

Thermische Aktivierung von Methan durch kationische Metallhydride MH^+ der 10. Gruppe: gleich und doch verschieden**

Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

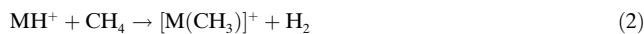
Professor Roald Hoffmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Aufklärung mechanistischer Details von Gasphasenreaktionen ist durch hochentwickelte massenspektrometrische Methoden in Kombination mit quantenmechanischen Untersuchungen einen großen Schritt vorangebracht worden, und dies gilt besonders für Reaktionen von Metallverbindungen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen.^[1] Eine zentrale Herausforderung ist die selektive Aktivierung von Alkanen, die durch Eigenschaften wie hohe Ionisierungsenergien, vernachlässigbar kleine, wenn nicht gar negative Elektronenaffinitäten und extrem hohe pK_a -Werte^[2] erschwert wird. Sowohl für die homolytische als auch für die heterolytische Spaltung von C-H-Bindungen sind hohe Energiebeträge nötig, die, wie gezeigt werden konnte, durch Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen herabgesetzt werden können.^[2,3]

Zwei unterschiedliche Konzepte haben sich bei der *thermischen* Aktivierung von Methan als geeignet erwiesen: 1) Relativistische Effekte in der Ausbildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen begünstigen die spontane CH_4 -Aktivierung durch nackte atomare Metallkationen oder Cluster-Ionen für Metalle der fünften Reihe [Gl. (1)].^[1h]

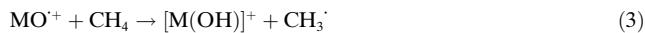


2) Ligandeneffekte können zu einer Veränderung der elektronischen Struktur des Metallzentrums oder zur Bildung reaktiver Spezies führen, wodurch ebenfalls eine Bindungsaktivierung ermöglicht wird. Ersteres trifft für einige Metallhydrid-Kationen MH^+ zu: Während die nackten 3d-Kationen M^+ ($M = Fe, Co, Ni$) eine C-H-Bindung im Methan thermisch nicht angreifen können, gehen die entsprechenden MH^+ -Ionen – mit steigender Reaktivität von FeH^+ zu NiH^+ – einen effektiven Ligandaustausch nach Gleichung (2) ein.^[4]



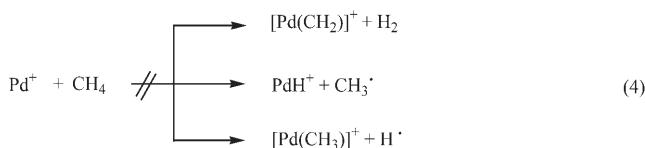
Als ein Beispiel für diesen zweiten Typ von Ligandeneffekt dienen binäre (oder höhere) Metalloxide, die im Unterschied zu den Metallkationen bei Raumtemperatur unter H-

Abstraktion mit Methan reagieren [Gl. (3)]. Enthalten die

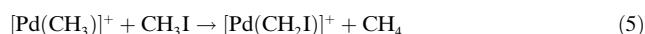


Metalloxide sauerstoffzentrierte Radikalzentren und weist das Produkt eine starke O-H-Bindung auf, dann sind dies Faktoren, die sich auf die Reaktivität günstig auswirken.^[1e,5] So ist beispielsweise Mn^+ von den 3d-Metallen das gegenüber Alkanen am wenigsten reaktive Metallkation, während MnO^+ das aktivste Metalloid dieser Reihe ist.^[6a] Weitere Systeme sind FeO^+ ,^[6b] MgO^+ ,^[6c] MoO_3^+ ,^[6d] ReO_3^+ ,^[6e] OsO_4^+ ,^[6e] und $V_4O_{10}^+$,^[6f] mit letzterem als einem seltenen Beispiel eines hoch reaktiven, kationischen Cluster-Oxid-Radikals.

Über das Potenzial von 4d-Übergangsmetallionen zur Methanaktivierung ist weniger bekannt, und vermutlich sind sie auch weniger erfolgversprechend. Beispielsweise zeigt Pd^+ in der Gasphase gar keine Reaktivität, vermutlich deshalb, weil eine oxidative Addition von Pd^+ im Grundzustand an Methan thermodynamisch nicht möglich ist und der erste angeregte Zustand des Metalls energetisch viel zu hoch liegt, um an einer Methanaktivierung unter thermischen Bedingungen beteiligt sein zu können,^[1c] sodass letztlich keine der in Gleichung (4) zusammengefassten Reaktionen stattfindet.^[7]



Allerdings führt ein Wechsel der Oxidationsstufe von Pd^I zu Pd^{II} zu einer beträchtlichen Erhöhung der Reaktivität: Während Pd^+ mit dem sonst relativ leicht zu aktivierenden Substrat CH_3I nur mäßig langsam reagiert, erfolgt eine Bindungsaktivierung durch den Pd^{II} -Alkylkomplex $[Pd(CH_3)]^+$ [Gl. (5)] bei Raumtemperatur mit Stoßrate.^[8,9]



Diese Beobachtung und auch die Tatsache, dass die Metallhydridkationen NiH^{+4} und PtH^{+10} schon bei niedrigen Temperaturen Methan aktivieren können [nach Gl. (2)], machten es naheliegend, unsere Studien^[4d,10] auf das verwandte PdH^+ -System auszudehnen. Dieses 4d-Metallhydrid ist zwar in theoretischen Arbeiten sehr detailliert beschrieben

[*] M. Schlangen, 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

[**] M = Ni, Pd, Pt. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. Detlef Schröder für hilfreiche Vorschläge und den Gutachtern für wertvolle Kommentare.

worden,^[11] über seine Fähigkeit zur Aktivierung von inerten C-H-Bindungen ist unseres Wissens jedoch bislang nichts bekannt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden an einem mit einer Elektrospray-Ionisierungsquelle ausgestatteten Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt (Details siehe *Experimentelles*). PdH^+ konnte mittels der ESI-Methode unter relativ drastischen Bedingungen (Ko-nussspannung ca. 80 V) aus einer Lösung von PdCl_2 in CH_3OH mit für Reaktivitätsstudien ausreichend hohen Intensitäten in der Gasphase erzeugt und nach Massenselektion mit Methan untersucht werden. Im Unterschied zum atomaren, inerten Pd^+ wird für kationisches Palladiumhydrid ein H/ CH_3 -Ligandenaustrausch bei Raumtemperatur mit einer Effizienz von 120% beobachtet (bezogen auf das System NiH^+/CH_4) (Abbildung 1).

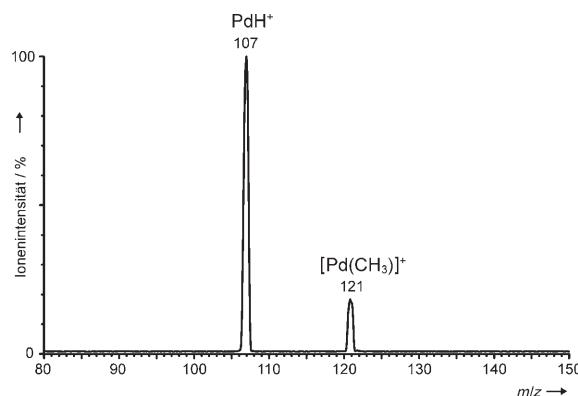
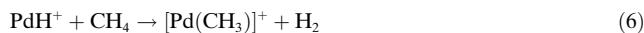


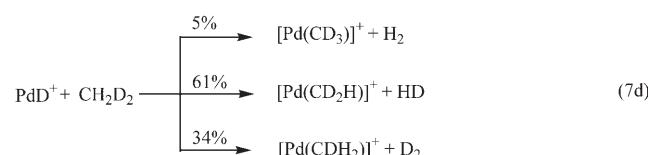
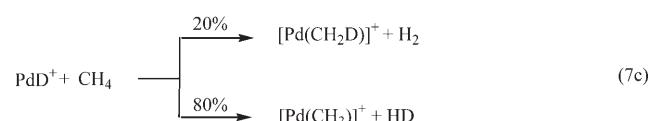
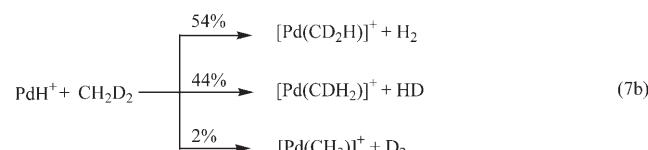
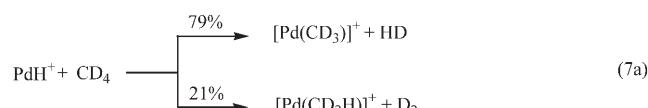
Abbildung 1. Ion-Molekül-Reaktionen zwischen massenselektiertem, thermalisiertem PdH^+ und CH_4 mit $E_{\text{lab}} = 0 \text{ eV}$.

Genauerer Aufschluss über die Spezifität des beobachteten Liganden austauschs [Gl. (6)] liefern Experimente mit den in den Gleichungen (7a)–(7d) angegebenen isotopenmarkierten Verbindungen.



Eine Modellierung^[12] des beobachteten Isotopenmusters in den Reaktionen dieser vier Eduktpaare ergibt, dass zu 70% ein direkter Wasserstoff/Methyl-Austausch und zu 30% Scrambling-Prozesse erfolgen; am „Scrambling“, das der Abspaltung von molekularem Wasserstoff (und seiner jeweiligen Isotopomere) vorgelagert ist, sind alle H/D-Atome beteiligt. Für diesen Prozess wurde ein mittlerer kinetischer Isotopeneffekt KIE von 1.2 und für die direkte Reaktion ein mittlerer KIE von 1.6 bestimmt, was darauf hinweist, dass der Bruch der Pd-H(D)- und die Bildung der C-H(D)-Bindung am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mäßig stark beteiligt sind. Eine genauere Analyse mit einer Aufteilung der KIEs in individuelle Anteile erscheint aufgrund der begrenzten Anzahl an Datensätzen nicht gerechtfertigt.

Mechanistische Details der C-H-Aktivierung von Methan durch PdH^+ konnten mit quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP-Niveau gewonnen werden (für technische Details siehe *Experimentelles*). Die Koordination des Alkans an das



Kation führt zu einem relativ großen Energiegewinn von -84 kJ mol^{-1} (Abbildung 2); im resultierenden σ -Komplex **1** ist Palladium η^2 an eine C-H-Bindung des Methans koordinat.

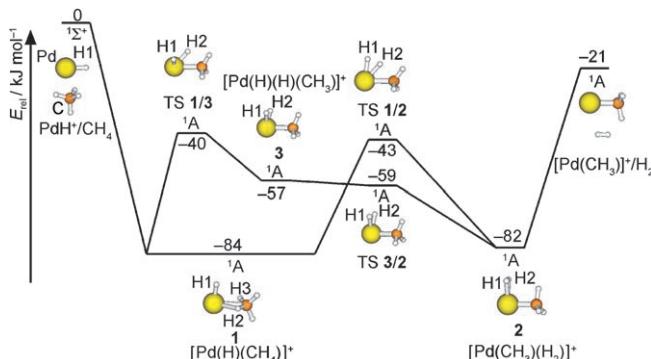


Abbildung 2. Energiediagramm (in kJ mol^{-1}) der Reaktion von PdH^+ mit Methan (Pd grün, C rot). Alle Werte beziehen sich auf den Eintrittskanal und sind um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert.

niert. Dieser Begegnungskomplex ist mit dem Intermediat $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{H}_2)]^+$ (**2**) durch die metatheseartige Übergangsstruktur TS **1/2** verbunden; die formale Oxidationsstufe Pd^{II} bleibt bei dieser Isomerisierung erhalten. Die gesamte Reaktion ist mit $\Delta_r H = -21 \text{ kJ mol}^{-1}$ exotherm. Da auch die Übergangsstruktur TS **1/2** energetisch sowohl unterhalb des Eintritts- als auch des Austrittskanals liegt und eine Rotation um die $(\text{H}_2)\text{Pd}-(\text{CH}_3)^+$ -Bindung in **2** nur wenige kJ mol^{-1} erfordert, kann das Auftreten der Wasserstoff/Deuterium-Austauschprozesse [Gl. (7a)–(7d)] zumindest qualitativ durch das Energieprofil in Abbildung 2 erklärt werden.^[13] Die

Tabelle 1: Relevante Bindungslängen (in Å) der mit B3LYP berechneten Geometrien für die Reaktion $\text{Pd}(\text{H})^+ + \text{CH}_4 \rightarrow [\text{Pd}(\text{CH}_3)]^+ + \text{H}_2$.

Bindung	PdH^+/CH_4	$[\text{Pd}(\text{H})(\text{CH}_4)]^+ (\mathbf{1})$	TS 1/2	$[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{H}_2)]^+ (\mathbf{2})$	TS 1/3	$[\text{Pd}(\text{H})(\text{H})(\text{CH}_3)]^+ (\mathbf{3})$	TS 3/2	$[\text{Pd}(\text{CH}_3)]^+/\text{H}_2$
Pd-H1	1.477	1.480	1.592	1.731	1.499	1.505	1.527	
Pd-H2		1.946	1.653	1.732	1.531	1.505	1.527	
Pd-H3		2.167						
Pd-C		2.342	2.143	2.015	2.106	2.040	2.035	1.999
C-H1					2.497	2.427	2.474	
C-H2	1.090	1.134	1.550	2.685	1.170	2.427	2.474	
C-H3		1.108						
H1-H2		2.305	1.017	0.838	1.840	1.794	1.391	0.744

geometrischen Details der beteiligten Strukturen (Tabelle 1) beschreiben den sukzessiven Bruch der C-H- und Pd-H-Bindungen und die Entstehung einer H-H-Bindung; besonderes Augenmerk gilt den geometrischen Eigenschaften der Übergangsstruktur TS **1/2**, in der das wandernde Wasserstoffatom H2 gleichzeitig mit drei Zentren wechselwirkt, d.h. mit den Kohlenstoff- und Palladiumatomen sowie mit dem Wasserstoffatom H1. Wie für einen typischen σ-Metatheseprozess zu erwarten, liegen die beteiligten Atome H1, H2, Pd und C in einer Ebene; die Rotation der orthogonalen Pd-H1- und C-H2-Bindungen im Begegnungskomplex $[\text{Pd}(\text{H})(\text{CH}_4)]^+ (\mathbf{1})$ auf ihrem Weg zur ebenen Anordnung in der Übergangsstruktur wird durch IRC-Rechnungen^[14] (Methode der intrinsischen Reaktionskoordinate; Rotationsbarriere $< 6 \text{ kJ mol}^{-1}$) bestätigt. Die Bindung zwischen H1 und H2 ist mit einer Länge von 1.017 Å in TS **1/2** schon relativ stark ausgeprägt und entspricht im Intermediat $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{H}_2)]^+ (\mathbf{2})$ (0.838 Å) schon fast der Bindungslänge in freiem H_2 .

Da die σ-Metathesereaktion **1**↔**TS1/2**↔**2** für späte Übergangsmetalle wie Palladium eher untypisch ist,^[15] haben wir nach weiteren Reaktionswegen gesucht. Unabhängig von der direkten Gleichgewichtsreaktion **1**↔**2** existiert ein zweiter Reaktionskanal für eine oxidative Addition (**1**↔**3**↔**2**), dessen Übergangsstruktur TS **1/3**, auf dem gegebenen Theorieniveau, energetisch mit TS **1/2** vergleichbar ist. Die Zuordnung der Oxidationsstufe im zugehörigen Pd^{IV} -Intermediat **3** wird durch den relativ langen Abstand von 1.794 Å zwischen den beiden Wasserstoffatomen H1 und H2 und den geringen Längen sowohl der beiden Pd-H-Bindungen (jeweils 1.505 Å) als auch der Pd-C-Bindung (2.040 Å) gestützt. Die anschließende reduktive Eliminierung erfolgt auf einer recht flachen Potentialfläche über die praktisch isoenergetische Übergangsstruktur TS **3/2**. Dieser für Pd^{IV} typische Prozess^[16] ist für den Komplex $[\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{H}_2)]^+ (\mathbf{2})$ gegenüber seiner Rückreaktion zu **1** stark begünstigt und stellt daher keinen – wie von einem Gutachter vermutet – alternativen Weg für die beobachteten Scrambling-Prozesse dar; stattdessen eröffnet er lediglich einen zusätzlichen Reaktionskanal für die Isomerisierung **1**↔**2**.

Trotz vieler gemeinsamer Eigenschaften in der thermischen Reaktion von MH^+ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$)^[4, 10] mit Methan gibt es doch grundlegende Unterschiede im Hinblick auf die Potentialflächen dieser Elementarprozesse und somit vermutlich auch in den Reaktionsmechanismen: Wie schon von Zhang und Bowers beschrieben,^[4c] findet in dem Nickel-vermittelten H/CH_3 -Ligandenaustausch sowohl am Eintritts- als

auch am Austrittskanal dieser Reaktion eine Kreuzung zwischen High-Spin- und Low-Spin-Potentialfläche statt, und somit ist die Reaktion (2) ($\text{M} = \text{Ni}$) ein Lehrbuchbeispiel einer „Zweizustandsreaktivität“ (TSR);^[1b,j,17] der doppelte Spinwechsel ermöglicht hier die thermische Aktivierung von Methan, bei der die für den High-Spin-Zustand energetisch ungünstige Übergangsstruktur einer σ-Metathesereaktion umgangen werden kann. Dieses TSR-Szenario wird durch die relativ kleine Aufspaltung ($< 100 \text{ kJ mol}^{-1}$) zwischen dem $^3\Delta$ -Grundzustand und dem angeregten $^1\Sigma^+$ -Zustand von NiH^+ begünstigt. Im Unterschied dazu muss für die Beschreibung des PdH^+/CH_4 -Systems das Prinzip einer Mehrzustandsreaktivität nicht herangezogen werden; stattdessen verläuft die Reaktion hier glatt auf der Potentialfläche des Singulettzustands. Die angeregten Zustände von PdH^+ ($^3\Delta$ und $^3\Pi$) liegen energetisch zu hoch gegenüber dem $^1\Sigma^+$ -Grundzustand ($> 320 \text{ kJ mol}^{-1}$), um an einem Zweizustandsprozess beteiligt zu sein. Für das PtH^+/CH_4 -System trifft man auf eine noch anders geartete Situation. Dadurch, dass die $^1\Sigma^+$ - und $^3\Delta$ -Zustände von PtH^+ praktisch isoenergetisch sind^[11, 18] und die Spin-Bahn-Wechselwirkung bei schweren Metallen sehr groß ist,^[1h, 17c, 19] ist der Verlauf des Platin-vermittelten H/CH_3 -Ligandenaustauschs sowohl mit als auch ohne eine Kreuzung der beiden Potentialflächen denkbar. Was die mechanistischen Details der thermischen Aktivierung von Methan durch die an sich verwandten kationischen Metallhydride MH^+ der 10. Gruppe angeht, trifft also offensichtlich die in einem anderen Zusammenhang von Hoffmann benutzte Redewendung zu: „The Same and Not the Same“.^[20, 28]

Experimentelles

Die Experimente wurden an einem mit einer Elektrospray-Ionisierungsquelle ausgestatteten VG-BIO-Q-Massenspektrometer mit QHQ-Konfiguration (Q: Quadrupol, H: Hexapol) durchgeführt, das im Detail bereits beschrieben wurde.^[21] Die kationischen Hydride PdH^+ und PdD^+ wurden aus einer millimolaren Lösung von PdCl_2 in CH_3OH bzw. CD_3OD erzeugt, und sie sind leicht anhand des für Palladium typischen Isotopenmusters erkennbar. Für die Experimente mit PdH^+ wurde das am häufigsten vorkommende ^{106}Pd -Isotop herangezogen, um isobare Überlagerungen auszuschließen. Für die Experimente mit PdD^+ wurde hingegen der Komplex mit dem weniger häufigen ^{105}Pd -Isotop massenselektiert. Die Massenselektion erfolgte mittels Q1, die thermalisierten Kationen wurden im Hexapol mit Methan bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, und die kationischen Produkte wurden durch Q2 detektiert. Der Druck in der Reaktionszelle lag in der Größenordnung von 10^{-4} mbar , was ungefähr Einzelstoßbedingungen entspricht. Die Stoßenergie im Hexapol

(E_{lab}) wurde für die Ion-Molekül-Reaktionen nominell auf 0 eV gesetzt.^[10,22]

Bei den Berechnungen erfolgte die Optimierung der geometrischen Strukturen mit der im Gaussian03-Paket^[23] implementierten Hybrid-Dichtefunktionalmethode auf B3LYP-Niveau^[24] und einem Basissatz von Triple- ζ -Qualität. Für H und C wurde der Triple- ζ -Basissatz mit den Polarisationsfunktion (TZVP) von Ahlrichs und Mitarbeitern eingesetzt;^[25] für Palladium wurde das skalare-relativistische Stuttgart-Dresden-Pseudopotential ECP28MWB in Verbindung mit einem (8s,7p,6d)/[6s,5p,3d]-Basissatz angewendet, wobei bei ersterem 28 Kernelektronen durch ein Gesamtpotential ersetzt sind, während letzteres die 4s5s4d-Valenzelektronen beschreibt.^[26,27] Die Art der stationären Strukturen als Minima oder Sattelpunkte wurde durch eine Frequenzanalyse bestimmt, und die in Abbildung 2 gezeigten Verknüpfungen der einzelnen Strukturen untereinander sind durch IRC-Rechnungen bestätigt worden.^[14]

Eingegangen am 20. Dezember 2006,
veränderte Fassung am 7. März 2007
Online veröffentlicht am 18. Mai 2007

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Gasphasenreaktionen · Ligandeneffekte · Massenspektrometrie · Palladium

-
- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 315; b) P. B. Armentrout, *Science* **1991**, 251, 175; c) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1121; d) J. C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 213; e) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1973; f) H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2319; g) P. Chen, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2832; h) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4442; i) D. A. Plattner, *Top. Curr. Chem.* **2003**, 225, 153; j) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 237, 75; k) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2336.
- [2] a) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1551; b) G. A. Olah, A. Molnár, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1995**.
- [3] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51; b) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987; c) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154; d) C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3125; e) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879; f) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 550; g) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2180; h) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, 63, 165; i) W. D. Jones, *Science* **2000**, 287, 1942; j) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2437; k) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, 417, 507; l) U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, 54, 259; m) J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 220, 27; n) M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2471; o) B. L. Conley, W. J. Tenn III, K. J. H. Young, S. G. Ganesh, S. K. Meier, V. R. Ziatdinov, O. Mironov, J. Oxygaard, J. Gonzales, W. A. Goddard III, R. A. Periana, *J. Mol. Catal. A* **2006**, 251, 8; p) bezüglich einer grundlegenden theoretischen Studie: A. Paul, C. B. Musgrave, *Organometallics* **2007**, 26, 793.
- [4] a) T. J. Carlin, L. Sallans, C. J. Cassady, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6320; b) L. F. Halle, F. S. Klein, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2543; c) Q. Zhang, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9755; d) M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1641.
- [5] a) D. Schröder, H. Schwarz, S. Shaik in *Structure and Bonding* (Hrgs.: B. Meunier), Springer, Berlin, **2000**, S. 97; b) D. Schröder, H. Schwarz, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, 10, 1.
- [6] a) M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2033; b) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **107**, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1973; c) D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5705; d) I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 6252; e) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 75; f) S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4681.
- [7] a) M. L. Mandich, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4403; b) M. A. Tolbert, M. L. Mandich, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5675; c) J. Schwarz, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1; d) Y.-M. Chen, M. R. Sievers, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 167–168, 195.
- [8] J. Schwarz, D. Schröder, H. Schwarz, C. Heinemann, J. Hrušák, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1110.
- [9] a) Übersichtsartikel zur Rolle von Pd^{II}-Intermediaten in Kupplungen mit C-H-Aktivierung in Lösung: G. Dyker, *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1* (Hrgs.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 241; b) zu Aspekten der homogenen Alkanoxidation durch späte Übergangsmetallkomplexe, einschließlich Pd^{II}, siehe Lit. [3g]; c) zur Pd^{II}-vermittelten Oxidation von Methan bei niedrigen Temperaturen: Z. An, X. Pan, X. Liu, X. Han, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16028.
- [10] D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 1936.
- [11] a) J. B. Schilling, W. A. Goddard III, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5565; b) G. Ohanessian, W. A. Goddard III, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 386, zit. Lit.
- [12] Technische Details hierzu: a) J. Loos, D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, R. Thissen, O. Dutuit, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 214, 105; b) C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2003**, 22, 693; c) M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 1405; d) B. Butschke, M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Z. Naturforsch. B* **2007**, 62, 309.
- [13] Wir weisen darauf hin, dass eine quantitative Beschreibung der kompetitiven Prozesse – direkter H/CH₃-Ligandenaustrausch (70 %) und Scrambling-Prozesse (30 %), die der Wasserstoffeliminierung vorausgehen – mit Bezug auf das in Abbildung 2 gezeigte Energieprofil nicht sinnvoll wäre. Hierzu müsste eine genaue Kenntnis der Trajektorie der Ion-Molekül-Reaktion basierend auf einer auf höherem Niveau berechneten Potentiialfläche vorhanden sein; dies ginge über den Rahmen dieser Zuschrift hinaus.
- [14] a) K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4161; b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363; c) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523.
- [15] a) „Transition State Modeling for Catalysis“: S. Niu, D. L. Strout, S. Zarić, C. A. Bayse, M. B. Hall, *ACS Symp. Ser.* **1998**, 721, 138; b) S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 353; c) S. Sakaki, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, 12, 31; d) R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2630; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2667.
- [16] A. J. Canty, P. R. Traill, R. Colton, I. M. Thomas, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 210, 91.
- [17] a) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 139; b) R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 1; c) J. M. Mercero, J. M. Matxain, X. Lopez, D. M. York, A. Largo, L. A. Erikson, J. M. Ugalde, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 240, 37; d) I. Rivalta, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 174.
- [18] X.-G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5563.

- [19] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [20] R. Hoffmann, *The Same and Not the Same*, Columbia University Press, New York, **1995**.
- [21] D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 729.
- [22] a) D. Schröder, T. Weiske, M. Brönstrup, C. Daniel, J. Spandl, H. Hartl, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 743; b) S. Feyel, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2647.
- [23] Gaussian03 (Revision C.02), M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2004**.
- [24] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [25] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [26] Basissatz und ECPs entsprechen Revision: Fri Jun 27, 1997 der Stuttgart/Dresden-Gruppe.
- [27] Die theoretische Beschreibung des PdH^+/CH_4 -Systems in dieser Arbeit ist rein qualitativ; ein Beispiel einer Ab-initio-Beschreibung der Gasphasenchemie verschiedener kationischer Palladiumkomplexe ist in Lit. [8] gegeben.
- [28] *Anmerkung bei der Korrektur* (9. Mai 2007): Ein weiteres Beispiel von unterschiedlichen Mechanismen bei C-H-Bindungsaktivierungen durch strukturell verwandte metallorganische Systeme: W. H. Lam, G. Jia, Z. Lin, C. P. Lau, O. Eisenstein, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2775.