

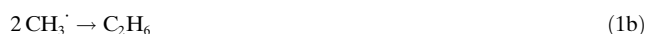
# Methanaktivierung durch $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x^+$ ( $x = 3, 4, 5$ ): die Rolle von Sauerstoff-zentrierten Radikalen bei thermischer Abstraktion eines Wasserstoffatoms von Methan\*\*

Sandra Feyel, Jens Döbler, Robert Höckendorf, Martin K. Beyer, Joachim Sauer\* und Helmut Schwarz\*

Professor Charles DePuy zum 80. Geburtstag gewidmet

Eine der herausragenden Aufgabenstellungen in der Chemie betrifft die selektive Aktivierung von C-H-Bindungen, um diese für die Synthese von höherwertigen Produkten nutzbar zu machen. Insbesondere die Aktivierung von Methan ist durch eine Reihe von Faktoren schwierig:  $\text{CH}_4$  ist thermodynamisch das stabilste Alkan ( $\Delta_f G^\circ = -50.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),<sup>[1]</sup> und die C-H-Bindung ist die stärkste von allen  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenwasserstoffbindungen ( $439 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[2]</sup> Des Weiteren sind die negative Elektronenaffinität, eine hohe Ionisierungsenergie, der große HOMO-LUMO-Unterschied, ein extrem hoher  $\text{p}K_s$ -Wert und die relativ moderate Protonenaffinität ungünstige Faktoren für die Aktivierung von Methan.<sup>[3,4]</sup>

Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von  $\text{CH}_4$  – zur Bildung von  $\text{CH}_3$  – wird als entscheidender Schritt in der oxidativen Dehydrierung und Dimerisierung von Methan betrachtet [Gl. (1)]. Für den ersten Schritt, die homolytische Spaltung der C-H-Bindung,<sup>[5]</sup> sind normalerweise höhere Temperaturen erforderlich, und zahlreiche Metalloxide MO werden in der heterogenen Katalyse erfolgreich verwendet.



[\*] Dr. J. Döbler, Prof. Dr. J. Sauer  
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin  
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-2093-7136  
E-Mail: js@chemie.hu-berlin.de

Dipl.-Chem. S. Feyel, Dipl.-Chem. R. Höckendorf,<sup>[†]</sup>  
Prof. Dr. M. K. Beyer,<sup>[†]</sup> 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

[†] Neue Adresse: Institut für Physikalische Chemie,  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“) unterstützt. Für hilfreiche Diskussionen und Kommentare sei Dr. Detlef Schröder herzlich gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Auch einige kationische Metalloxide sind in der Lage, in der Gasphase Methan nach Gleichung (1a) zu aktivieren. Beispiele sind:  $\text{FeO}^+$ ,<sup>[6]</sup>  $\text{MoO}_3^+$ ,<sup>[7]</sup>  $\text{ReO}_3(\text{OH})^+$ ,<sup>[8]</sup>  $\text{OsO}_4^+$ ,<sup>[9]</sup> und  $\text{V}_4\text{O}_{10}^+$ .<sup>[10]</sup> Interessanterweise zeigen nicht nur Übergangsmetalloxidionen diese Reaktivität, sondern auch das Hauptgruppenmetalloxidion  $\text{MgO}^+$ .<sup>[11]</sup> Bis jetzt war  $\text{V}_4\text{O}_{10}^+$  das einzige bekannte mehrkernige Clusterion, das bereits bei Raumtemperatur eine Methanaktivierung ermöglicht.<sup>[10]</sup> Wir zeigen hier, dass auch mehrkernige Oxidkationen aus der Reihe der Hauptgruppenmetalle imstande sind, ein Wasserstoffatom von Methan zu abstrahieren. Weiterhin werden einige prinzipielle Aspekte zur Rolle des Radikalzentrums und der Thermochemie bei C-H-Abstraktionen diskutiert.

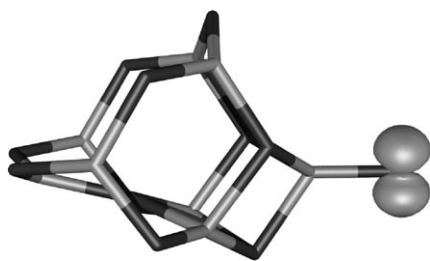
Berechnungen belegen, dass die oben genannten Radikalkationen  $[\text{O}-\text{M}]^+$  eine extrem hohe Spindichte an einem Sauerstoffatom haben; dies ist eine Folge der Entfernung eines Valenzelektrons aus der  $\text{M}=\text{O}$ -Doppelbindung der neutralen Spezies.<sup>[12–14]</sup> Vermutlich sind der Dublettcharakter der Ionen und die hohe Spindichte am Sauerstoff die entscheidenden Faktoren, die die Radikalkationen für die thermische Abstraktion eines Wasserstoffs reaktiv machen – vorausgesetzt, dass die neugebildete H-O-Bindung stärker ist als die homolytisch gebrochene C-H-Bindung (Tabelle 1).<sup>[15]</sup> In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden,<sup>[16]</sup> dass das offenschalige Clusterion  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$  die zuvor beschriebenen strukturellen und energetischen Eigenschaften wie auch eine hohe Spindichte am terminalen Sauerstoffatom aufweist (Abbildung 1).

Auf Basis dieser Vorhersagen wurde das  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+/\text{CH}_4$ -System untersucht. Die Experimente wurden mit einem FT-ICR-Massenspektrometer ausgeführt, das mit einer Laser-

**Tabelle 1:** Reaktionsenthalpien ( $-\Delta_r H_0$ ) für die Reaktion  $\frac{1}{2}\text{H}_2 + [\text{O}-\text{M}]^+ \rightarrow [\text{HO}-\text{M}]^+$ .<sup>[a]</sup>

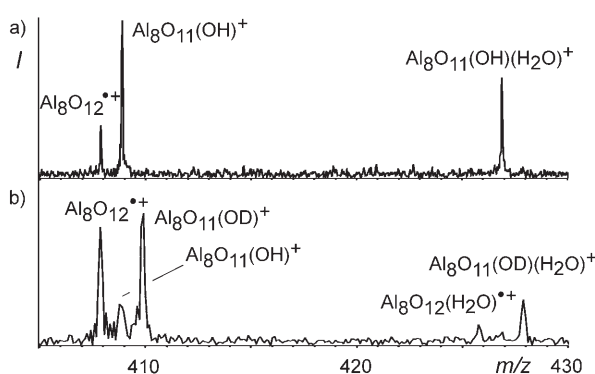
reaktives Kation $[\text{O}-\text{M}]^+$	$\Delta_r H_0$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
$\text{MgO}^+$	292 <sup>[b]</sup>
$\text{FeO}^+$	244 <sup>[b]</sup> (210–220) <sup>[c]</sup>
$\text{MoO}_3^+$	290 <sup>[b]</sup>
$\text{ReO}_3(\text{OH})^+$	290 <sup>[b]</sup>
$\text{OsO}_4^+$	284 <sup>[b]</sup>
$\text{V}_4\text{O}_{10}^+$	294 <sup>[b]</sup>
$\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$	298 <sup>[b]</sup>

[a] Für die Referenzreaktion  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2$  beträgt  $\Delta_r H_0$  207 kJ mol<sup>-1</sup> (B3LYP/TZVP).<sup>[17]</sup> [b] Berechnungen wurden mit B3LYP/TZVP durchgeführt. [c] CASPT2.



**Abbildung 1.** Struktur von  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$ ; dunkle Eckpunkte O, helle Eckpunkte Al.

verdampfungsquelle ausgestattet ist, in der sich mehrkernige Aluminiumoxidionen der Zusammensetzung  $\text{Al}_n\text{O}_m^+$  ( $n = 6-10$ ,  $m = 8-15$ ) erzeugen lassen. Diese werden massenselektiert und mit Methan zur Reaktion gebracht.  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$  ergibt eine spontane Abstraktion eines H-Atoms aus Methan (Abbildung 2a) mit einer absoluten Geschwindigkeitskonstante



**Abbildung 2.** Reaktionen von massenselektiertem  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$  mit a)  $\text{CH}_4$  bei einer Reaktionszeit von 35 s und b)  $\text{CD}_4$  bei einer Reaktionszeit von 40 s und konstantem Druck von  $9 \times 10^{-8}$  mbar.<sup>[18]</sup>

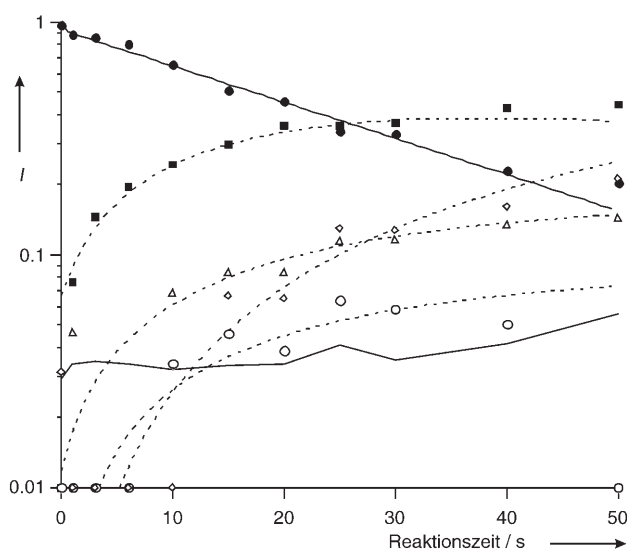
von  $k_{\text{abs}} = 3.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Tabelle 2). Die Reaktion mit  $\text{CD}_4$  (Abbildung 2b und Abbildung 3) bestätigt die Methanaktivierung durch  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$ , und es entsteht  $\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OD})^+$ . Abbildung 2b und 3 belegen jedoch, dass das Spektrum der Ion-Molekül-Reaktion (IMR) von  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$  mit  $\text{CD}_4$  auch ein Produkt bei  $\Delta m = +1$  liefert. Da dieses nicht durch IMR mit  $\text{CD}_4$  entstanden sein kann, vermuten wir, dass das Aluminiumoxidkation ein Wasserstoffatom von Restgasen organischer Substrate in der Zelle abstrahiert. Quellen zur Bildung des Aluminiumhydroxids  $\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OH})^+$  sind beispielsweise Öldämpfe oder andere zuvor verwendete Reaktanten (Abbildung 2).<sup>[18]</sup>

Ferner beobachten wir, dass innerhalb einer Vielzahl von untersuchten Clusterionen  $\text{Al}_n\text{O}_m^+$  auch die oligomeren

**Tabelle 2:** Obergrenze für KIE und absolute Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x^+ + \text{CD}_4 \rightarrow (\text{Al}_2\text{O}_3)_{x-1}(\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OD}))^+ + \text{CD}_3^+$  (mit  $x = 3, 4$ ).

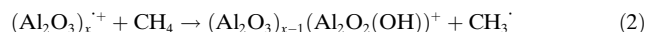
$x$	KIE	$k_{\text{abs}} [10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}]^{[a]}$
3	< 2.5	1.8
4	< $2.4 \pm 0.5$	3.8

[a] Der Fehler wurde auf  $\pm 30\%$  geschätzt.



**Abbildung 3.** Zeitlicher Verlauf der Reaktion von massenselektiertem  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$  mit  $\text{CD}_4$ ;  $p(\text{CD}_4) = 9 \times 10^{-8}$  mbar. ●:  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$ ; △:  $\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OH})^+$ ; ■:  $\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OD})^+$ ; ○:  $\text{Al}_8\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})^+$ ; ◇:  $\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OD})(\text{H}_2\text{O})^+$ ; die graue Linie stellt das Rauschniveau dar.

Spezies von  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x^+$  mit  $x = 3, 4$  und 5 (nämlich  $\text{Al}_6\text{O}_9^+$ ,  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$  und  $\text{Al}_{10}\text{O}_{15}^+$ ) Methan spontan aktivieren [Gl. (2);  $x = 3, 4, 5$ ].



IMR von  $\text{Al}_6\text{O}_9^+$  mit  $\text{CD}_4$  führt ebenfalls zu Signalen bei  $\Delta m = +1$  und  $\Delta m = +2$ , die den Produkt-Ionen  $\text{Al}_6\text{O}_8(\text{OH})^+$  und  $\text{Al}_6\text{O}_8(\text{OD})^+$  ( $k_{\text{abs}} = 1.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) zugeordnet werden (Tabelle 2). Bedauerlicherweise verhindert die Reaktion mit Hintergrundgasen eine exakte Bestimmung des kinetischen Isotopeneffekts (KIE); eine Obergrenze kann jedoch angegeben werden (Tabelle 2).

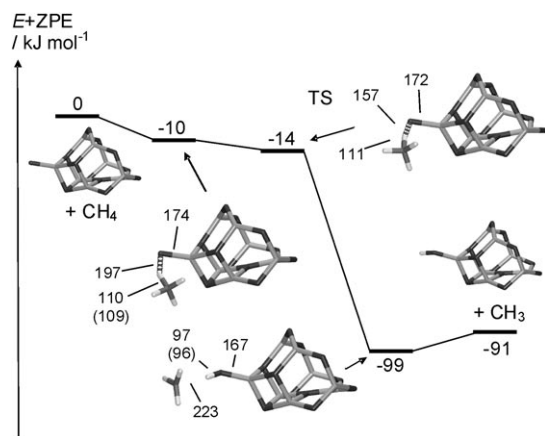
Aus Gleichung (2) folgt, dass die Bindungsenergie der neu gebildeten O-H-Bindung in allen drei ionischen Clustern, nämlich  $(\text{Al}_6\text{O}_8)(\text{OH})^+$ ,  $(\text{Al}_8\text{O}_{11})(\text{OH})^+$  und  $(\text{Al}_{10}\text{O}_{14})(\text{OH})^+$ , die der C-H-Bindung in Methan ( $439 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[2]</sup> übertrifft.

Die Bildung einfacher Additionskomplexe, wie  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{CH}_4)^+$  und  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{CD}_4)^+$ , wurde nicht nachgewiesen, aber es wurden Additionskomplexe mit Hintergrundwasser bei der Reaktion mit  $\text{CH}_4$  und  $\text{CD}_4$  als Primär- wie auch als Sekundärprodukte, z. B.  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{H}_2\text{O})^+$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{x-1}(\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O}))^+$  und  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{x-1}(\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OD})(\text{H}_2\text{O}))^+$ , detektiert (Abbildung 2).

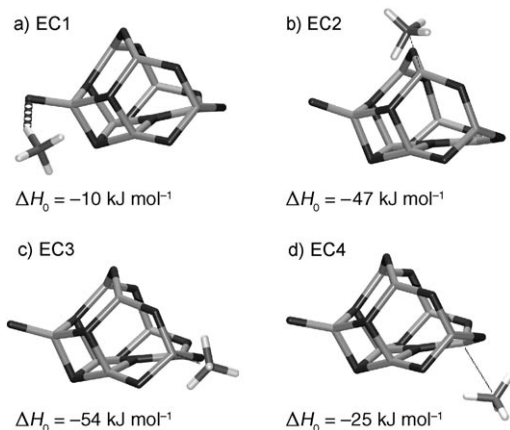
Aluminiumoxid-Cluster mit einer ungeraden Zahl an Aluminiumatomen, wie  $\text{Al}_7\text{O}_9^+$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_{10}^+$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_{11}^+$ ,  $\text{Al}_9\text{O}_{13}^+$  und  $\text{Al}_9\text{O}_{14}^+$ , zeigen keine Bindungsaktivierung von Methan. Da diesen Oxiden das offensichtlich signifikante Sauerstoffzentrierte Radikal fehlt, untermauert die Nicht-Reaktivität dieser Clusterionen die Richtigkeit des von uns entwickelten Ansatzes der H-Abstraktion von Methan, die durch radikalische Metalloxide initiiert wird.<sup>[15]</sup>

Weitere Einblicke in die mechanistischen Details der C-H-Aktivierung wurden durch DFT-Rechnungen erzielt. Bei näherem Vergleich der Potentialoberfläche (PES) des  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+/\text{CH}_4$ -Systems mit dem des  $\text{V}_4\text{O}_{10}^+/\text{CH}_4$ -Paares fallen

substanzielle Unterschiede auf: Für das Vanadiumoxiddkation<sup>[10]</sup> verläuft die Reaktion über eine barrierefreie direkte Abstraktion eines Wasserstoffatoms, bei der kein Begegnungskomplex des Typs  $V_4O_{10}^{+}/CH_4$  auf der Potentialoberfläche gefunden wurde. Im Unterschied hierzu weist  $Al_8O_{12}^{+}/CH_4$  ein Minimum auf der Potentialoberfläche auf, das einem Begegnungskomplex zugeordnet werden kann (Abbildungen 4 und 5 a) und bei dem ein Wasserstoffatom mit dem radikaloiden Sauerstoffzentrum wechselwirkt ( $\Delta_r H_0 = -10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die H-O-Bindungslänge entspricht 197 pm, während die C-H-Bindung leicht verlängert und die Al-O-Bindung ein wenig verkürzt ist (Abbildung 4). Nach Frequenzberechnungen entspricht der Begegnungskomplex einem Minimum auf der Potentialoberfläche. Die Reaktion verläuft dann weiter über einen Übergangszustand (TS), bei dem das wechselwirkende Wasserstoffatom auf das radika-



**Abbildung 4.** Energiediagramm der Reaktion von  $Al_8O_{12}^{+}$  mit Methan. Die um die Nullpunktschwingungsenergie (ZPE) korrigierten Werte sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$ , relativ zum Eintrittskanal, angegeben. Die Strukturen des a) Begegnungskomplexes, b) der Übergangsstruktur und c) des Primärproduktes sowie die C-H-, H-O- und O-Al-Bindungslängen (in pm) sind ebenfalls angegeben (relevante Bindungslängen der freien Fragmente sind in Klammern angegeben.)



**Abbildung 5.** Vier verschiedene Begegnungskomplexe (EC): a) reaktiver EC1, der in der Reaktion  $Al_8O_{12}^{+} + CH_4 \rightarrow Al_8O_{11}(OH)^{+} + CH_3^{\bullet}$  mit Methan gebildet wird; b) EC2, c) EC3 und d) EC4 werden durch Koordination von Methan an die Lewis-sauren, dreifach-koordinierten Al-Atome im Clusterion gebildet.

loide Sauerstoffatom übertragen wird.<sup>[19]</sup> Ohne Korrektur der Nullpunktschwingungsenergie liegt der TS minimal höher (um ca.  $0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) als der Begegnungskomplex. Bei ihrer Berücksichtigung verschwindet die Barriere, die Energie des TS liegt  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  unterhalb der des Begegnungskomplexes.

Die Beantwortung der Fragen, ob ein lokales Minimum existiert und um wieviel niedriger der Übergangszustand als der Eintrittskanal liegt, hängt hauptsächlich von der Genauigkeit der verwendeten quantenchemischen Rechenmethode B3LYP/TZVP ab. Coupled-Cluster-Rechnungen mit dreifacher Substitution und Extrapolation auf den kompletten Basissatz, CCSD(T), zeigen für die Standardreaktion von  $MgO^{+}$  mit Methan folgendes (siehe Hintergrundinformationen): Verglichen mit den hier gewählten B3LYP/TZVP-Rechnungen ist der Begegnungskomplex um 13 bis  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler, während die Übergangsstruktur nur um  $2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  instabiler ist. Dies bedeutet, dass B3LYP/TZVP die Stabilität des Begegnungskomplexes (wohl wegen unzureichender Beschreibung der Dispersionswechselwirkung) sowie die intrinsische Energiebarriere (TS-EC, um  $23 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) unterschätzt. Der letztgenannte Wert stimmt mit den B3LYP-Daten überein, für die bei Energiebarrieren von insgesamt 38 H-Abstraktionsreaktionen eine untere Fehlergrenze von  $-17 \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben wurde.<sup>[20]</sup>

Der Prozess der H-Abstraktion wird durch eine Verlängerung der C-H-Bindung und durch einen gleichzeitig sinkenden O-H-Abstand verdeutlicht (Abbildung 4). Das Produkt aus der Primärreaktion enthält eine Hydroxidgruppe, an die das Methylradikal lose gebunden ist (Abbildung 4); allerdings ist die Wechselwirkung sehr gering, was durch eine lange Bindung und eine Wechselwirkungsenergie von nur  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  veranschaulicht wird (Abbildung 4). Die Bildung des Primärproduktes ist mit einem bemerkenswert großen Energiegewinn von  $-99 \text{ kJ mol}^{-1}$  verbunden; die freiwerdende Gesamtenergie bei Bildung der getrennten Produkte ( $Al_8O_{11}(OH)^{+} + CH_3^{\bullet}$ ) beträgt  $-91 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Da  $Al_8O_{12}^{+}$  drei Symmetrie-inäquivalente, dreifach-koordinierte Aluminiumatome aufweist (insgesamt existieren fünf solcher Al-Atome: zwei Symmetrie-äquivalente Paare), die ihrerseits vermutlich starke Lewis-Säuren sind, folgern wir, dass noch andere Begegnungskomplexe existieren.<sup>[16]</sup> Diese Vermutung wird durch Berechnungen bestätigt: Es wurden insgesamt vier isomere Begegnungskomplexe auf der Potentialoberfläche gefunden (Abbildung 5). EC1 entspricht dem oben besprochenen „reaktiven“ Komplex (Abbildung 4); thermodynamisch betrachtet ist diese Struktur am wenigsten stabil. Die anderen Komplexe haben eine stärkere Wechselwirkungsenergie, die von  $-25$  bis  $-54 \text{ kJ mol}^{-1}$  reicht. Diese Werte erscheinen zu hoch, um ausschließlich auf eine elektrostatische Wechselwirkung zurückgeführt werden zu können. Berücksichtigt man jedoch die formal dreifache Ladung der wechselwirkenden Aluminiumatome, dann nähert sich die Wechselwirkungsenergie dem realistischen Wert eines Ionen-induzierten Dipolkomplexes. In EC4 ist das Aluminiumatom planar dreifach koordiniert, und für eine Wechselwirkung mit Methan ist eine Verzerrung erforderlich. In EC2 und EC3 ist das reagierende Aluminiumatom verzerrt dreifach-koordiniert, und es entspricht nahezu einem Tetraeder mit einer fehlenden Spitze. Das Kohlenstoffatom in

Methan wird an dieser leeren Spitze gebunden und wirkt wie eine Lewis-Base. Die Al-C-Abstände liegen zwischen 235 und 254 pm, was jedoch eher auf eine schwache Wechselwirkung hindeutet. Letztlich sind wegen der Komplexierung auch die H-C-H Winkel des organischen Moleküls verzerrt.

Da der reaktive Begegnungskomplex im Unterschied zu den drei anderen Komplexen energetisch nicht begünstigt wird, könnte der Schluss gezogen werden, dass bei der molekularen Addition als Hauptprodukt  $\text{Al}_8\text{O}_{12}(\text{CH}_4)^{+}$  entsteht; dies wird aber experimentell nicht beobachtet. Zur Erklärung dieses Befundes müssen die Reaktionsbedingungen berücksichtigt werden: Da die Reaktion unter strikt bimolekularen Bedingungen verläuft ( $T = 298 \text{ K}$ ;  $p(\text{CH}_4) = 9 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ ), kann der Begegnungskomplex nur durch Infrarotemission stabilisiert werden.<sup>[21]</sup> Dieser Prozess der Stabilisierung ist jedoch nur in größeren Systemen oder bei signifikant höherer Wechselwirkungsenergie von Bedeutung. Folglich werden zunächst alle Begegnungskomplexe EC2–EC4 gebildet, sind jedoch nur kurzlebig und dissoziieren wieder in die Reaktanten. Nur dann, wenn  $\text{CH}_4$  die Clusteroberfläche in der Nähe des Sauerstoff-zentrierten Radikals trifft, kann die barrierefreie H-Abstraktion erfolgen und der Produktkomplex unter Abgabe des Methylradikals dissoziieren. Die Bildung kurzlebiger Begegnungskomplexe ist eine notwendige Konsequenz der nicht-unbedeutenden Clustergröße, und sie ist die Ursache für die ziemlich geringe Geschwindigkeitskonstante der H-Abstraktion [Gl. (2)].<sup>[22]</sup>

Die vorliegende Arbeit beschreibt das erste Beispiel einer thermischen Aktivierung von Methan durch ein mehrkerniges Metalloxid aus der Reihe der Hauptgruppenmetalle. Diese Beobachtung ist deshalb wichtig,<sup>[11]</sup> weil solche Systeme im Unterschied zu den reaktiveren einkernigen Übergangsmetalloxiden als idealere Modellsysteme für das Verständnis realer Katalysatoren angesehen werden können.<sup>[10,23,24]</sup>

## Experimentelles

Die Experimente wurden mit einem bereits beschriebenen Bruker/Spectrospin-CMS47X-FT-ICR-Massenspektrometer durchgeführt, das mit einer externen Laserverdampfungsquelle und einer APEX-III-Datenstation ausgestattet ist.<sup>[25,26]</sup> Aluminiumoxid-Cluster werden durch Laserverdampfung eines Aluminiumblocks erzeugt, und die Kühlung des heißen Aluminiumplasmas erfolgt in einem expandierenden Heliumgas; letzteres enthält 2% Sauerstoff. Die Ionen werden mithilfe elektrostatischer Potentiale in die Reaktionszelle des Massenspektrometers transferiert, die sich in einem supraleitenden Magneten (4.5 T) befindet. Je nach Sauerstoffgehalt und Ventilöffnungszeiten werden Aluminiumoxid-Cluster der allgemeinen Summenformel  $\text{Al}_n\text{O}_m^+$  mit  $n = 3\text{--}5$  und  $m = 5\text{--}15$  erhalten. Anschließend wurden  $\text{Al}_n\text{O}_m^+$ -Cluster massenselektiert, und die Reaktivitätsstudien wurden bei einem Methandruck von  $9 \times 10^{-8} \text{ mbar}$  durchgeführt.

Die Berechnungen wurden mit der Hybrid-Dichtefunktionalmethode B3LYP<sup>[27]</sup> unter Verwendung von Triple- $\zeta$ -Basissätzen mit Polarisationsfunktionen (TZVP)<sup>[28]</sup> und Turbomole 5.7<sup>[29]</sup> ausgeführt. Korrekturen der Nullpunktenergie wurden mithilfe der harmonischen Annäherung, basierend auf der analytischen Ableitung der Energie hinsichtlich der Kernkoordinaten, berechnet.<sup>[30,31]</sup>

Eingegangen am 16. Oktober 2007,  
veränderte Fassung am 21. November 2007  
Online veröffentlicht am 28. Januar 2008

**Stichwörter:** Aluminiumoxid · C-H-Aktivierung · DFT-Rechnungen · Massenspektrometrie · Methan

- [1] D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1969**, S. 865.
- [2] J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem. B* **1994**, *98*, 2744.
- [3] a) D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 3; b) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154; c) G. A. Olah, A. Molnár, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1995**.
- [4] A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1551.
- [5] a) S. T. Ceyer, *Science* **1990**, *249*, 133; b) Z. Zhang, X. E. Verykios, M. Baerns, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 507; c) X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 185; d) A. J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, *J. Catal.* **1999**, *188*, 58.
- [6] a) D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215; b) D. Schröder, H. Schwarz, S. Shaik, *Structure and Bonding* (Hrsg.: B. Meunier), Springer, Berlin, **2000**, S. 97.
- [7] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252.
- [8] M. K. Beyer, C. B. Berg, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1840.
- [9] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75.
- [10] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681.
- [11] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705.
- [12] Davon ausgenommen ist  $\text{FeO}^+$ : Hier entspricht die Bindungssituation einem gefüllten  $\sigma$ -Orbital, zwei gefüllten  $\pi$ -Orbitalen und zwei einfach besetzten  $\pi^*$ -Orbitalen, was zu einem High-Spin-Komplex führt. Für weitere Informationen siehe: M. Shaik, D. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193.
- [13] J. Sauer, *Computational Modeling of Principles and Mechanisms of Transition Metal-Based Catalytic Processes* (Hrsg.: K. Morokuma, J. Musaev), Wiley-VCH, Weinheim, im Druck.
- [14] Die Spindichten für  $\text{MgO}^+$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{10}^+$  und  $\text{Al}_8\text{O}_{12}^+$  sind fast ausschließlich an einem der terminalen Sauerstoffatome lokalisiert; bei  $\text{MoO}_3^+$  ergeben Berechnungen des Spins eine leichte Delokalisierung, während diese für  $\text{OsO}_4^+$  und  $\text{ReO}_3(\text{OH})^+$  eine Delokalisierung des Spins zwischen zwei Sauerstoffatomen belegen.  $\text{FeO}^+$  entspricht einem hochvalenten, diradikaloiden Kation, das ebenfalls eine High-Spin-Dichte am Sauerstoffatom aufweist; Lit. [6] und [12].
- [15] Diese Behauptung wird durch die theoretische Behandlung des geschlossenschaligen Systems  $\text{CaO}/\text{CH}_4$  bestätigt. Während die Abstraktion eines H-Atoms leicht exotherm ist, ist die Aktivierungsbarriere dieses Prozesses sehr hoch: H.-Q. Yang, C. W. Hu, S. Qin, *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 343.
- [16] M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, G. Santambrogio, M. Brümmer, L. Wöste, E. Janssens, G. Meijer, K. Asmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3372.
- [17] Eine Addition der Atomisierungsenergie von  $1/2 \text{ H}_2$  ist notwendig, um die Energie der C-H-Bindung in Methan zu erhalten.
- [18] In Abbildung 2a kann nicht zwischen der Abstraktion eines Wasserstoffatoms von  $\text{CH}_4$  und von einer Verunreinigung in der Zelle unterschieden werden. Obwohl in Abbildung 2b eindeutig Additionskomplexe mit Wasser zu beobachten sind, kann die Abstraktion eines Wasserstoffatoms von  $\text{H}_2\text{O}$ , unter Bildung von  $\text{Al}_8\text{O}_{11}(\text{OH})^+$ , 1) aus thermochemischen Gründen und 2) wegen experimenteller Argumente verworfen werden. Des Weiteren ist die Geschwindigkeitskonstante der H-Abstraktion so gering, dass jede Verunreinigung, die mit Kollisionsrate reagiert, bei



einem Druck von  $1.0 \times 10^{-10}$  mbar für die Bildung von  $\Delta m = +1$  verantwortlich sein kann.

- [19] Die Struktur entspricht einem Sattelpunkt auf der Potentialoberfläche; die Gradienten sind null, und Frequenzberechnungen ergeben eine imaginäre Frequenz mit einer Schwingungsmoden, die hauptsächlich aus der Bewegung des wechselwirkenden Wasserstoffatoms resultiert.
- [20] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656.
- [21] a) R. C. Dunbar, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, *11*, 309; b) R. C. Dunbar, S. J. Klippenstein, J. Hrušák, D. Stöckigt, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5277.
- [22] Es sei darauf hingewiesen, dass  $\text{CD}_4$  den Cluster vor der Kollision nicht umkreist. Für einen Großteil der neutralen Kollisionspartner ist der Langevinsche Wirkungsquerschnitt („Langevin-capture cross-section“) kleiner als die physikalische Dimension des Clusters. Nur ein sehr kleiner Anteil der Neutralmoleküle wird durch die Ladung eingefangen; die Mehrheit kollidiert mit der Clusteroberfläche. Siehe: G. Kummerlöwe, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *244*, 84.
- [23] A. Fielicke, K. Rademann, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6979.
- [24] V. B. Goncharov, *Kinet. Catal.* **2003**, *44*, 499.
- [25] Laser-Verdampfung: a) V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6978; b) T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511; c) S. Maruyama, L. R. Anderson, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 3686; d) K. R. Asmis, J. Sauer, *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 542.
- [26] ICR und Ion-Molekül-Reaktionen: a) C. Berg, T. Schindler, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4870; b) I. Balteanu, O. P. Balaj, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2910; c) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *93*, 243.
- [27] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [28] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [29] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; b) O. Treubler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; c) K. Eichkorn, F. Weigand, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; d) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183.
- [30] a) P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511; b) P. Deglmann, F. Furche, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535.
- [31] Anmerkung bei der Korrektur (16.01.2008): In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurden für die Gasphasenreaktionen von Sauerstoff mit aluminiumbasierten Clusterionen gerade/ungerade Elektronenalternierungen beschrieben: A. C. Reber, S. N. Khanna, P. J. Roach, W. H. Woodward, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16098.