400 °C.^[88]

Die zweikernigen Manganoxid-Kationen Mn_2O_2^+ und Mn_2O^+ wurden im Zusammenhang mit der Sauerstoffaktivierung in der Gasphase^[89] untersucht und als potenziell aktive Katalysatoren für die Oxidation von Alkoholen und Aldehyden oder die oxidative Kupplung ungesättigter Kohlenwasserstoffe bewertet.^[89] Es ist jedoch für mindestens einen der Schritte im Mn_2O_n^+ -System ($n = 1, 2$) die Zufuhr externer Energie erforderlich, um den Katalysezyklus zu schließen. Dies kann entweder durch Produktabsplattung über Stoßaktivierung oder vorzugsweise über Ligandenaustausch erfolgen.

Ein Zweischrirkatalysezyklus in der Gasphase zur Dehydratisierung von Essigsäure zu Keten wurde für die ein- und zweikernigen Oxo-Anionen $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ und $[\text{M}_2\text{O}_6(\text{OH})]^-$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) realisiert.^[90a] Hierbei gleichen einige der mechanistischen Merkmale dieses Metall-vermittelten Nichtredoxprozesses denen, die für die Dehydratisierung von Essigsäure auf Metalloxid- und Silica-Oberflächen vorgeschlagen wurden.^[91]

7. Fazit

In diesem Aufsatz wurde gezeigt, dass die Anwendung massenspektrometrischer Methoden zum Studium elementarer Reaktionen von Ionen in relativ kurzer Zeit zu einem beachtlichen Fortschritt bei der detaillierten Aufklärung kinetischer, thermodynamischer und mechanistischer Aspekte bei der molekularen Katalyse durch Ionen im gasförmigen Zustand geführt hat. Selbstverständlich gibt es nur wenige natürliche Umgebungen, abgesehen von der höheren Erdatmosphäre, in denen die Gasphasenkatalyse mit Ionen eine chemisch relevante Rolle spielt – möglicherweise könnten Gasphasenkatalysen mit Ionen aber dennoch einmal in der Praxis genutzt werden, z. B. in zukünftigen Abgaskatalysatoren.

Zweifellos ist das bisher erlangte Wissen über die Gasphasenkatalyse mit Ionen äußerst aufschlussreich in Bezug auf das Verständnis fundamentaler Aspekte der realen Katalyse in der kondensierten Phase. Die intrinsischen katalytischen Eigenschaften atomarer Ionen werden mittlerweile immer besser verstanden, es besteht aber noch großer Bedarf an weiterführenden massenspektrometrischen Untersuchungen zum besseren Verständnis der katalytischen Eigenschaften von ligierten Ionen und Cluster-Ionen. Diese Untersuchungen werden eine Brücke zwischen durch atomare Ionen katalysierten Gasphasenreaktionen und der heterogenen Katalyse in kondensierter Phase schlagen – schließlich entsprechen die „nackten“ Ionen in der Gasphase den immer wieder postulierten aktiven „Single-Site-Katalysatoren“ bei der Oberflächenkatalyse.^[62g, 92]

Die in den Laboratorien der Autoren durchgeführten Forschungsarbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gottfried Wilhelm Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada und dem National Research Council großzügig finanziell gefördert. Als Inhaber des Canada Research Chair in Physical Chemistry (Chemical Mass Spectrometry) dankt D. K. Böhme den Beiträgen des Canada Research Chair Program zur Forschung. Den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppen danken wir für ihre praktischen, konzeptionellen und intellektuellen Beiträge. Für die technische Unterstützung bei der Vorbereitung dieses Aufsatzes sei Andrea Beck gedankt.

Eingegangen am 18. August 2004

Online veröffentlicht am 18. März 2005

Übersetzt von Dr. Martin Diefenbach, Pohang

[1] E. Fischer, *Stahl Eisen* **1912**, 32, 1898.

[2] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1994**, Kap. 17.

[3] *Opportunities in Chemistry*, National Academy Press, Washington, DC, **1985**.

[4] a) G. A. Olah, A. Molnar, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1995**; b) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879; c) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 550; d) W. D. Jones, *Science* **2000**, 287, 1942; e) J. R. Rostrup-Nielsen, *Catal. Today* **2000**, 63, 159; f) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, 63, 165; g) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2437;

- h) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1551; i) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507; j) U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, *54*, 259; k) C. J. Jones, D. Taube, V. R. Ziatdinov, R. A. Periana, R. J. Nielsen, J. Oxgaard, W. A. Goddard III, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4626, zit. Lit.; l) D. Milstein, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 445; m) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759; n) U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, *54*, 2590.
- [5] Aktuelle Übersichtsartikel: a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973; b) H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2319; c) D. A. Plattner, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *207*, 125; d) K. M. Ervin, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *20*, 127; e) K. A. Zemski, D. R. Jurtes, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6136; f) U. Mazurek, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2003**, 1321; g) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442; h) R. A. J. O'Hair, G. N. Khairallah, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 331; i) T. Waters, R. A. J. O'Hair, *Encyclopedia of Mass Spectrometry* (Hrsg.: N. M. M. Nibbering), Bd. 4, Elsevier, New York, **2005**, 604; j) P. Chen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832.
- [6] a) *Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry* (Hrsg.: J. H. Futrell), Wiley, New York, **1986**; b) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121; c) „Modern Mass Spectrometry“: *Top. Curr. Chem.* **2003**, *225*, Springer, Berlin, **2003**; d) J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, Springer, Berlin, **2004**.
- [7] Leitartikel zum Thema: a) G. Ertl in *Elementary Steps in Ammonia Synthesis. The Surface Science Approach* (Hrsg.: J. R. Jennings), Plenum, New York, **1991**, S. 109; b) J. M. Thomas, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 308; c) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Bd. 1,2 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**; d) J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1557; e) G. Ertl, H. J. Freund, *Phys. Today* **1999**, *52*, 32; f) G. A. Somorjai, K. McKrea, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 3; g) R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 40; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 41; h) T. M. Tonka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; i) G. Ertl, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182/183*, 5; j) A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688; k) R. Schlögl, S. B. A. Hamid, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1628; l) X. Zhang, X. Chen, P. Chen, *Organometallics* **2004**, *23*, 3437; m) S. S. Stahl, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400; n) A. Ajamian, J. L. Gleason, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3754. Übersichtsartikel mit Schwerpunkt in heterogener Katalyse auf atomarer Ebene: o) M. Boudart, *Catal. Lett.* **2000**, *65*, 1; p) G. Ertl, *Chem. Rec.* **2000**, 33; q) G. Ertl, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182/183*, 5; r) J. M. Thomas, C. R. A. Catlow, G. Sankar, *Chem. Commun.* **2002**, 2921; s) B. de Bruin, P. H. M. Budzelaar, A. G. Wal, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4236; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4142; t) C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arromant, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156; u) C. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5888; v) K. Reuter, D. Frenkel, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 116105-1; w) G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6784; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6618.
- [8] a) *Collision Spectroscopy* (Hrsg.: R. G. Cooks), Plenum Press, New York, **1978**; b) K. L. Busch, G. L. Glish, S. A. McLuckey, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry: Techniques and Applications of Tandem Mass Spectrometry*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [9] V. Blagojevic, G. Orlova, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3345.
- [10] a) G. Bouchoux, J.-Y. Salpin, D. Leblanc, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *153*, 37; b) G. Bouchoux, J.-Y. Salpin, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16555; c) M. Moomann, S. Bashir, P. J. Derrick, D. Kuck, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2000**, *11*, 544; d) G. Bouchoux, D. Leblanc, M. Sabbier, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *210/211*, 189.
- [11] E. E. Ferguson, F. C. Fehsenfeld, *J. Geophys. Res.* **1968**, *73*, 6215.
- [12] F. Kaufman, *Defense Nuclear Agency Reaction Rate Handbook*, DASIAC, General Electric, TEMPO, Santa Barbara, CA, **1972**, Kap. 19.
- [13] a) *Ion Molecule Reactions: Kinetics and Dynamics* (Hrsg.: J. L. Franklin), Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA, **1979**; b) *Gas Phase Ion Chemistry*, Bd. 1–3 (Hrsg.: M. T. Bowers), Academic Press, New York, **1979**; c) *Techniques for the Study of Ion-Molecule Reactions* (Hrsg.: J. M. Farrar, W. H. Saunders, Jr.), Wiley, New York, **1988**; d) R. Zahradnik, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 306.
- [14] J. M. C. Plane, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4963, zit. Lit.
- [15] a) V. I. Parvulescu, P. Grange, B. Oelmon, *Catal. Today* **1998**, *46*, 233, zit. Lit.; b) R. Burch, J. P. Breen, C. F. Meunier, *Appl. Catal. B* **2002**, *39*, 283; c) aktuelle Übersicht zur biologischen Reduktion von N₂O: P. Chen, S. I. Gorelsky, S. Ghosh, E. I. Solomon, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4132; d) Ab-initio-Analyse zur katalytischen NO-Reduktion: Z.-P. Liu, S. J. Denkins, D. A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10746; e) für erste Rechnungen zur Oxidation von Alkalimetallaten mit N₂O siehe: O. Tishchenko, C. Vinckier, M. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1268.
- [16] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1286.
- [17] V. Baranov, G. Javahery, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12801.
- [18] Theoretische Studie zur Dissoziation von N₂O in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen: A. Martinez, A. Goursot, R. Castañeda, A. Corma, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8823.
- [19] M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretzschmar, H. Schwarz, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 142.
- [20] V. Blagojevic, M. J. Y. Jarvis, E. Flaim, G. K. Koyanagi, V. V. Lavrov, D. K. Bohme, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4923.
- [21] a) G. K. Koyanagi, V. V. Lavrov, V. I. Baranov, D. Bandura, S. D. Tanner, J. W. McLaren, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *194*, L1; b) G. K. Koyanagi, V. I. Baranov, S. T. Tanner, D. K. Bohme, *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 1207.
- [22] a) V. V. Lavrov, V. Blagojevic, G. K. Koyanagi, G. Orlova, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5610; b) G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8964.
- [23] T. Su, W. J. Chesnowich, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5183.
- [24] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252.
- [25] Aktuelle Übersicht zum Thema des „Spinverbots“ in Ion-Molekül-Reaktionen: H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75.
- [26] a) D. E. Clemmer, Y.-M. Chen, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6522; b) D. Schröder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 68; c) A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 19734; d) S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393; e) D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175; f) D. Danovich, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1773; g) M. Filatov, S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3835.
- [27] a) R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 1; b) R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4291.
- [28] Übersicht: D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139.
- [29] A. Fiedler, J. Hrušák, W. Koch, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 242.

- [30] a) D. Schröder, H. Schwarz, S. Shaik, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, 97, 91; b) Übersicht zur Metall-vermittelten Sauerstoff-transfer-Katalyse in Lösung: *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley, New York, **2000**; c) *Oxygenases and Model Systems* (Hrsg.: T. Fumabiki), Kluwer, Boston, **1997**; d) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 12 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, L. S. Hegeudus), Pergamon, New York, **1995**.
- [31] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1433.
- [32] T. C. Jackson, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1252.
- [33] H. Kang, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5663.
- [34] a) A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 6449; b) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 2819; c) R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, 89, 227; d) S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3159; e) E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1674.
- [35] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1431.
- [36] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 75.
- [37] N. Kitajima, M. Ito, H. Fukui, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 102, zit. Lit.
- [38] M. F. Ryan, D. Stöckigt, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9565.
- [39] Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 5872, zit. Lit.
- [40] Unter thermischen Bedingungen findet vielmehr die Rückreaktion, $\text{Fe}(\text{OH})^+ + \text{CH}_3 \rightarrow \text{FeO}^+ + \text{CH}_4$, statt: O. Blum, D. Stöckigt, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 603.
- [41] a) S. T. Ceyer, *Science* **1990**, 249, 133; b) J. C. Mackie, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1991**, 33, 169; c) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 820; d) J. Kiwi, K. R. Thampi, M. Grätzel, P. Albers, K. Seibold, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1344; e) Z. Zhang, X. E. Verykios, M. Baerns, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1993**, 35, 169.
- [42] D. Schröder, R. Wesendrup, C. A. Schalley, W. Zummack, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 123.
- [43] D. Schröder, H. Schwarz in *Essays in Contemporary Chemistry: From Molecular Structure towards Biology* (Hrsg.: G. Quinkert, M. V. Kisakürek), Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, **2001**, S. 131.
- [44] Verstärkungseffekte durch Methanol bei der selektiven CH_4 -Oxidation werden besprochen in: Y. Teng, Y. Yamaguchi, T. Takemoto, K. Tabata, E. Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3429.
- [45] a) *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 283; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl. 1* **1988**, 17.
- [46] A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, B. L. Tjelta, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5047.
- [47] I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [48] D. Stöckigt, H. Schwarz, *Liebigs Ann.* **1995**, 429.
- [49] D. Schröder, M. C. Holthausen, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14407.
- [50] X.-G. Zhang, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8904.
- [51] X.-G. Zhang, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8915.
- [52] B. R. Rowe, A. A. Viggiano, F. C. Fehsenfeld, D. W. Fahey, E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 742.
- [53] Fundamentale Aspekte der O_2 -Aktivierung sowie das „Stöchiometrieproblem“ werden hier nicht weiter erörtert. Eine allgemeine Einführung bietet Lit. [54], einige Beispiele zum hiesigen Kontext finden sich in Lit. [11,30,43,50,51,55].
- [54] a) E. F. Elstner, *Der Sauerstoff*, Wissenschaftsverlag, Mannheim, **1990**; b) D. T. Sawyer, *Oxygen Chemistry*, Oxford University Press, New York, **1991**.
- [55] a) R. Johnson, F. R. Castell, M. A. Biondi, *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 5404; b) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 942; c) S. Dheandhanoo, B. K. Chatterjee, R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 3327; d) E. R. Fisher, J. L. Elkind, D. E. Clemmer, R. Georgiadis, S. K. Loh, N. Aristov, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 942; e) A. Fiedler, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9941; f) R. J. Rollason, J. M. C. Plane, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 3067; g) M. K. Beyer, C. B. Berg, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Mol. Phys.* **2001**, 99, 699; h) G. K. Koyanagi, D. Caraiman, V. Blagojevic, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 4581.
- [56] Die Eigenschaft der Metall-vermittelten Aktivierung von Arenen hat einiges Interesse an der Rolle der Wechselwirkungen von Metall-Ionen mit Benzol bei chemischen Prozessen im interstellaren Raum geweckt, bei denen Benzol zur Verarmung an atomaren Ionen beitragen und als Plattform für katalytische Gasphasenchemie fungieren kann. Leitartikel hierzu finden sich in Lit. [57]. Aktuelle theoretische Studien zu verschiedenen Aspekten der $\text{M}^+/\text{C}_6\text{H}_6$ -Wechselwirkungen werden in Lit. [58] besprochen, eine Übersicht zur Rolle der π -Wechselwirkung von Metall-Kationen in biologischen Systemen gibt Lit. [59].
- [57] a) D. K. Bohme, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1487; b) P. Boissel, *Astron. Astrophys.* **1994**, 285, L33; c) F. Pirani, D. Coppelletti, M. Bartolomei, V. Aquilanti, M. Scotoni, M. Vescovi, D. Ascenzi, D. Bassi, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 5035.
- [58] M. Diefenbach, H. Schwarz, *Encycl. Comput. Chem.* **2004**, DOI:10.1002/0470845015.cn0091 (15.08.2004).
- [59] a) D. A. Dougherty, *Science* **1996**, 271, 163; b) J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1303.
- [60] S. Mallier-Soulier, V. Ducrocq, N. Truffant, *Can. J. Microbiol.* **1999**, 45, 898.
- [61] Hervorragende Diskussionen über die Komplexität der Wasserstoff-Oxidation auf Pt(111) finden sich in: a) S. Völkening, K. Bedürftig, K. Jacobi, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 2672; b) C. Sachs, M. Hildebrand, S. Völkening, J. Wintterlin, G. Ertl, *Science* **2001**, 293, 1635; c) C. Sachs, M. Hildebrand, S. Völkening, J. Wintterlin, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 5759, zit. Lit.; d) die Entdeckung der Platin-katalysierten Oxidation von Wasserstoff im Jahr 1823 durch Döbereiner (J. W. Döbereiner, *Schweigg. J.* **1823**, 39, 1) veranlasste Berzelius zur Schöpfung des Begriffs „Katalyse“ (J. J. Berzelius, *Iber. Chem.* **1837**, 15, 237). Eine historische Abhandlung mit dem Titel „Katalyse: Vom Stein der Weisen zu Wilhelm Ostwald“ findet sich in: G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem.* **2003**, 217, 1207; e) über die katalytische Oxidation von Wasserstoff auf freien, neutralen Platinclustern wurde berichtet in: M. Andersson, A. Rosén, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 7051.
- [62] a) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 539; b) N. E. Shore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081; c) M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 49; d) I. Ojima, M. Tzamaviondaki, Z. Li, R. J. Donovan, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 635; e) zur Elektronentransfer-Katalyse mittels Übergangsmetallkomplexen siehe: S. Hintz, A. Heidebreider, J. Mattay, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 177, 78; f) ein Überblick sowie detaillierte computerchemische Analysen zur unkatalysierten Trimerisierung, z.B. von $3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$, finden sich in: R. D. Bach, G. J. Wolber, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2837; g) für ein aktuelles Beispiel für C_2H_2 -Trimerisierung durch einzelne, auf der $\text{MgO}(001)$ -Oberfläche fixierte Ag-, Rh- und Pd-Atome siehe: A. S. Wörz, K. Judai, S. Abbet, J.-M. Antonietti, U. Heiz, A. DelVitto, L. Giordano, G. Pacchioni, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 399, 266; h) für die Ethylenpolymerisation mit oxygenierten Chromcluster-Ionen sowie die Beziehung zwischen

- Reaktivitäten isolierter Cluster in der Gasphase und dem Verhalten im Festkörper siehe: T. Hanmura, M. Ichihashi, T. Monoi, K. Matsuura, T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10434.
- [63] a) S. W. Buckner, T. J. MacMahon, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3511; b) R. Bakhtiar, J. J. Drader, D. B. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8304.
- [64] R. Wesendrup, H. Schwarz, *Organometallics* **1997**, *16*, 461.
- [65] C. Berg, S. Kaiser, T. Schindler, C. Kronseder, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 139.
- [66] C. Heinemann, H. H. Cornehl, H. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 201.
- [67] a) P. Schnabel, M. P. Irion, K. G. Weil, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9688; b) P. Schnabel, K. G. Weil, M. P. Irion, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 636; c) O. Gehret, M. P. Irion, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *254*, 379.
- [68] a) V. Ryzhov, R. C. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2259; b) aktuelle Übersicht: L. Operti, R. Rabezzana, *Mass Spectrom. Rev.* **2003**, *22*, 407.
- [69] a) Details der Fe^+ -vermittelten Gasphasenoligomerisierung von C_2H_2 werden besprochen in: D. Schröder, D. Sülzle, J. Hrušák, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1991**, *110*, 145; b) einen Beweis für die Intracuster-Cyclisierung mittels IR-spektroskopischer Charakterisierung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2)_n^+$ -Komplexen ($n=3-6$) im gasförmigen Zustand liefert: R. S. Walters, T. D. Draeger, M. A. Duncan, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10482; c) M. A. Duncan, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 407, zit. Lit.
- [70] R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1174.
- [71] M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1567, zit. Lit.
- [72] M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1999**, *18*, 1939.
- [73] S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6606.
- [74] a) M. Brönstrup, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2348; b) R. Liyanage, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *241*, 243.
- [75] D. R. A. Ranatunga, Y. D. Hill, B. S. Freiser, *Organometallics* **1996**, *15*, 1242.
- [76] a) G. C. Bond, D. J. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319, zit. Lit.; b) für die Rolle von Goldkatalysatoren in der organischen Synthese siehe: G. Dyker, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237; c) A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51.
- [77] a) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301; b) M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153; c) M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647; d) A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573; e) U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider, *Eur. Phys. J. D* **1999**, *2*, 35; f) N. Lopez, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11262; g) M. S. Chen, D. W. Goodman, *Science* **2004**, *306*, 252; h) für einen Essay siehe: A. Cho, *Science* **2003**, *299*, 1684.
- [78] Übersichten: a) D. M. P. Mingos, T. Snee, L. Zhenyang, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 383; b) M. P. Irion, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *121*, 1; c) M. B. Knickelbein, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 79; d) J. A. Alonso, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 637; e) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 423; f) V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 951; g) Y. D. Kim, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *238*, 17; h) T. M. Bernhardt, *Int. J. Mass Spectrom.*, im Druck.
- [79] a) Eine umfassende Abhandlung über experimentelle und theoretische Studien zu Metallclustern bietet: *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley, New York, **1999**; b) ein Übersichtsartikel neueren Datums mit 794 Literaturhinweisen zur Goldchemie: P. Pykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
- [80] Eine Auswahl aktueller Arbeiten: a) W. T. Wallace, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10964; b) X. Wu, L. Senapati, S. K. Nayak, A. Selloni, M. Hajaligol, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4010; c) J. Hagen, L. D. Socaciu, M. Eljazyfer, T. M. Bernhardt, L. Wöste, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1707; d) I. Balteanu, O. P. Balaj, B. S. Fox, M. K. Beyer, Z. Bastl, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1213; e) D. Stokic, M. Fischer, G. Ganteför, Y. D. Kim, Q. Sun, P. Jena, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2848; f) zur Rolle von Ladungseffekten bei trägerfixierten Goldclustern bei der Niedertemperatur-Oxidation von CO siehe: B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* **2005**, *307*, 403.
- [81] Y. D. Kim, M. Fischer, G. Ganteför, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 170.
- [82] a) Y. Shi, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1575; b) über einen vollständigen Katalysezyklus zur CO-Oxidation mit N_2O auf kationischen Platinclustern Pt_n^+ ($n=5-10$), inklusive einer Diskussion zur Katalysator-Vergiftung durch CO, wurde berichtet in: O. P. Balaj, I. Balteanu, T. T. J. Roßteuscher, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6681; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6519; c) zur Abhängigkeit der Reaktion von CO mit O_2 auf freien, negativ geladenen Silber-Anionen von der Clustergröße siehe: L. D. Socacin, J. Hagen, J. LeRoux, D. Popolan, T. M. Bernhardt, L. Wöste, S. Vajda, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2078, zit. Lit.; d) im Unterschied zu Fe_2O_2^+ , das CO nicht oxidiert (O. Gehret, M. P. Irion, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 598; P. Jackson, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *204*, 233), bewirkt Ni_2O_2^+ eine effiziente CO-Oxidation. Da Ni_2O_2^+ einfach durch Reaktion von Ni_2^+ mit N_2O hergestellt werden kann, ist dies ein weiteres Beispiel von Cluster-vermitteltem katalytischem Sauerstoffatomtransfer im $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ -System. Für Details siehe: K. Koszinowski, M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [83] R. M. Heck, R. J. Farranto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1995**.
- [84] a) A. G. Sault, D. W. Goodman, *Adv. Chem. Phys.* **1989**, *76*, 153; b) S. L. Bernasek, *Heterogeneous Reaction Dynamics*, Wiley, New York, **1995**.
- [85] a) H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9704; b) W. T. Wallace, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7499; c) L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10437; d) M. L. Kimble, A. W. Castleman, Jr., R. Mitrić, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2526; e) N. Lopez, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11262.
- [86] G. Centi, F. Cavani, F. Trifiro, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**.
- [87] T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3384.
- [88] W. E. Farneth, R. H. Staley, A. W. Sleight, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2327.
- [89] B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2740.
- [90] a) T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 599; b) ein Beispiel für einen Katalysezyklus zur Gasphasen-Decarboxylierung von Essigsäure durch Organomagnesiumverbindungen gibt: R. A. J. O'Hair, A. K. Vrkic, P. F. James, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12173.
- [91] M. A. Barteau, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1413, zit. Lit.
- [92] a) H. S. Taylor, *Proc. R. Soc. London A* **1925**, *108*, 105; b) G. M. Schwab, E. Pletsch, *Z. Phys. Chem.* **1929**, *131*, 385; c) R. J. Davis, *Science* **2003**, *301*, 926; d) Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Science* **2003**, *301*, 935; e) K. Horn, *Science* **2004**, *305*, 483.