

## Über die Rolle von $[\text{CuO}]^+$ bei spinselektiven Wasserstoff- und Sauerstoff-Übertragungen in der Aktivierung von Methan\*\*

Nicolas Dietl, Christian van der Linde, Maria Schlangen, Martin K. Beyer und Helmut Schwarz\*

Professor Hans-Joachim Freund zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von Methan und dessen Umwandlung in industriell wertvolle Ausgangsmaterialien unter milden Bedingungen stellt eine der zentralen Herausforderungen der modernen Katalyse dar.<sup>[1]</sup> In diesem Zusammenhang sind vor allem zwei Reaktionstypen von besonderer Bedeutung: Bei dem ersten handelt es sich um die oxidative Kupplung von Methan (OCM) zu den begehrten C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffen Ethan und Ethen; in der heterogenen Katalyse haben sich hier Metalloxidkatalysatoren als besonders wirkungsvoll erwiesen.<sup>[1c,d,2]</sup> Der zweite Prozess betrifft die selektive Oxidation von Methan zu Methanol, die beispielsweise in der Natur durch eine bestimmte Klasse der Metalloenzyme, die Methan-Monooxygenasen (MMOs), katalysiert wird.<sup>[3]</sup> In der löslichen MMO (sMMO) wird dies durch einen zweifach sauerstoffverbrückten, zweikernigen Eisencluster ermöglicht, während für die bis vor kurzem noch kontrovers diskutierte membrangebundene MMO (pMMO) eindeutig gezeigt werden konnte, dass eine Kupfer-Oxo-Spezies für die oxidative Reaktivität gegenüber Methan verantwortlich ist.<sup>[4]</sup>

Ein weitverbreiteter Ansatz, diese meist sehr komplexen sauerstoffhaltigen Systeme zu untersuchen, beruht auf der Untersuchung geeigneter Modellsysteme, wobei sich die Kombination von Massenspektrometrie und quantenmechanischen Rechnungen als recht leistungsfähig herausgestellt hat. Mit diesem experimentellen und theoretischen Ansatz können Einblicke auf molekularer Ebene erhalten und Erkenntnisse über mechanistische Details wie auch die Elementarschritte der Reaktion gewonnen werden.<sup>[5]</sup> Beispielsweise konnte die effektive, unter milden Bedingungen erfolgende Aktivierung von Methan durch verschiedene Systeme in der Gasphase beobachtet und beschrieben werden. Zu den

reaktiven Spezies zählen neben zahlreichen Übergangsmetall- und Hauptgruppenmetalloxiden<sup>[6]</sup> auch einige metallfreie Oxide<sup>[7]</sup> sowie gemischte Metall-Nichtmetall-Oxide.<sup>[8]</sup> Nicht zuletzt ist es diesen Gasphasenstudien geschuldet, dass mittlerweile ein grundlegendes Verständnis der intrinsischen Eigenschaften dieser Systeme existiert.

Hinsichtlich der Bedeutung von Gasphasenstudien für enzymatische Prozesse wurde bereits vor zwanzig Jahren gezeigt, dass „nacktes“  $[\text{FeO}]^+$  in der Lage ist, Methan bei Raumtemperatur zu aktivieren.<sup>[9]</sup> Eine detaillierte Analyse der Reaktionen dieser zweiatomigen Spezies führte zur Entwicklung des Konzeptes der Zweizustandsreakтивität („two-state reactivity“, TSR),<sup>[10]</sup> das heute nicht nur für viele Reaktionen in der Gasphase gültig ist, sondern auch zur Erklärung von metallenzymatischen Reaktionen unter physiologischen Bedingungen herangezogen wird. Eine vollständige Beschreibung der  $[\text{FeO}]^+$ -vermittelten Umwandlung von Methan zu Methanol gelang dabei erst kürzlich durch die Anwendung moderner Gasphasenspektroskopie in Kombination mit verlässlichen Molekülrechnungen.<sup>[11]</sup>

Für Kupfersysteme ist der Stand der Forschung weniger weit fortgeschritten. Während die Natur des aktiven Zentrums der pMMO lange Gegenstand heftiger Diskussionen war,<sup>[3,4,12]</sup> wurde für  $[\text{CuO}]^+$  bereits vor zehn Jahren ein hohes Potenzial für die Umwandlung von Methan zu Methanol vorausgesagt;<sup>[13,14]</sup> einen experimentellen Beweis dafür gab es jedoch bisher noch nicht. Einzig die Erzeugung und Reaktivität des höher koordinierten Kations  $[\text{Cu}(\text{O})(\text{phen})]^+$  (phen = 1,10-Phenanthrolin) sind beschrieben worden: Der Komplex ermöglicht zwar die Aktivierung kleiner Kohlenwasserstoffe, wie Propan oder Butan, vermag jedoch nicht die thermodynamisch stabile und kinetisch inerte C-H-Bindung von Methan anzugreifen.<sup>[15]</sup> Dass „nacktes“  $[\text{CuO}]^+$  trotz zahlreicher Versuche und der Anwendung verschiedenster Methoden, einschließlich der Elektrospray-Ionisierung,<sup>[5j,15]</sup> bisher nicht in ausreichender Menge in der Gasphase erzeugt werden konnte, ist auf die enorm schwache Bindung ( $D_0(\text{Cu}^+ - \text{O}) = 130 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) in diesem Ion zurückzuführen.<sup>[5a,16]</sup> Entsprechend ist  $[\text{CuO}]^+$  das einzige Übergangsmetallocid der 3d-Periode, dessen Reaktivität gegenüber Methan experimentell noch nicht untersucht wurde.

Hier berichten wir 1) über die erfolgreiche Erzeugung von  $[\text{CuO}]^+$  in der Gasphase und 2) über seine Reaktivität gegenüber Methan unter thermischen Bedingungen. Die Erzeugung von  $[\text{CuO}]^+$  gelang durch Laserverdampfung einer isotopenreinen <sup>63</sup>Cu-Probe in Gegenwart eines He/N<sub>2</sub>O-Trägergases; die Reaktivität wurde mithilfe eines FT-ICR-Massenspektrometers untersucht (für weitere Details zur Pro-

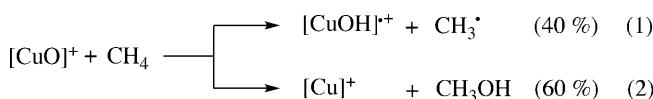
[\*] Dipl.-Chem. N. Dietl, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-314-21102

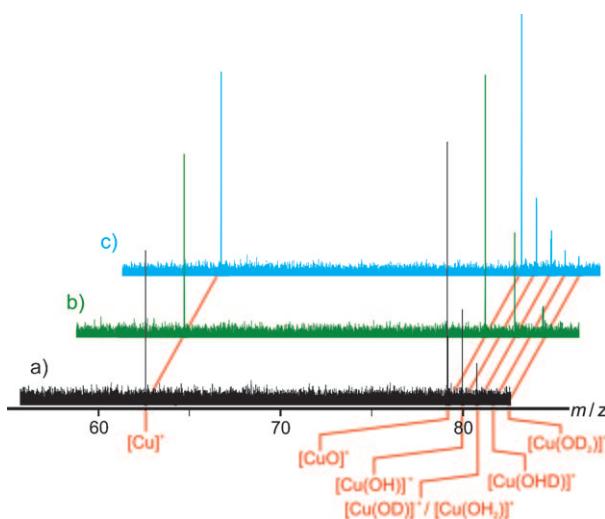
E-Mail: helmut.schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

Dipl.-Chem. C. van der Linde, Prof. Dr. M. K. Beyer  
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 unterstützt, insbesondere durch den Exzellenzcluster „Unicat“ (finanziert von der DFG und verwaltet von der TU Berlin). Wir danken dem Institut für Mathematik der Technischen Universität Berlin für bereitgestellte Rechenleistungen. Ferner bedanken wir uns bei Robert Berger, Max Holthausen, Chen Hui, Martin Lerch, Sason Shaik und Xinhao Zhang für hilfreiche Diskussionen.

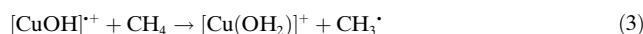


benherstellung und zum experimentellen Aufbau, siehe *Experimentelles und Methoden*). Wie in Abbildung 1 gezeigt, reagiert massenselektiertes  $[CuO]^+$  bei Raumtemperatur mit



**Abbildung 1.** Massenspektren der Reaktionen von  $[CuO]^+$  mit Methan bei  $1.5 \times 10^{-8}$  mbar: a)  $CH_4$ , b)  $CD_4$  und c)  $CH_2D_2$ .

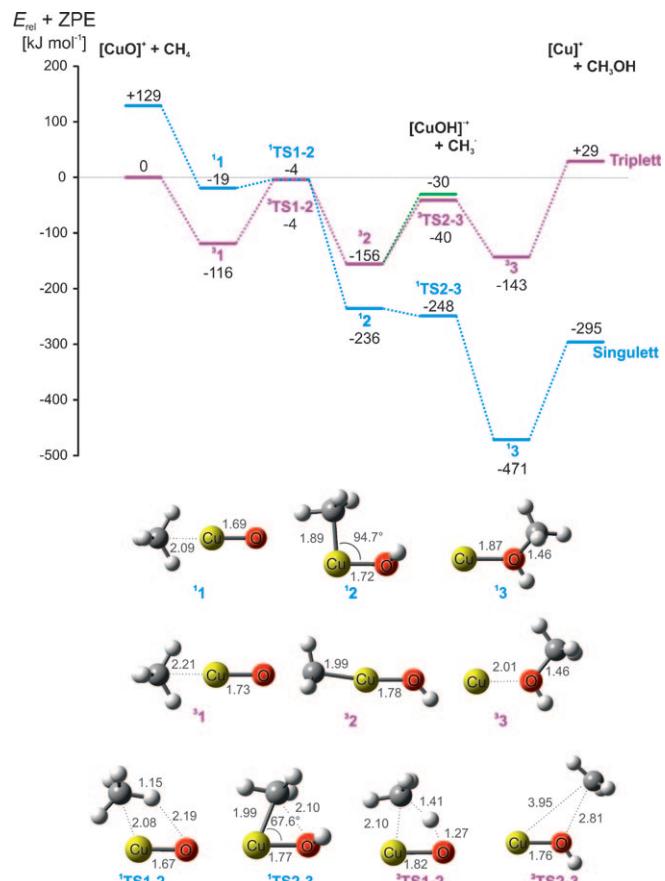
Methan sowohl unter Wasserstoffabstraktion [Gl. (1)] als auch unter Übertragung eines Sauerstoffatoms [Gl. (2)]. Interessant ist auch die Beobachtung, dass das *offenschalige* Reaktionsprodukt  $[CuOH]^{+*}$  mit einem weiteren Methanmolekül reagiert, indem durch homolytische C-H-Bindungsaktivierung der *geschlossenschalige* Wasserkomplex  $[Cu(OH_2)]^+$  gebildet wird [Gl. (3)].<sup>[17]</sup>



Die Geschwindigkeitskonstante  $k = 5.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$  Molekül $^{-1}$  entspricht einer Gesamtreaktionseffizienz von 51 %, d. h. 20 % für Reaktion (1) und 31 % für Reaktion (2). Durch die Reaktion mit  $CH_2D_2$  wurde für die Wasserstoffübertragung ein intramolekularer kinetischer Isotopeneffekt von  $KIE = 2.6$  bestimmt.<sup>[18]</sup> Für die homolytische Bindungsspaltung im verwandten  $[FeO]^+/CH_4$ -System sind eine Reaktionseffizienz von 11 % und ein  $KIE = 4.6$  beschrieben worden.<sup>[9]</sup> Wie von Schröder et al. diskutiert, sind für einen bestimmten Reaktionstyp, beispielsweise die Wasserstoffabstraktion von Methan, sinkende KIEs oft mit steigenden Reaktionseffizienzen verbunden.<sup>[19]</sup>

Weitere detaillierte Einblicke in den Mechanismus der Oxidation von Methan liefern quantenchemische Rechnungen. Eine Dichtefunktionalstudie zu den Reaktionen (1) und (2) findet sich zwar schon in der Literatur,<sup>[13]</sup> jedoch sagt das verwendete UB3LYP-Funktional eine High-spin-/Low-spin-Aufspaltung von  $156 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $[Cu]^+$  voraus, die deutlich unter dem experimentell ermittelten Wert von  $271 \text{ kJ mol}^{-1}$

liegt.<sup>[20]</sup> Dagegen konnte mit B3LYP und anderen Basissätzen in einem anderen Zusammenhang eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden ( $281 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[21]</sup> Um den Reaktionsmechanismus mit verlässlicheren Energiedaten beschreiben zu können, haben wir uns entschlossen, die Potentialhyperfläche (PES: „potential-energy surface“) der Reaktion zwischen  $[CuO]^+$  und  $CH_4$  neu zu berechnen. Ein erster Rechenansatz auf dem sonst verlässlichen CCSD(T)-Niveau<sup>[22]</sup> erwies sich dabei mit moderaten Basisätzen als ungeeignet, weshalb die CBS-QB3-Methode<sup>[23]</sup> mit Extrapolation zum Basissatzlimit zur Untersuchung der Reaktivität gegenüber Methan verwendet wurde; die entsprechende PES ist in Abbildung 2 dargestellt.



**Abbildung 2.** Energiediagramm für die Reaktion von  $[CuO]^+$  mit  $CH_4$ ; die optimierten Strukturen der Intermediate und Übergangszustände wurden auf dem CBS-QB3-Niveau berechnet. Die relativen Energien sind um die Nullpunktsschwingerung korrigiert und in  $\text{kJ mol}^{-1}$  angegeben; wichtige Bindungslängen sind in Å angegeben.

Wie schon für andere Oxide später Übergangsmetalle berichtet wurde, hat auch  $[CuO]^+$  einen High-spin-Triplett-Grundzustand;<sup>[5a,j,13]</sup> die Bindungssituation von  $[MO]^+$  ( $M =$  späte 3d-Übergangsmetalle) lässt sich am besten mit der di-radikalischen  $\pi$ -Bindung im Sauerstoffmolekül vergleichen.<sup>[5b,24]</sup> Gleicher gilt auch für  $[CuO]^+$ , wobei die entarteten, einfach besetzten  $\pi$ -Orbitale den antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen von  $[CuO]^+$  entsprechen. Diese werden jedoch stark vom  $2p_{\pi}$ -Orbitalcharakter des Sauerstoffatoms dominiert, wodurch

eine hohe Spindichte von 1.68 am Sauerstoffatom einer nur schwach ausgeprägten Spindichte von 0.32 am Kupferatom gegenübersteht.<sup>[25]</sup> Im Fortschreiten der Reaktion verändert sich die Bindungssituation grundsätzlich: In Intermediat **2** wird je eine  $\sigma$ -Bindung zu beiden Liganden gebildet, wodurch der Low-spin-Singulett-Zustand stabilisiert wird und im Vergleich zum Triplet-Zustand energetisch begünstigt ist; d.h. um den Grundzustand **12** zu erreichen, muss ein Intersystem-Crossing (ISC) erfolgen.

Einen weiteren entscheidenden Hinweis auf die Existenz eines solchen TSR-Szenarios liefern die jeweiligen Reaktionsenthalpien zur Erzeugung von Methanol entsprechend Gleichung (2). Da diese Reaktion auf der Triplet-Fläche mit 29 kJ mol<sup>-1</sup> endotherm ist und daher unter thermischen Bedingungen nicht stattfinden kann, ist die experimentell beobachtete Bildung von Methanol nur durch ein ISC zum Singulett-Zustand erklärbar; auf dieser Fläche beträgt die berechnete Reaktionsenthalpie -295 kJ mol<sup>-1</sup>. Die Reaktion auf der Triplet-Hyperfläche resultiert hingegen in der Übertragung eines Wasserstoffatoms, indem über die Sequenz **3**→**3TS1-2**→**3-2** die entsprechenden Produkte [CuOH]<sup>+</sup> und CH<sub>3</sub><sup>·</sup> gebildet werden.<sup>[26]</sup> Das ISC zum Singulett-Zustand findet sehr wahrscheinlich kurz vor oder nach der Bildung von **TS1-2** statt; wenn auch strukturell unterschiedlich, haben die Übergangszustände **13TS1-2** quasi identische Energien. Nach Bildung des energetisch günstigeren Intermediates **12** kann die Reaktion nahezu barrierefrei über **1TS2-3** zum Methanol-Komplex [Cu-(CH<sub>3</sub>OH)]<sup>+</sup> (**13**) verlaufen,<sup>[27]</sup> mit dem Verlust von CH<sub>3</sub>OH aus **13** unter Bildung von atomarem [Cu]<sup>+</sup> ist die Reaktion abgeschlossen.

Während der Kreuzungspunkt minimaler Energie<sup>[28]</sup> der beiden Potentialhyperflächen in dieser Studie nicht lokalisiert wurde, weist die Produktverteilung von 60 % für die Bildung von Methanol auf einen effizienten Spinwechsel vom Tripletzum Singulett-Zustand hin. Außerdem wird eine enge Verbindung zwischen [CuO]<sup>+</sup> und [FeO]<sup>+</sup> sichtbar, da neben dem Auftreten in ähnlichen biologischen Systemen einzige diese beiden Metalloxid-Kationen sowohl die homolytische C-H-Bindungsaktivierung von Methan als auch dessen selektive Oxidation zu Methanol ermöglichen.

Es ist letztlich gelungen, die theoretischen Vorhersagen über [CuO]<sup>+</sup> zu bestätigen und die effektive Aktivierung von Methan durch [CuO]<sup>+</sup> bei Raumtemperatur zu beweisen. Darüber hinaus zeigt diese Studie, dass auch Metalloxide mit gerader Elektronenzahl in der Lage sind, C-H-Bindungen homolytisch zu spalten. Während die hohe Spindichte am Sauerstoffatom im (<sup>3</sup> $\Sigma$ )Triplet-Zustand von [CuO]<sup>+</sup> den Wasserstoffatom-Transfer von Methan ermöglicht, begünstigt die Zweizustandsreaktivität in Verbindung mit der geringen Bindungsenergie von [Cu<sup>+</sup>-O] die selektive Oxidation CH<sub>4</sub>→CH<sub>3</sub>OH.

## Experimentelles und Methoden

Alle Reaktivitätsstudien wurden an einem modifizierten Bruker/Spectrospin-CMS47X-FT-ICR-Massenspektrometer, ausgestattet mit einer Apex-III-Datenstation und einem 4.7-T-Magneten, durchgeführt. Die [CuO]<sup>+</sup>-Kationen wurden durch Laserverdampfung<sup>[29]</sup> (Nd:YAG-Laser, 5 ns Laserpuls, Continuum Surelite II, 10 Hz, 5 mJ

Pulsenergie) eines isotopenreinen <sup>63</sup>Cu-Targets erzeugt, und die Kühlung des heißen Plasmas erfolgte durch Expansion des Helium/N<sub>2</sub>O-Trägergases (Verhältnis etwa 5:1). Die entstandenen Kupferoxid-Ionen wurden durch elektrostatische Potentiale in die FT-ICR-Zelle geleitet. Zur Untersuchung der Reaktivität wurde [CuO]<sup>+</sup> zunächst mit der FERETS-Methode<sup>[30]</sup> massenselektiert und Methan über ein Leckventil bei konstantem Druck in der Größenordnung von 1.5 × 10<sup>-8</sup> mbar in die Zelle geleitet. Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung wurde ausgehend von einer Kinetik pseudo-erster Ordnung bestimmt, wobei der gemessene Druck unter Berücksichtigung der veränderten Empfindlichkeit der Druckmessröhre gegenüber Methan kalibriert wurde.<sup>[31]</sup> Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit einem Fehler von ±30 % behaftet. Die isotopenreine Kupferprobe stammt von STB Isotope Germany GmbH (<sup>63</sup>Cu 99.3 %).

Alle Rechnungen wurden mit der CBS-QB3-Methode durchgeführt.<sup>[23]</sup> Schwingungsfrequenzen wurden auf dem gleichen Niveau bestimmt, um die stationären Punkte als Minima oder Übergangstrukturen zu charakterisieren und die Nullpunktenschwingungsenergien zu bestimmen. (Alle in dieser Arbeit aufgeführten Energien sind um die Nullpunktenschwingungsenergie korrigiert und in kJ mol<sup>-1</sup> angegeben.) Der CBS-QB3-Ansatz nutzt dabei das Hybriddichtefunktional UB3LYP<sup>[32]</sup> in Kombination mit dem CBSB7-Basisatz, für alle Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen. Die intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) wurden berechnet, um alle Übergangszustände mit den dazugehörigen Intermediaten zu verbinden.<sup>[33]</sup> Die Spindichten für den Triplet-Zustand wurden den UB3LYP-Rechnungen der CBS-Methode entnommen; Reaktanten, Intermediate und Übergangszustände der Singulett-Hyperfläche entsprechen geschlossenschaligen Singulett-Zuständen. Für alle Rechnungen wurde das Programm Gaussian09 verwendet.<sup>[34]</sup>

Ein eingegangen am 24. Januar 2011  
Online veröffentlicht am 21. April 2011

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung · Dichtefunktionalrechnungen · Gasphasenreaktionen · Reaktionsmechanismen · Zweizustandsreaktivität

- [1] 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) J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 970; d) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, 63, 165; e) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; f) J. R. Webb, T. Bolaño, T. B. Gunnoe, *ChemSusChem* **2011**, 4, 37; g) siehe auch: C. Copéret, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 656.
- [2] a) „Oxidative Coupling of Methane“: E. V. Kondrakov, M. Baerns in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knötzinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3010; b) A. Holmen, *Catal. Today* **2009**, 142, 2.
- [3] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) M.-H. Baik, M. Newcomb, R. A. Friesner, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2385; b) R. L. Liebermann, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2005**, 434, 177; c) A. S. Hakemian, A. C. Rosenzweig, *Annu. Rev. Biochem.* **2007**, 76, 223.
- [4] a) R. A. Himes, K. D. Karlin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, 13, 119; b) R. Balasubramanian, S. M. Smith, S. Rawat, L. A. Yatsunyk, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2010**, 465, 115.
- [5] 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. Mitríć, 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; j) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/ange.201006424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, DOI: 10.1002/anie.201006424.
- [6] Einige jüngere Beispiele: a) S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681; b) D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705; c) 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; d) X. Zhang, H. Schwarz, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1931; e) X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, W. Xue, Z.-C. Wang, S.-G. He, X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3984.
- [7] a) G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248; b) N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4861.
- [8] 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) 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, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12223; d) N. Dietl, R. F. Höckendorf, M. Schlangen, M. Lerch, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1430.
- [9] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1433; b) D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215.
- [10] a) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193; b) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139; c) S. Shaik, S. P. de Visser, F. Ogliaro, H. Schwarz, D. Schröder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 556; d) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75; e) S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2279; f) P. E. M. Siegbahn, T. Borowski, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 729; g) S. Shaik, M. Kirav, D. Kumar, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 532; h) W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522; i) L. Bernasconi, E. J. Baerends, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *1672*; j) H. Hirao, L. Que, Jr., W. Nam, S. Shaik, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1740; k) S. Ye, F. Neese, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, *13*, 89; l) C. Geng, S. Ye, F. Neese, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5717.
- [11] G. Altinay, M. Citir, R. B. Metz, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5104.
- [12] a) K. Yoshizawa, Y. Shiota, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9873; b) R. Balasubramanian, A. C. Rosenzweig, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 573; c) S. I. Chan, S. S.-F. Yu, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 969; d) R. A. Himes, K. Barnes, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6714; e) E. I. Solomon, J. W. Ginsbach, D. E. Heppner, M. T. Kieber-Emmons, C. H. Kjaergaard, P. J. Smeets, L. Tian, J. S. Woertink, *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 11.
- [13] Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12317.
- [14] Zur Rolle von CuO-dotierten Zeolithen bei der Aktivierung von Methan: a) M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1394; b) J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad.* *Sci. USA* **2009**, *106*, 18908; c) P. J. Smeets, R. G. Hadt, J. S. Woertink, P. Vanelderen, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14736.
- [15] D. Schröder, M. C. Holthausen, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14407.
- [16] a) E. R. Fisher, J. L. Elkind, D. E. Clemmer, R. Georgiadis, S. K. Loh, N. Aristov, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, *93*, 2676; b) M. T. Rodgers, B. Walker, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *182/183*, 99; c) eine kürzlich erschienene, ausführliche theoretische Studie über die Dissoziationsenergie von  $[\text{CuO}]^+$ , mit  $D_0 = 106 \text{ kJ mol}^{-1}$  als dem besten Wert: E. Rezabal, J. Gauss, J. M. Matxain, R. Berger, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064304, zit. Lit.; d) eine Beschreibung der elektronischen Struktur von  $[\text{CuO}]^+$  in Koordinationsverbindungen: S. M. Huber, M. Z. Ertem, F. Aquilante, L. Gagliardi, W. B. Tolman, C. J. Cramer, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4886.
- [17] a) Das entsprechende Signal für  $[\text{Cu}_2\text{OH}_2]^+$  erscheint nur bei höheren Drücken und langen Reaktionszeiten; es beeinflusst ausschließlich die relative Produktverteilung des homolytischen Wasserstoff-Transfers. Weiterhin entsteht in der Reaktion von  $[\text{CuO}]^+$  mit einer Mischung aus  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  auch  $[\text{Cu}(\text{OHD})]^+$ , was eindeutig für eine Sekundärreaktion spricht. b) Eine theoretische Studie über die Wasserstoffatom-Affinität von Metalloxiden und -hydroxiden, inklusive  $[\text{CuO}]^+$  und  $[\text{CuOH}]^+$ : X. Zhang, H. Schwarz, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, DOI: 10.1007/s00214-010-0861-0.
- [18] Für den KIE muss ein relativ großer Fehler angenommen werden, bedingt durch die nicht vollständig aufzulösende isobare Überlappung von  $[\text{Cu}(\text{OD})]^+$  und  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)]^+$ . Daher ist der angegebene KIE als untere Grenze anzusehen.
- [19] D. Schröder, J. Roithová, E. Alikhani, K. Kwapien, J. Sauer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4110.
- [20] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*; National Bureau of Standards, Washington, DC, **1952**; *Natl. Bur. Stand. Circular* **1959**, *2* (3), 467.
- [21] A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 114.
- [22] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [23] a) J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822; b) J. A. Montgomery Jr., M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532.
- [24] a) A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10734; b) S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393.
- [25] Wie Lit. [16c] zu entnehmen ist, sollten „Single-Reference“-Methoden vertrauenswürdige Ergebnisse über die elektronische Struktur von Triplet-[ $\text{CuO}]^+$  liefern. Dagegen sind „Multi-Reference“-Methoden unerlässlich, um ein realistisches Bild der Singulett-Zustände wiederzugeben. Für das offenschalige  ${}^1\Delta$ -Singulett-Elektronen von  $[\text{CuO}]^+$ , das ca.  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  unter dem geschlossenschaligen  ${}^1\Sigma$ -Zustand von  $[\text{CuO}]^+$  in Abbildung 2 liegt, wurde ein  $\langle S^2 \rangle$ -Wert von etwa 1.0 berechnet. Demzufolge ist die Energie von  $[\text{CuO}]^+$ , wie auch die des Begegnungskomplexes **1** in Abbildung 2, vermutlich zu hoch. Diese Ungenauigkeit beeinflusst aber nicht die experimentellen Ergebnisse, da eindeutig gezeigt wurde, dass  $[\text{CuO}]^+$  einen Triplett-Grundzustand hat und daher auch nur dieser unter thermischen Bedingungen im Massenspektrometer erzeugt wird.
- [26] Wasserstoffatom-Transfer (HAT) wurde auch für *diamagnetische* Übergangsmetallkomplexe nachgewiesen, beispielsweise durch das kanonische  $\text{MnO}_4^-$ -System. In diesem Zusammenhang wurde vorgeschlagen, den HAT als gekoppelten Elektron-Proton-Transfer in der Form  $\text{H}^\cdot = \text{e}^- + \text{H}^+$  zu beschreiben, in dem das Elektron auf das elektrophile Metallzentrum (typi-

- scherweise mit einer hohen Oxidationsstufe) und das Proton auf den Liganden übertragen wird. Eine detaillierte Diskussion hierzu mit zahlreichen Beispielen: a) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932; b) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36.
- [27] In der Potentialhyperfläche in Abbildung 2 liegt der Übergangszustand **1TS2-3** unter dem zugehörigen Intermediat **12**, was durch die nachträgliche Addition der CBS-Korrelationsenergie und der Korrektur der Nullpunktschwingungsenergie auf die optimierte CBS-SCF-Energie bedingt ist. Die IRC-Rechnungen belegen jedoch eindeutig den Zusammenhang zwischen **12** und **1TS2-3**.
- [28] a) J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 95; b) R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 1; c) T. Chachiy, J. H. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 094711.
- [29] 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.
- [30] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23.
- [31] J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, *33*, 149.
- [32] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [33] 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.
- [34] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09, Revision A.1, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**.