

# Darstellung, Reaktivität gegenüber Kohlenwasserstoffen und elektronische Struktur von heteronuclearen Vanadium-Phosphor-Sauerstoff-Clusterionen\*\*

Nicolas Dietl, Robert F. Höckendorf, Maria Schlangen, Martin Lerch, Martin K. Beyer und Helmut Schwarz\*

Professor Giulia de Petris gewidmet

Sowohl in biologisch relevanten katalytischen Prozessen, wie den durch die Cytochrom-P450-Enzyme katalysierten,<sup>[1]</sup> als auch in homogenen und heterogenen Katalysatoren, die großtechnisch eingesetzt werden,<sup>[2]</sup> stellen sauerstoffbasierte Systeme Meilensteine der modernen Katalyse dar.<sup>[3]</sup> Zur Erforschung der intrinsischen Eigenschaften dieser sauerstoffhaltigen Verbindungen hat sich die Kombination aus Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen als recht leistungsfähig erwiesen.<sup>[4]</sup>

Ein zentrales Thema in diesem Zusammenhang ist die sauerstoffvermittelte homolytische C-H-Bindungsspaltung bei gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Beispielsweise wird die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus CH<sub>4</sub>, unter Bildung von CH<sub>3</sub><sup>·</sup>, als entscheidender Schritt in der oxidativen Dimerisierung und Dehydrierung von Methan angesehen.<sup>[5]</sup> Während die Natur der reaktiven Spezies von Metalloxidoberflächen noch immer heftig diskutiert wird,<sup>[6]</sup> gibt es zahlreiche Hinweise, dass die erhöhte oxidative Reaktivität metallbasierter Katalysatoren durch sauerstoffzentrierte Radikale ermöglicht wird; sie sind es, die die homolytische Bindungsspaltung gemäß Gleichung (1) ermöglichen.<sup>[7]</sup>



Diese Erkenntnis ist nicht zuletzt Gasphasenstudien geschuldet, bei denen Metalloxide unterschiedlicher Stöchiometrie unter wohldefinierten Bedingungen untersucht

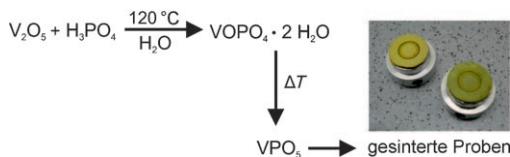
wurden; hierzu gehören [MgO]<sup>+</sup>,<sup>[8]</sup> [FeO]<sup>+</sup>,<sup>[9]</sup> [PbO]<sup>+</sup>,<sup>[10]</sup> [MoO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>,<sup>[11]</sup> [ReO<sub>3</sub>(OH)]<sup>+</sup>,<sup>[12]</sup> [OsO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>,<sup>[13]</sup> [V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup>,<sup>[14]</sup> und [(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>]<sup>+</sup> ( $x = 3-5$ );<sup>[15]</sup> darüber hinaus wurden auch die metallfreien Oxide [SO<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup> untersucht.<sup>[16,17]</sup> [P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup> ist der erste mehrkernige metallfreie Cluster, der unter thermischen Bedingungen Wasserstoff aus Methan abstrahieren kann. Ein Vergleich der Reaktivität von [P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup> mit der des strukturell analogen Übergangsmetallclusters [V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup> ist aufschlussreich, nicht zuletzt, weil [V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup> als adäquates Modell für oberflächenvermittelte C-H-Bindungsaktivierungen vorgeschlagen worden ist.<sup>[18]</sup> Die vergleichenden Studien belegen, dass die beiden isostrukturellen Cluster mit Methan zwar ähnlich reagieren, sich in den Reaktionen mit Ethan und Ethen im Hinblick auf die Produktverteilung jedoch deutlich unterscheiden. Während in den Reaktionen von [P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup> mit beiden C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen die radikalische H-Abstraktion dominiert, reagiert [V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup> ausschließlich unter Sauerstoffatom-Transfer.<sup>[19]</sup> In Anbetracht dieser drastischen Unterschiede schien es angebracht, Cluster mit systematisch variiertem Vanadium/Phosphor-Verhältnis zu studieren. Das enorme Interesse an solchen Systemen hängt auch mit ihrer engen Beziehung zu den Vanadiumphosphoroxid(VPO)-Katalysatoren zusammen, die in der heterogenen Katalyse sehr selektive Oxidations- und Bindungsaktivierungsprozesse ermöglichen.<sup>[20]</sup> Aber auch die Natur der reaktiven Spezies in gemischten Sauerstoffclustern gibt Rätsel auf. So konnte für den Dimetalloxidcluster [AlVO<sub>4</sub>]<sup>+</sup> gezeigt werden, dass das sauerstoffzentrierte Radikal, das die homolytische C-H-Bindungsspaltung in Methan bei Raumtemperatur ermöglicht, ausschließlich am terminalem aluminiumgebundenen O-Atom lokalisiert ist.<sup>[21]</sup>

Hier berichten wir über die Synthese der gemischten Metall/Nichtmetall-Sauerstoff-Clusterionen [V<sub>n</sub>P<sub>4-n</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup> ( $n = 1-3$ ) in der Gasphase und beschreiben ihre Strukturen und elektronischen Eigenschaften sowie ihre Reaktivität gegenüber kleinen Kohlenwasserstoffen. Die Ionen wurden durch Laserverdampfung erzeugt und die Reaktivität mittels FT-ICR-Massenspektrometrie untersucht. Zur Herstellung der Proben für die Laserverdampfung wurde VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O synthetisiert, getrocknet, gesintert und anschließend zu Pellets gepresst (Abbildung 1). Mit dieser Methode konnten zwei der drei angestrebten Cluster, [V<sub>3</sub>PO<sub>10</sub>]<sup>+</sup> und [V<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, erzeugt werden (für weitere Details zur Probenherstellung und zum experimentellen Aufbau siehe *Experimentelles und Methoden*). Der Cluster [VP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]<sup>+</sup> konnte al-

[\*] Dipl.-Chem. N. Dietl, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz  
Fachgruppe Organische Chemie, Institut für Chemie  
Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Germany)  
Fax: (+49) 30-314-21102  
E-Mail: helmut.schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

Dipl.-Chem. R. F. Höckendorf, Prof. Dr. M. K. Beyer  
Institut für Physikalische Chemie, Universität Kiel (Germany)  
Prof. Dr. M. Lerch  
Fachgruppe Anorganische und Analytische Chemie  
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin (Germany)

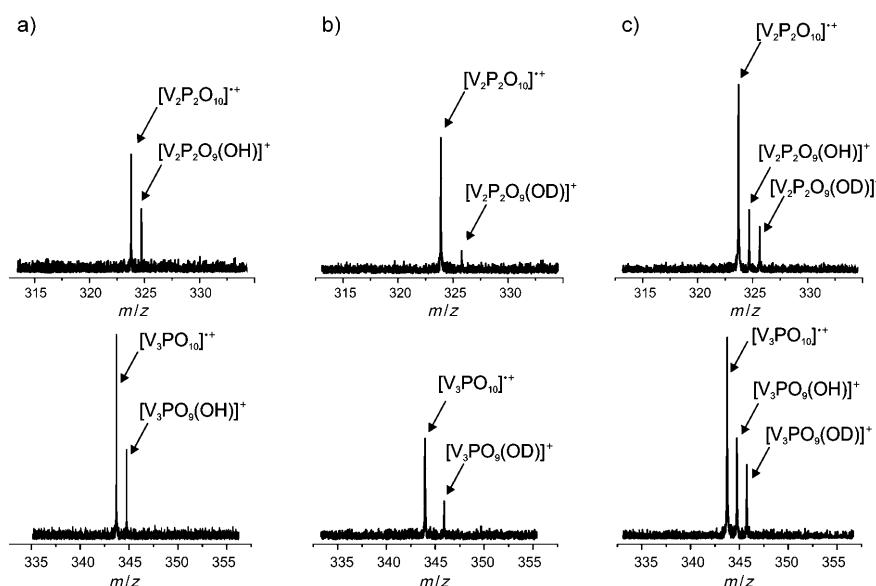
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, insbesondere durch den Exzellenzcluster „Unicat“ (finanziert von der DFG und verwaltet von der TU Berlin). Für hilfreiche Diskussionen und experimentelle Unterstützung danken wir Dr. Marianne Engeser und Brigitte Hahn.



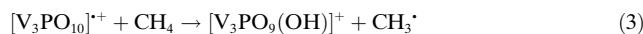
**Abbildung 1.** Herstellung geeigneter Proben für die laserinduzierte Erzeugung von  $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^+$  und  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^+$ .

lerdings trotz Variation der Probenvorbereitung und Optimierung der Ionisationsbedingungen nicht erzeugt werden; dies ist möglicherweise durch die recht hohe Ionisierungsenergie des zugrundeliegenden  $\text{VP}_3\text{O}_{10}$ -Clusters bedingt.<sup>[22]</sup>

Die gemischten kationischen Cluster  $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^+$  und  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^+$  konnten in ausreichend hoher Intensität generiert werden, um sie nach Massenselektion mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen bei Drücken in der Größenordnung von  $2 \times 10^{-8}$  mbar zur Reaktion zu bringen. Beide Cluster ermöglichen eine effektive Aktivierung von Methan bei Raumtemperatur gemäß Gleichung (2) bzw. (3) (siehe Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Massenspektren der Reaktionen von  $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^+$  und  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^+$  mit Methan bei  $2.1 \times 10^{-8}$  mbar: a)  $\text{CH}_4$ , b)  $\text{CD}_4$ , c)  $\text{CH}_2\text{D}_2$ .



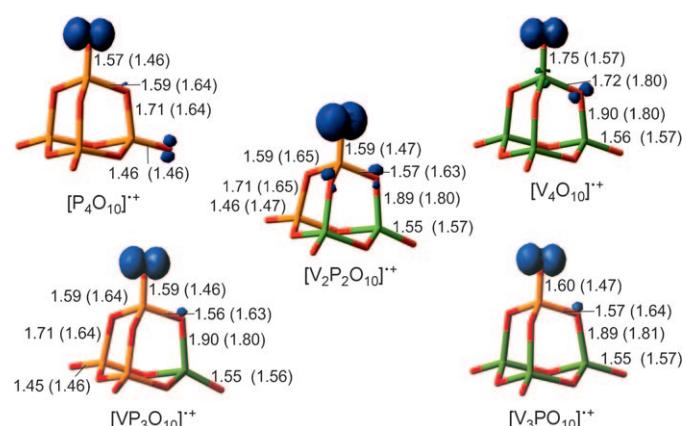
Die Analyse der kinetischen Daten liefert Geschwindigkeitskonstanten von  $k([\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^+) = 5.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$  und  $k([\text{V}_3\text{PO}_{10}]^+) = 5.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$ ; dies entspricht einer Reaktionseffizienz von 57 bzw. 53 %, bezogen auf die Stoßhäufigkeit. Die Reaktionen der beiden Cluster mit  $\text{CH}_2\text{D}_2$  liefern intramolekulare kinetische Isotopeneffekte von  $\text{KIE} = 1.3 \pm 0.1$  für  $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^+$  und  $\text{KIE} = 1.2 \pm 0.1$  für  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^+$ ; diese Daten stimmen gut mit jenen Reaktionsgeschwindigkeiten und KIEs überein, die für die reinen Clusterionen  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$  und  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+$  ermittelt worden

sind.<sup>[23]</sup>

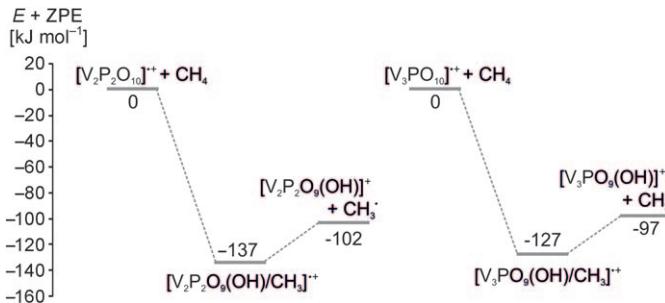
Weitere Einblicke in die elektronische Struktur der Cluster sowie in die mechanistischen Details der Aktivierung der Methan-C-H-Bindungen sollten Dichtefunktionalrechnungen liefern. Nach UB3LYP-Rechnungen weist das stabilste Isomer aller fünf Cluster  $[\text{V}_n\text{P}_{4-n}\text{O}_{10}]^+$  ( $n=0-4$ ) eine annähernd tetraedrische Käfigstruktur mit  $C_s$ -Symmetrie auf. Wegen des Fehlens eines Elektrons ist eine der terminalen X=O-Bindungen (X=V, P) wesentlich länger als in den neutralen Clustern (Abbildung 3). Von besonderer Bedeutung für die elektronischen Eigenschaften der gemischten Cluster  $[\text{VP}_3\text{O}_{10}]^+$ ,  $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^+$  und  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^+$  sind jedoch die Spinverteilungen, die in Abbildung 3 durch blaue Isoflächen dargestellt sind.

Eine Analyse der Molekülorbitale der zugehörigen neutralen Cluster ergibt, dass das HOMO in allen Vanadium/Phosphor-haltigen Clustern dem  $\pi$ -bindenden Orbital der terminalen P-O-Doppelbindung entspricht. Bei der laserinduzierten Ionisierung wird, unter Bildung eines phosphorgebundenen, sauerstoffzentrierten Radikals, ein Elektron aus diesem Orbital entfernt. Ein isomerer Cluster mit einem vanadiumgebundenen Sauerstoffradikal,  $\text{V}-\text{O}\cdot$ , konnte nur für  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^+$  als ein lokales Minimum auf der Potentialhyperfläche lokalisiert werden; dieses Isomer liegt ca.  $74 \text{ kJ mol}^{-1}$  über dem entsprechenden P-O $\cdot$ -Isomer.<sup>[24]</sup> Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die homolytische Wasserstoffabstraktion aus  $\text{CH}_4$  ausschließlich am phosphorgebundenen Sauerstoffatom erfolgt.

Nicht völlig unerwartet ähneln die Potentialhyperflächen für die Reaktionen von  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^+$  und  $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^+$  mit Methan (Abbildung 4) denen von  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+$  und  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ .<sup>[14,17]</sup> Die Wasserstoffabstraktion verläuft ohne signifikante Barriere direkt zu einem Inter-



**Abbildung 3.** Stabilste berechnete Strukturen für  $[\text{V}_n\text{P}_{4-n}\text{O}_{10}]^+$  ( $n=0-4$ ) (grün: V, orange: P, rot: O). Die blauen Isoflächen stellen die Spindichten dar. Die Bindungslängen der kationischen und (in Klammern) neutralen Cluster sind in Å angegeben.

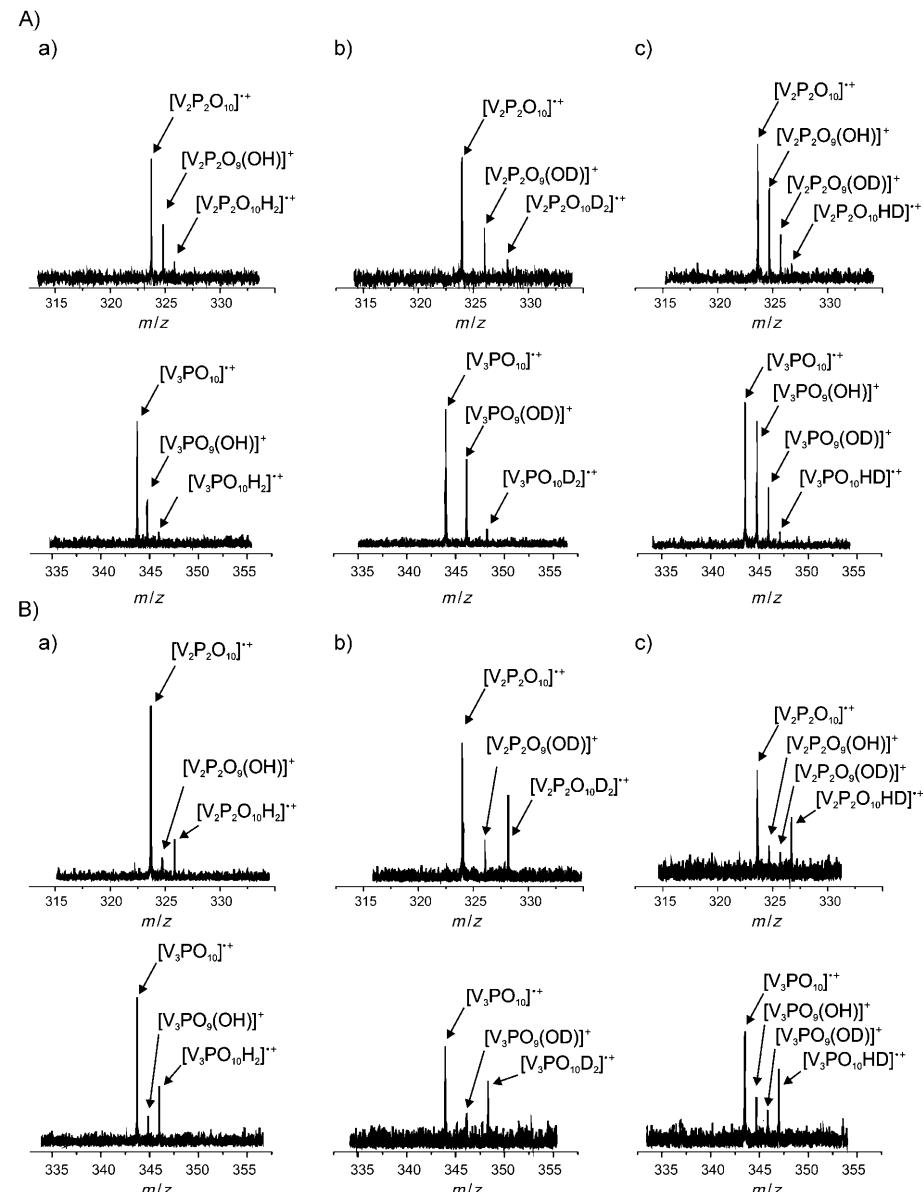


**Abbildung 4.** Energiediagramme für die Reaktionen von  $[V_2P_2O_{10}]^+$  (links) und  $[V_3PO_{10}]^+$  (rechts) mit Methan; die relativen, um die Nullpunktsschwingungsenergien korrigierten Energiewerte beziehen sich auf den jeweiligen Eintrittskanal.

mediat, in dem die Methylgruppe nur schwach an das Wasserstoffatom der neugebildeten Hydroxygruppe gebunden ist. Die H-Abstraktion ist für beide Cluster mit einem signifikanten Energiegewinn von  $137 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $[V_2P_2O_9(\text{OH})/\text{CH}_3]^+$  bzw.  $127 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $[V_3PO_9(\text{OH})/\text{CH}_3]^+$  verbunden. Mit dem Verlust des Methylradikals unter Bildung von  $[V_2P_2O_9(\text{OH})]^+$  bzw.  $[V_3PO_9(\text{OH})]^+$  wird die Reaktion abgeschlossen. Die berechneten Reaktionswärmen betragen  $-102 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $[V_2P_2O_9(\text{OH})]^+$  und  $-97 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $[V_3PO_9(\text{OH})]^+$ .

Diese Ergebnisse sind nach unseren Erkenntnissen das erste Beispiel für die Erzeugung und Untersuchung gemischter Vanadium-Phosphor-Sauerstoff-Cluster in der Gasphase. Zusätzlich zu Einsichten in die Reaktivität gegenüber Methan ermöglicht die Untersuchung dieser Systeme auch Einsichten in die Wechselwirkungen zwischen Metall und Nichtmetall sowie die generelle Rolle von Vanadium in sauerstoffbasierten Systemen. Nicht zuletzt ist auch ein Studium der Reaktionen der hier vorgestellten VPO-Cluster mit höheren Kohlenwasserstoffen möglich, bei denen  $[P_4O_{10}]^+$  und  $[V_4O_{10}]^+$  markant unterschiedliche Produktverteilungen liefern.<sup>[14, 17, 19]</sup> Überraschenderweise traten bei den Reaktionen von  $[V_3PO_{10}]^+$  und  $[V_2P_2O_{10}]^+$  mit Ethan und Ethen wieder andere Produktverteilungen auf (Abbildung 5). Während die homolytische C-H-Bindungsspaltung gemäß den Gleichungen (4a) und (5a) in allen vier

Reaktionen ( $x=4, 6$ ) beobachtet wird, findet der Sauerstoffatom-Transfer [Gl. (4b), (5b)] nicht statt. Auf der Grundlage der Befunde bei  $[P_4O_{10}]^+$  und  $[V_4O_{10}]^+$  sind die Dominanz der Reaktionen (4a) und (5a) und das Ausbleiben des Sauerstoffatom-Transfers ein weiterer Hinweis darauf, dass der Spin überwiegend am phosphorgebundenen Sauerstoffatom lokalisiert sein muss. Unerwartet hingegen ist das Auftreten eines neuen Reaktionskanals, der weder mit  $[P_4O_{10}]^+$  noch mit  $[V_4O_{10}]^+$  beobachtet wurde, nämlich die doppelte C-H-Bindungsaktivierung, d.h. die Dehydrierung von Ethan und Ethen entsprechend den Gleichungen (4c) und (5c). Wie die Markierungsexperimente mit  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  und  $\text{CH}_2\text{CD}_2$  belegen, findet die Dehydrierung in allen vier Fällen ohne einen vorhergehenden H/D-Austausch als eine saubere [1,2]-Eliminierung statt. Die Auswertung der kinetischen Daten ergibt die in Tabelle 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten, Effizienzen und KIEs für die jeweiligen

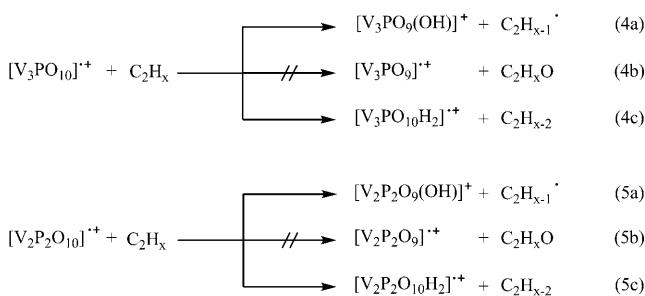


**Abbildung 5.** Massenspektren der Reaktionen von  $[V_2P_2O_{10}]^+$  und  $[V_3PO_{10}]^+$  mit A) Ethan [a]  $\text{C}_2\text{H}_6$ , b)  $\text{C}_2\text{D}_6$ , c)  $\text{CH}_3\text{CD}_3$ ] und B) mit Ethen bei  $2.2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$  [a]  $\text{C}_2\text{H}_4$ , b)  $\text{C}_2\text{D}_4$ , c)  $\text{CH}_2\text{CD}_2$ .

**Tabelle 1:** Geschwindigkeitskonstanten  $k$  (in  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ ), Reaktionseffizienzen  $\phi$  (in % bezogen auf die Stoßhäufigkeit) und intramolekulare KIEs für die homolytische C-H-Bindungsspaltung in den Reaktionen  $[\text{V}_n\text{P}_{4-n}\text{O}_{10}]^{+} + \text{C}_2\text{H}_x$  ( $n=2,3$ ;  $x=4,6$ ).

	$[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_6$	$[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_6$	$[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_4$	$[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_4$
$k$	8.7	5.9	7.1	5.5
$\phi$	93	62	76	58
KIE	1.9	2.2	1.4	1.3

Prozesse. Die größeren Geschwindigkeitskonstanten und die erhöhten Reaktionseffizienzen in den Reaktionen der  $\text{C}_2$ -Substrate, im Vergleich zu denen mit Methan, sind in Einklang mit den älteren Befunden zu  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$  und  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$ . Die größeren KIEs weisen darauf hin, dass statt der direkten H-Abstraktion ein anspruchsvollerer Mechanismus für die C-H-Bindungsaktivierung angenommen werden muss.<sup>[25]</sup>



Bislang sind nur wenige Studien zur Reaktivität kleiner ein- oder zweikerniger Metallocidkationen gegenüber  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffen bekannt. Beispielsweise ermöglichen  $[\text{VO}_2]^{+}$ <sup>[26]</sup> und  $[\text{SO}_2]^{+}$ <sup>[27]</sup> die doppelte C-H-Bindungsaktivierung in Ethan bei Raumtemperatur, und  $[\text{ReO}_3]^{+}$ <sup>[12]</sup> und  $[\text{Fe}_2\text{O}_2]^{+}$ <sup>[28]</sup> dehydrieren Ethen unter diesen milden Bedingungen. Leider können die für diese Reaktionen vorgeschlagenen Mechanismen nicht einfach auf die größeren VPO-Cluster übertragen werden, und erste quantenchemische Rechnungen deuten auf eine recht komplexe Potentialhyperfläche hin, deren Analyse einer eigenen Untersuchung vorbehalten bleiben muss.

Während eine sorgfältige theoretische Beschreibung also noch aussteht, unterstreicht die vorliegende Arbeit einmal mehr den drastischen Einfluss der Zusammensetzung von ionischen Clustern auf die Chemoselktivität in der Aktivierung kleiner Kohlenwasserstoffe.<sup>[29]</sup> Es gibt kaum einen Zweifel, dass diesem Befund eine besondere Bedeutung zu kommen wird.

## Experimentelles und Methoden

Die Ausgangsverbindung  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde nach einer nur minimal veränderten Literaturvorschrift hergestellt:<sup>[30]</sup>  $\text{V}_2\text{O}_5$  (24 g, 132 mmol) wurde mit konzentrierter Phosphorsäure (150 mL) und Wasser (550 mL) versetzt und die Suspension 24 h bei 120°C unter Rückfluss erhitzt. Mittels Vakuumfiltration wurden gelbgrüne Kristalle isoliert und mit wenig Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen.

Schließlich wurde das Produkt mehrere Tage bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet.  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (42 g, 211 mmol, 80%) wurde als gelbes Pulver erhalten und röntgenpulverdiffraktometrisch charakterisiert (Siemens-D5000-Diffraktometer,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung, Bragg-Brentano-Geometrie). Die exakte Menge an Wasser in der  $\text{VOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Phase wurde thermogravimetrisch (NETZSCH STA 409) auf  $x = 1.95$  ermittelt. Zusätzliche thermoanalytische Messungen ergaben den vollständigen Verlust von Wasser bei etwa 150°C und einen Schmelzpunkt des verbliebenen Pulvers von ca. 800°C. Das Pulver, das als schlecht kristallisierendes Vanadylphosphat beschrieben werden kann, wurde zu Pellets gepresst (Durchmesser: 12 mm, Dicke: 1–1.5 mm) und 24 h bei 700–750°C an Luft in einem klassischen Brennofen gesintert. Hierdurch wurde eine ausreichend hohe mechanische Stabilität der Proben erzielt.

Alle Reaktivitätsstudien wurden an einem modifizierten Bruker/Spectrospin-CMS47X-FT-ICR-Massenspektrometer, ausgestattet mit einer Apex-III-Datenstation und einem supraleitenden 4.7-T-Magneten, durchgeführt. Die kationischen Vanadium-Phosphor-Sauerstoff-Cluster wurden durch Laserverdampfung<sup>[31]</sup> (Nd:YAG-Laser, 5-ns-Laserspuls, Continuum Surelite II, 10 Hz, Pulsennergie 5 mJ) der VPO-Probenpellets erzeugt, und die Kühlung des heißen Plasmas erfolgte durch Expansion des Helium-Trägergases. Die entstandenen Ionen wurden durch elektrostatische Potentiale in die FT-ICR-Zelle geleitet. Zur Untersuchung der Reaktivität wurden die entsprechenden  $[\text{V}_n\text{P}_{4-n}\text{O}_{10}]^{+}$ -Ionen ( $n=2, 3$ ) massenselektiert und Methan, Ethan oder Ethen über ein Leckventil bei konstantem Druck in der Größenordnung von  $2.0 \times 10^{-8}$  mbar in die Zelle geleitet. Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung wurde ausgehend von einer Kinetik pseudoerster Ordnung bestimmt, wobei die gemessenen Drücke unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Empfindlichkeit der Druckmessröhre gegenüber Methan, Ethan und Ethen kalibriert wurden.<sup>[32]</sup> Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit einem Fehler von  $\pm 30\%$  behaftet.

Die Rechnungen wurden mit der Hybrid-Dichtefunktionalmethode UB3LYP<sup>[33]</sup> unter Verwendung von Triple- $\zeta$ -Basisätzen mit Polarisationsfunktionen TZVP<sup>[34]</sup> durchgeführt. Schwingungsfrequenzen wurden auf dem gleichen Niveau bestimmt, die stationären Punkte als Minima oder Übergangsstrukturen charakterisiert und die angegebenen relativen Energien um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert. Für alle Rechnungen wurde das Programm Gaussian03<sup>[35]</sup> verwendet.

Eingegangen am 23. August 2010,  
 veränderte Fassung am 14. Oktober 2010  
 Online veröffentlicht am 5. Januar 2011

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung · Dichtefunktionalrechnungen · Gasphasenreaktionen · Sauerstoffzentrierte Radikale · VPO-Katalysatoren

- [1] Ausgewählte Beispiele: a) S. Shaik, S. P. de Visser, F. Oligaro, H. Schwarz, D. Schröder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, 6, 556; b) I. G. Denisov, T. M. Makris, S. G. Sligar, I. Schlüting, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2253; c) S. Shaik, S. Cohen, Y. Wang, H. Chen, D. Kumar, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 949; d) S. Shaik, W. Lai, H. Chen, Y. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1154.
- [2] a) G. J. Hutchings, *Catal. Lett.* **2001**, 75, 1; b) M. Conte, G. Budroni, J. K. Bartley, S. H. Taylor, A. F. Carley, A. Schmidt, D. M. Murphy, F. Girgsdies, T. Ressler, R. Schlögl, G. J. Hutchings, *Science* **2006**, 313, 1270; c) G. A. Somorjai, A. M. Contreras, M. Montano, R. M. Rioux, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 10577; d) A. Gunay, K. H. Theopold, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1060; e) U. Diebold, S.-C. Li, M. Schmid, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, 61, 129.

- [3] a) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932; b) J. Sauer in *Computational Modeling of Principles and Mechanisms of Transition Metal-Based Catalytic Processes* (Hrsg.: K. Morokuma, J. Musaev), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 231; c) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2270; d) S. Shaik, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 347.
- [4] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973; b) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *97*, 91; c) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336; d) D. Schröder, H. Schwarz, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *22*, 1; e) G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18108; f) D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114; g) G. E. Johnson, R. Mitić, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 1; h) M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2009**, *10155*; i) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170.
- [5] a) J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970; b) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165; c) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1035; d) J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 27; e) M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471.
- [6] a) C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2005**, *363*, 913, zit. Lit.; b) K.-P. Dinse, H.-J. Freund, M. Geske, R. Horn, O. Korup, K. Kwapien, S. Mavlyankariev, N. Nilius, T. Risze, J. Sauer, R. Schlögl, U. Zavyalova, 2nd Meeting of UniCat's Scientific Advisory Board, Fritz-Haber-Institut Berlin, 27.-28. Mai 2010, Poster A1-3; c) M. Y. Sinev, Z. T. Faltakhova, V. I. Lomonosov, Y. A. Gordienko, *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, *18*, 273.
- [7] a) S. T. Ceyer, *Science* **1990**, *249*, 133; b) R. Zahradník, *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 265; c) M.-A. D. Stiakaki, A. C. Tsipris, C. A. Tsipris, C. E. Xanthopoulos, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 203; d) Z. Zhang, X. E. Verykios, M. Baerns, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 507; e) X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 185; f) D. Nachtigallová, M. Roeselová, R. Zahradník, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 357; g) A. J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, *J. Catal.* **1999**, *188*, 58; h) P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 117; i) M. Lundberg, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 264; j) D. Bakells, C. Raymond, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Chem. Commun.* **2008**, 744; k) D. Bakells, C. Raymond, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10090; l) D. Bakells, C. Raymond, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Chem. Commun.* **2009**, 1772; m) D. Balcells, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749.
- [8] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705.
- [9] D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215.
- [10] X. Zhang, H. Schwarz, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1931.
- [11] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252.
- [12] M. K. Beyer, C. B. Berg, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1840.
- [13] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75.
- [14] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681.
- [15] S. Feyel, J. Döbler, R. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1946.
- [16] G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248.
- [17] N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4861.
- [18] K. A. Zemski, D. R. Justes, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6136.
- [19] a) D. R. Justes, R. Mitić, N. A. Moore, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6289; b) N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11100; c) N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4452.
- [20] a) *Appl. Catal. A* **1997**, *157* (der gesamte Band); b) J.-M. M. Millet, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 90.
- [21] a) Z.-C. Wang, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, J.-B. Ma, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 25; b) für eine rein theoretische Studie über binäre neutrale Metalloxidcluster siehe: M. Nößler, R. Mitić, V. Bonačić-Koutecký, G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, Jr., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 407.
- [22] Die in dieser Studie verwendeten Proben ermöglichen die Erzeugung von  $[V_3PO_{10}]^{+}$ ,  $[V_2P_2O_{10}]^{+}$  und  $[V_4O_{10}]^{+}$ , wohingegen die gasförmigen  $[VP_3O_{10}]^{+-}$ - und  $[P_4O_{10}]^{+-}$ -Kationen, für die wesentlich höhere Ionisierungsenergien (IEs) benötigt werden, mit dieser Methode nicht erzeugt werden konnten. (DFT-Rechnungen ergaben als IEs  $1179 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $P_4O_{10}$ ),  $1127 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $VP_3O_{10}$ ),  $1081 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $V_2P_2O_{10}$ ),  $1041 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $V_3PO_{10}$ ) und  $1082 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $V_4O_{10}$ )).
- [23] Die entsprechenden Werte für  $[V_4O_{10}]^{+}$  und  $[P_4O_{10}]^{+}$ , entnommen aus Lit. [14] bzw. [17], sind  $k([V_4O_{10}]^{+}) = 5.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$  und  $k([P_4O_{10}]^{+}) = 6.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$  sowie  $\text{KIE}([V_4O_{10}]^{+}) = 1.3$  und  $\text{KIE}([P_4O_{10}]^{+}) = 1.6$ .
- [24] Bedingt durch sehr kleine ( $[V_2P_2O_{10}]^{+}$ ) bzw. nicht existierende Barrieren ( $[VP_3O_{10}]^{+}$ ) waren Strukturoptimierungen nur möglich, indem die terminale V=O-Bindung auf die Länge in  $[V_4O_{10}]^{+}$  (1.75 Å) fixiert wurde. Die dann berechnete relative Energie der entsprechenden V-O-Isomere liegt für  $[V_2P_2O_{10}]^{+}$   $92 \text{ kJ mol}^{-1}$  und für  $[VP_3O_{10}]^{+}$   $71 \text{ kJ mol}^{-1}$  über der des zugehörigen P-O-Isomers.
- [25] Kürzlich erschien eine Studie über die komplexe C-H-Bindungsaktivierung bei längerkettenigen Alkanen durch  $[MgO]^{+}$ : D. Schröder, J. Roithová, E. Alikhani, K. Kwapien, J. Sauer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4110.
- [26] M. Engeser, M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, T. Yumura, K. Yoshizawa, *Organometallics* **2003**, *22*, 3933.
- [27] G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6234.
- [28] P. Jackson, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *204*, 233.
- [29] Nach der Einreichung dieses Manuskripts erfuhren wir von jüngst erschienenen thematisch verwandten Studien: a) X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, W. Xue, Z.-C. Wang, S.-G. He, X.-L. Ding, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2010**, *12*, 3984; b) X.-L. Ding, Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, Z.-C. Wang, J.-B. Ma, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11463; c) J.-B. Ma, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2010**, *12*, 12223.
- [30] J. W. Johnson, A. J. Jacobsen, J. F. Brody, S. M. Rich, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3820.
- [31] a) T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511; b) V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6978; c) S. Maruyama, L. R. Anderson, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 3686; d) C. Berg, T. Schindler, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 6252; e) C. Berg, T. Schindler, M. Kantlehner, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 143.
- [32] J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, *33*, 149.
- [33] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [34] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [35] M. J. Frisch et al., Gaussian03, revision C.02., Gaussian Inc., Wallingford **2004**.