

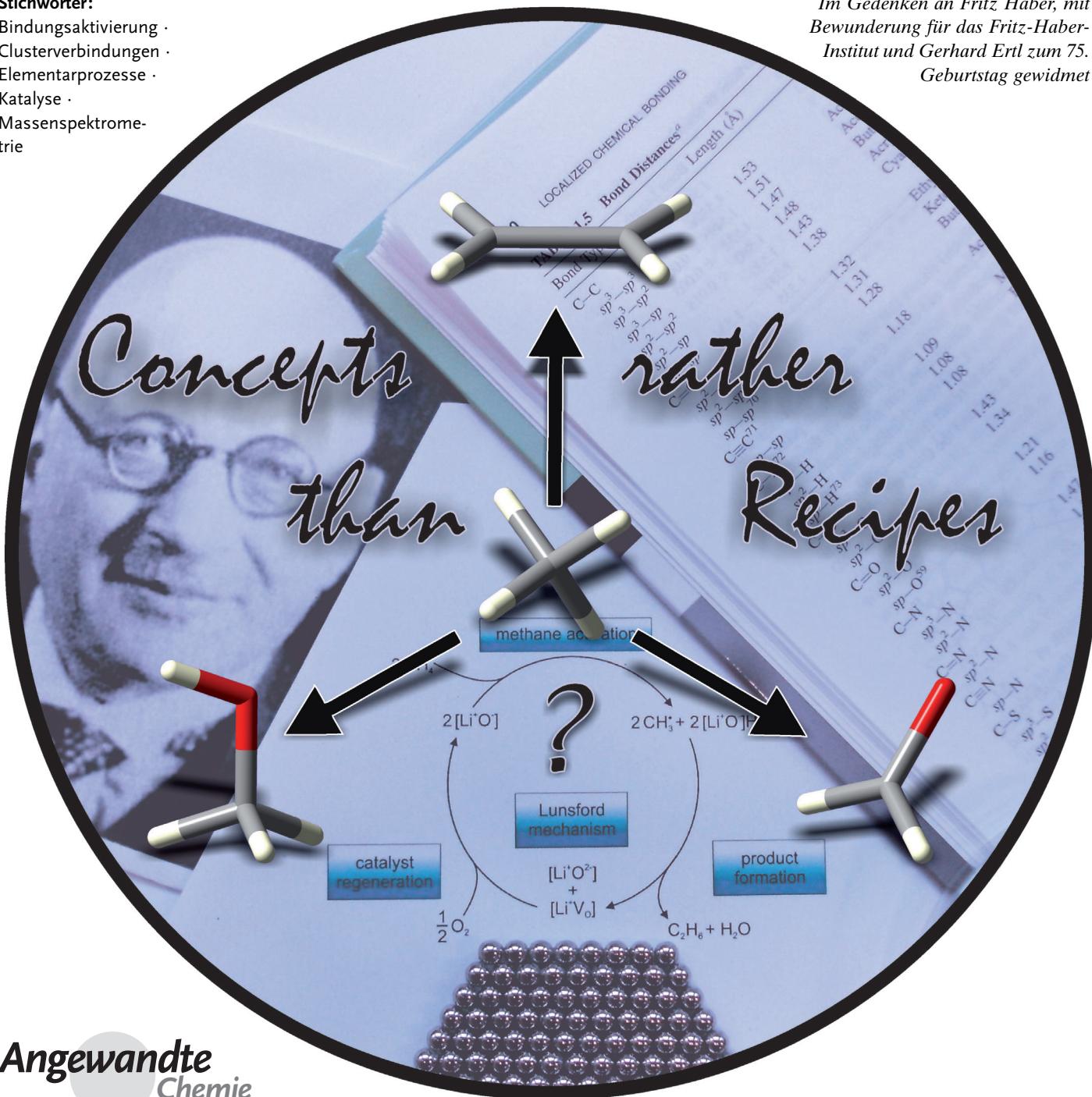
Chemie mit Methan: Studieren geht über Probieren!

Helmut Schwarz*

Stichwörter:

Bindungsaktivierung ·
Clusterverbindungen ·
Elementarprozesse ·
Katalyse ·
Massenspektrometrie

Im Gedenken an Fritz Haber, mit
Bewunderung für das Fritz-Haber-
Institut und Gerhard Ertl zum 75.
Geburtstag gewidmet



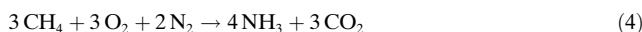
Konzeptionelle Überlegungen zu und mechanistische Aspekte von vier scheinbar einfachen chemischen Umsetzungen, die in der Chemie von Methan von Bedeutung sind, werden in diesem Aufsatz behandelt: 1) die metallvermittelte Dehydrierung unter Bildung von Metallcarbenkomplexen, 2) die Wasserstoffabstraktion als Schlüsselschritt der oxidativen Dimerisierung von Methan, 3) der Mechanismus der $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ -Umwandlung, und 4) die Reihenfolge der C-H- und O-H-Bindungsaktivierung und die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der selektiven Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Moderne Gasphasenexperimente, in Verbindung mit Elektronenstrukturrechnungen, liefern Einblicke in elementare Reaktionsschritte auf molekularer Ebene und enthüllen reaktionsmechanistische Details. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden, wo dies angebracht erscheint, mit Beobachtungen aus entsprechenden Studien in Lösung oder auf Oberflächen verglichen.

1. Einführung

„... I believe that in twenty-five years methane will be the most popular ligand in coordination chemistry.“

Joseph Chatt, 1976^{[1][**]}

Retrospektiv mag man Chatts kühne Voraussage vielleicht als überspitzt formuliert betrachten, aber ohne Zweifel sind die Herausforderungen, die mit der Aktivierung und Funktionalisierung von Methan verbunden sind, enorm groß.^[2] Beispielsweise sind bisher weder moderne, ökonomisch tragfähige Verfahren in der Industrie bekannt, durch die sich eine direkte Umwandlung von Methan zu Methanol [Gleichung (1)] unter thermischen Bedingungen realisieren ließe, oder durch die eine Kupplung mit CO_2 ermöglicht würde [Gleichung (2)], noch Verfahren, in denen Methan als Wasserstofflieferant für die direkte Bildung von Wasserstoffperoxid oder Ammoniak diente [Gleichungen (3) und (4)].



Ein Teil dieser Schwierigkeiten ist sicherlich auf die intrinsischen Eigenschaften von Methan zurückzuführen; nämlich die hohe Energie, die für den homo- als auch den heterolytischen C-H-Bindungsbruch nötig ist, die vernachlässigbar kleine (wenn nicht negative) Elektronenaffinität, die große Ionisierungsenergie, die beträchtliche HOMO-LUMO-Aufspaltung, der extrem hohe $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert, das fehlende Dipolmoment, sowie die ziemlich geringe Polarisierbarkeit von CH_4 . All diese Eigenschaften führen dazu, dass sich das Substrat weder für typische Redoxchemie noch für Säure-Base-Reaktionen eignet. Ferner gibt es zur Aktivierung von CH_4 ge-

Aus dem Inhalt

1. Einführung	10277
2. Dehydrierung von Methan: Relativistische Effekte und der Einfluss der Clustergröße	10278
3. Wasserstoffabstraktion von Methan: Der erste Schritt im Lundsford-Mechanismus der oxidativen Kupplung von Methan (OCM)	10280
4. Die Umwandlung von Methan zu Methanol: Das Konzept der Zweizustandsreaktivität als des Rätsels Lösung	10283
5. Über den detaillierten Mechanismus der $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ -Oxidation	10285
6. Fazit	10291
7. Addendum	10291

genwärtig keine gezielt abstimmbaren Katalysatoren zur Lösung der scheinbar simplen Probleme von Bindungsbruch und Bindungsbildung, der Kupplung molekularer Fragmente und der Freisetzung der Produkte vom Katalysator. Auch die Aufklärung von Elementarschritten und die Beantwortung mechanistischer Fragen, die mit diesen Umwandlungen zusammenhängen, haben sich als besonders schwierig erwiesen.^[2] Diese Situation ist zwar bedauerlich, aber nicht wirklich überraschend. Sie wird sogar durch die in der Praxis existierende enorme Komplexität noch verschärft, da das Reaktionszentrum häufig durch schlecht einzuschätzende Lösungsmittelleffekte, durch Gegenionen oder Aggregation sowie durch Inhomogenitäten der Oberfläche „verborgen“ bleibt, sodass die Eigenschaften von reaktiven Intermediaten schwer zu untersuchen sind. Ein grundlegendes mechanistisches Verständnis, basierend auf Untersuchungen auf atomarer oder molekularer Ebene, ist jedoch nicht nur wünschenswert, sondern vermutlich erforderlich, um existierende Katalysatoren zu verbessern oder neue zu entwickeln.^[3]

Gasphasenstudien von „isolierten“ Reaktanten bieten einen idealen experimentellen Zugang, die Thermochemie und die Kinetik einer chemischen Reaktion in einer ideali-

[*] Prof. Dr. H. Schwarz

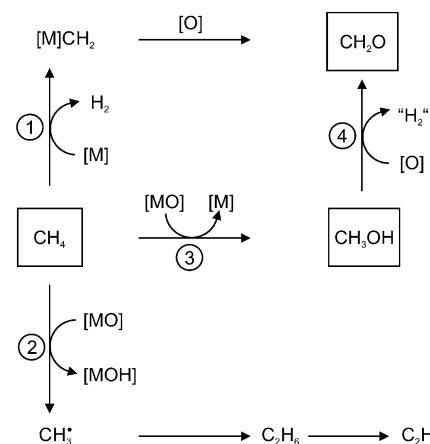
Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-21102
E-Mail: helmut.schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

[**] „... Ich glaube, dass in fünfundzwanzig Jahren Methan der populärste Ligand der Koordinationschemie sein wird.“

sierten, ungestörten Umgebung auf strikt molekularer Ebene zu untersuchen. In den letzten zwei Jahrzehnten haben unzählige massenspektrometrische Experimente fundamentale Einsichten in Elementarschritte von katalytischen Reaktionen geliefert und reaktive Intermediate, die durch herkömmliche Techniken in der kondensierter Phase nicht zugänglich waren, im Detail charakterisiert.^[4] Sicherlich sind diese „nackten“ Spezies aufgrund der Coulomb-Ladung der gasförmigen Ionen sowie durch das Fehlen von Gegenionen und Solvatation üblicherweise reaktiver als ihre Analoga aus der kondensierten Phase. Daher können Gasphasenstudien prinzipiell den genauen Mechanismus oder die exakte Energetik der Reaktionen in einer kondensierten Phase niemals beschreiben, und eine direkte Übertragung von Schlussfolgerungen ist deshalb im Allgemeinen nicht gerechtfertigt. Gleichwohl haben sich Studien dieser Art – durchgeführt unter relativ sauber definierten Bedingungen und gestützt durch theoretische Untersuchungen – als sinnvoll erwiesen, da sie einen konzeptionellen Rahmen für die Analyse der interessierenden Reaktionen liefern. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür stellt der DEGUSSA-Prozess dar, d. h. die platinvermittelte Kupplung von CH_4 und NH_3 unter Erzeugung von HCN .^[5a] Massenspektrometrische Untersuchungen^[5b-d] lieferten Hinweise auf die Schlüsselrolle von CH_2NH als entscheidendes Intermediat, dessen Existenz dann später durch *in situ* Photoionisationsexperimente bestätigt wurde.^[5e]

In diesem Aufsatz beschränken wir uns auf vier Reaktionen, die alle mit der Chemie von Methan zu tun haben (Schema 1), nämlich die metallvermittelte Dehydrierung von Methan, Prozess ①, die oxidative Dimerisierung von Methan (ODM), Prozess ②, die Umwandlung von Methan zu Methanol, Prozess ③, sowie die selektive Oxidation von Methanol zu Formaldehyd, Prozess ④.

Die verschiedenen experimentellen Techniken und die theoretischen Methoden, die in den einzelnen Studien verwendet wurden, werden hier nicht weiter vorgestellt (siehe hierzu die zitierte Literatur); stattdessen konzentrieren wir uns auf die Aufklärung der (häufig) faszinierenden Reaktionsmechanismen, und vergleichen gegebenenfalls einige der Reaktionen in der Gasphase mit den entsprechenden Prozessen in der kondensierten Phase.



Schema 1. Netzwerk der Methan-Umwandlungen. [M] steht für ein Metall (im Text definiert) und [O] für ein jeweils geeignetes Oxidationsmittel.

2. Dehydrierung von Methan: Relativistische Effekte und der Einfluss der Clustergröße

„[Relativistic effects] are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions.“

Paul A. M. Dirac, 1929^{[6][*]}

Die Dehydrierung von Methan zur Erzeugung von $[\text{M}]CH_2$ (Schema 1, Prozess ①) ist von konzeptionellem Interesse, da der Methylenkomplex ein potenzielles Intermediat in der metallvermittelten Umwandlung $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ darstellt.^[7] Um die Dehydrierung thermochemisch günstig zu gestalten, muss die Bindungsenergie $D_0(\text{M}-\text{CH}_2)$ der Metall-Methylen-Bindung größer sein als die Dehydrierungsenthalpie von Methan [Gleichung (5)].



Diese Bedingung trifft bei den „nackten“ Kationen der Übergangsmetalle nur auf einige der 5d-Elemente wie z. B. $\text{M}^+ = \text{Ta}, \text{W}, \text{Os}, \text{Ir}$ und Pt zu.^[8] Tatsächlich sind diese Kationen, im Unterschied zu den leichteren Metallen der 3d- und 4d-Reihen, in der Lage, Methan spontan in der Gasphase zu dehydrieren, ein Befund, der zum ersten Mal von Irikura und Beauchamp^[9] und später von anderen beschrieben wurde.^[10] Die bemerkenswerte Zunahme der Bindungsenergie von z. B. 74 kcal mol^{-1} (für $\text{Ni}^+ \text{-CH}_2$) zu $111 \text{ kcal mol}^{-1}$ (für $\text{Pt}^+ \text{-CH}_2$)^[11] lässt sich auf die große relativistische Stabilisierung^[12] des 6s-Orbitals von M^+ in den kationischen Komplexen $\text{M}^+ \text{-CH}_2$ zurückführen, wie am Beispiel von $\text{M} = \text{Pt}$ anhand von voll-relativistischen, vierkomponentigen Dirac-Fock-Coulomb-Rechnungen unter Einbeziehung von Korrelationseffekten gezeigt wurde.^[8,13] Bis zu 40 % der Bindungsstärke in $\text{Pt}^+ \text{-CH}_2$

[*] „[Relativistische Effekte] sind daher im Hinblick auf atomare und molekulare Strukturen und auf gewöhnliche chemische Reaktionen nicht von Bedeutung.“



Helmut Schwarz studierte von 1966–1971 Chemie an der Technischen Universität Berlin (TUB). Nach seiner Promotion (1972) unter der Anleitung von Ferdinand Bohlmann und seiner Habilitation an der TUB (1974) verbrachte er einige Zeit im Ausland (ETH Zürich, Universität von Cambridge, MIT Cambridge), bevor er zu seiner Alma Mater an das Institut für Chemie zurückkehrte. Schwarz arbeitete an 14 Forschungsinstituten in der ganzen Welt und hielt mehr als 900 eingeladene Vorträge oder Namensvortlesungen. Seit Januar 2008 ist er der Präsident der Alexander-von-Humboldt-Stiftung.

sind einem relativistischen Beitrag zuzuschreiben.^[8,12,13b]

Armentrout und Mitarbeiter haben ältere Arbeiten zu diesem Thema^[9] systematisch erweitert und darüber hinaus umfassende experimentelle und theoretische Studien zu den Systemen M^+/CH_4 ($M = \text{Re},$ ^[11b] $\text{W},$ ^[14] $\text{Ir},$ ^[15] und Ta ^[16]) durchgeführt. Höchst interessant war dabei der Befund, dass ein durch Spin-Bahn-Kopplung vermittelter Wechsel von einem High-spin- zu einem Low-spin-Zustand im Zuge der Dehydrierung und vor allem bei der Bildung des zentralen Insertionsintermediates $\text{H}-\text{M}^+-\text{CH}_3$ von entscheidender Bedeutung ist. Wie später noch in einem anderen Zusammenhang gezeigt wird, sind viele, durch Übergangsmetalle vermittelte Reaktionen durch das Reaktionsprofil einer Zweizustandsreaktivität (two-state reactivity, TSR)^[17] gekennzeichnet, bei denen in *thermischen* Reaktionen ein angeregter Zustand eine zentrale Rolle spielt.

Auch bei der unerwarteten thermischen Dehydrierung von CH_4 durch atomares As^+ , als Vertreter eines Hauptgruppenelements, spielt TSR eine Rolle.^[18] Wie in Abbildung 1 gezeigt, erfolgt im Zuge der oxidativen Addition, d.h. zwischen dem Begegnungskomplex **As-2** und dem Intermediat **As-3**, ein Wechsel vom Tripletts-Grundzustand des Reaktantenpaares $\text{As}^+({}^3P_0)/\text{CH}_4$ über einen Kreuzungspunkt minimaler Energie (minimal-energy crossing point, MECP) zum angeregten Singulett-Zustand. Verlief die Reaktion

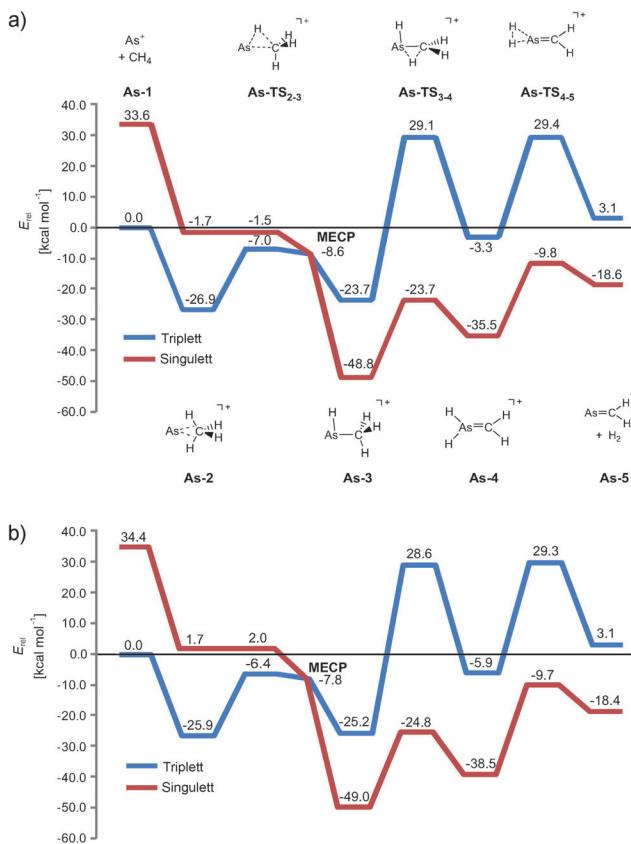
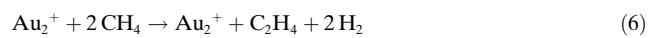


Abbildung 1. Potentialflächen (potential-energy surfaces, PESs) der Dehydrierung von Methan durch atomares As^+ , a) berechnet auf einem B3LYP/CC-pVTZ-DK-Niveau, einschließlich DKH2, und b) berechnet auf einem B3LYP/6-311++G**-Niveau ohne Berücksichtigung von relativistischen Effekten (aus Lit. [18b]).

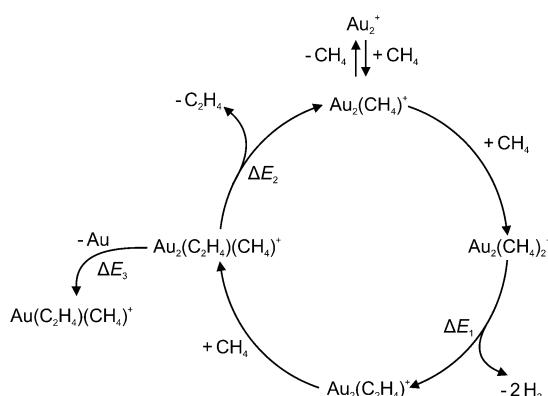
ausschließlich im Tripletts-Grundzustand, dann müssten energetisch sehr anspruchsvolle Übergangszustände überwunden werden (z.B. $\text{As-TS}_{3,4}$ oder $\text{As-TS}_{4,5}$). Stattdessen ermöglicht der Spinwechsel die Reaktion unter thermischen Bedingungen. Interessanterweise zeigt ein Vergleich der Abbildungen 1a und b, dass skalarrelativistische Effekte hier *keinen* wesentlichen Einfluss auf die energetischen Eigenchaften der Hyperfläche haben. Schließlich sei noch die thermische Dehydrierung von Methan durch doppelt geladenes Ta^{2+} ^[19a] oder durch die Actinoide Th , Th^+ und Th^{2+} ^[19b-f] erwähnt, bei denen ebenfalls TSR-Szenarien eine Rolle spielen.

Einschränkend muss natürlich erwähnt werden, dass „nackte“ Metall-Kationen zu Recht als extreme „Reagenzien“ kritisiert wurden und dass ihre Reaktionen in der Gasphase nicht zwingende für Prozesse relevant sind, die in Lösung oder auf Oberflächen ablaufen – das reduktionistische Prinzip „verringerte Komplexität“ kann leicht überstrapaziert werden. Geeignete Modelle als atomare Ionen stellen Cluster dar, von denen beispielsweise vermutet wird, dass Ansammlungen von ihnen die reaktiven Zentren auf Oberflächen darstellen könnten.^[20] Tatsächlich reagieren großenselektierte neutrale Platincluster nicht nur mit Methan, sondern sie zeigen gleichzeitig eine deutliche Größenabhängigkeit der Reaktivität bei der Dehydrierung; die Existenz freier Valenzen scheint dabei von entscheidender Bedeutung zu sein.^[21] Ein analoges Verhalten ist auch für geladene Pt_n^{+-} -Cluster ($n = 1-21$) beobachtet worden, die in Bezug auf Ladung und Clustergröße folgende Kennzeichen aufweisen: 1) Kationische Cluster sind wegen ihres elektrophilen Charakters gemäß dem Mechanismus der C-H-Bindungsaktivierung im Allgemeinen reaktiver als die entsprechenden anionischen Spezies, wobei neutrale Cluster hinsichtlich ihrer Reaktivität zwischen den beiden geladenen Systemen liegen, und 2) die Reaktionsbereitschaft sinkt mit steigender Clustergröße.^[22] Die anomal geringe Reaktivität von Pt_4^{+} ^[22] ist auf eine mangelnde thermochemische Triebkraft zurückgeführt worden.^[23c] Eine effiziente Dehydrierung von CH_4 bei Raumtemperatur beobachtet man auch für die gemischten kationischen Cluster MPt^+ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) oder für Rh_2^+ ^[5c,d,23]

Ein bemerkenswerter Einfluss der Clustergröße auf die katalytische Aktivierung von Methan wurde von Bernhardt, Landman und Mitarbeiter beschrieben.^[24] Während Methan gegenüber atomarem Au^+ in dessen Grundzustand (1S_0) völlig inert ist,^[25] vermittelte isolierte Au_2^+ -Cluster bei relativ hohem Substratdruck die C-C-Kupplung von Methan unter Bildung von Ethen [Gleichung (6)].



In dieser experimentellen und theoretischen Studie wurden ca. 10^6 massenselektierte Au_2^+ -Ionen für einige hundert Mikrosekunden bei einem Druck von ca. 1 Pa in einem CH_4/He -Gasgemisch in einer Ionenfalle (die man auch als das „Reagenzglas“ des Gasphasen-Chemikers bezeichnen könnte) gehalten, wobei die Temperatur zwischen 200 und 300 K variierte. Unter diesen Bedingungen findet der in Schema 2 gezeigte Katalyzyklus statt, dessen relevante



Schema 2. Vereinfachtes Schema des Katalysezyklus der C-C-Kupplung von Methan (aus Lit. [24]).

thermodynamische und kinetische Parameter im Detail ermittelt wurden. Hiervon sind folgende erwähnenswert: 1) Durch den relativ hohen Druck können die Reaktionsintermediate durch Kollisionen stabilisiert werden und sind dadurch experimentell zugänglich; ferner ermöglicht die Variation der Temperatur die Untersuchung endothermer Prozesse. 2) Die Befunde demonstrieren, dass eine oxidative Kupplung von Methan (OCM) unter thermischen Bedingungen möglich ist. 3) Methan übernimmt in den Multikollisionsexperimenten (Schema 2) nicht nur die Rolle des Reaktanten, sondern dient gleichzeitig als ein Ligand, der das Produkt C_2H_4 vom Katalysator Au_2^+ freisetzen kann. 4) Das Arbeiten bei „hohem“ Druck mindert das oft erwähnte und bemängelte Problem stark unterschiedlicher Druckverhältnisse („pressure-gap problem“) zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase; dadurch gewinnen solche Modellstudien wieder eine größere Bedeutung für das Verständnis realer Katalysatoren.^[3b,26] Im Folgenden soll auf einige Aspekte der in Schema 2 dargestellten Prozesse kurz eingegangen werden. ΔE_1 stellt die Gesamtbarriere dar, die sich aus der Sequenz von C-H-Bindungsaktivierungen, Bildung einer H-H-Bindung und Eliminierung von H_2 zusammensetzt; hierfür sind Temperaturen von über 250 K nötig. Die zweite Barriere (ΔE_2) muss mit der Freisetzung von C_2H_4 aus dem Intermediat $Au_2(C_2H_4)(CH_4)^+$ deshalb in einem Zusammenhang stehen, weil dieses Intermediat nur zwischen 250 und 270 K detektiert wird, nicht aber bei Temperaturen > 300 K. Eine weitere Barriere (ΔE_3) ist mit dem Zerfall des Clusters verbunden. Wie schon in einem Highlight-Artikel festgestellt wurde,^[27] sind diese Ergebnisse – ganz abgesehen von ihrer grundlegenden wissenschaftlichen Bedeutung – vermutlich auch von größerer praktischer Bedeutung für das Design von neuen Katalysatoren.

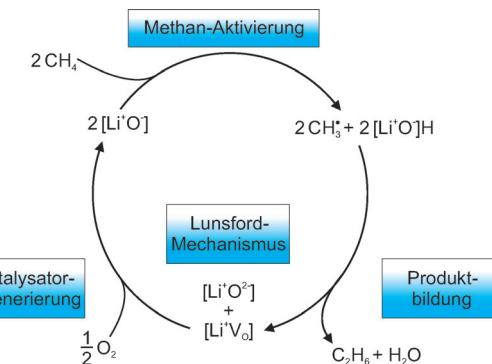
Schließlich soll noch erwähnt werden, dass auch in einer clustervermittelten σ -Bindungsaktivierung die Kupplung von CH_4 realisiert wurde. Hier aktiviert *atomares* Ti^+ bei erhöhtem CH_4 -Druck Methan unter thermischen Bedingungen, und die CH_n -Fragmente ($n = 2, 3$) in den $Ti(CH_4)_m^+$ -Clustern werden oxidativ zu C_2H_4 verknüpft.^[28,29]

3. Wasserstoffabstraktion von Methan: Der erste Schritt im Lunsford-Mechanismus der oxidativen Kupplung von Methan (OCM)

Ein Großteil der Forschung zur direkten Umwandlung von Methan ist jener Reaktion gewidmet, bei der Methan und Sauerstoff bei hohen Temperaturen ($> 650^\circ C$) katalytisch zu Ethan und Wasser umgesetzt werden [Gleichung (7)].^[2d,30]



Die grundlegenden Aspekte dieser Reaktion enthalten sowohl eine heterogene Komponente, d.h. die Aktivierung von CH_4 auf einer (typischerweise dotierten) Metallocid-Oberfläche, und einen homogenen Teil, in dem in der Gasphase die Kupplung von freien Methylradikalen und die anschließende Dehydrierung $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4$ erfolgen. Im Mittelpunkt der kontroversen Debatten^[31] steht derzeit die Natur der aktiven Spezies, bei der es sich nach Lunsford^[30b,32] um ein sauerstoffzentriertes Radikal handelt (Schema 3). Hinsichtlich des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes besteht Konsens, dass es sich hierbei um den homolytischen Bruch der C-H-Bindung von Methan handelt.^[33]



Schema 3. Der Lunsford-Mechanismus^[32] der oxidativen Kupplung von Methan (aus Lit. [31b]).

Einen zwingenden Beweis, dass bei der Wasserstoffabstraktion durch Metallocide sauerstoffzentrierte Radikale eine entscheidende Rolle spielen, liefern Gasphasenexperimente mit massenselektierten, elektronisch kalten Metallocid-Ionen; diese Studien gewähren darüber hinaus Einblicke in die Mechanismen der Elementarschritte und verdeutlichen die Rolle von $[M]$.



Die Untersuchungen erstrecken sich von einfachen Übergangsmetallbasierten Oxiden wie OsO_4^{+4} ,^[9a] FeO^{+4} ,^[34] MnO^{+4} ,^[35] MoO_3^{+4} ,^[36] $V_4O_{10}^{+4}$,^[37] TiO_2^{+4} ,^[38] ZrO_2^{+4} ,^[38] und den dazugehörigen oligomeren Clustern,^[39] bis zu den Oxiden der Hauptgruppenelemente, wie z.B. MgO^{+4} ,^[40] MO^{+4} ($M = Ca, Sr, Ba$),^[41] PbO^{+4} ,^[42] sie umfassen außerdem das nichtmetallische SO_2^{+4} ,^[43] die gemischten Metall/Nichtmetall-Cluster $P_nV_{4-n}O_{10}^{+4}$ ($n = 1, 2, 4$),^[44] Dimetallocide $AlVO_4^{+4}$,^[45] sowie

die oligomeren Cluster $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^{+*}$ ($n=3-5$).^[46] Interessanterweise haben alle Systeme mehrere Eigenschaften gemeinsam: 1) Eine effiziente homolytische C-H-Bindungsaktivierung, entsprechend Gleichung (8), läuft bei Raumtemperatur ab, und die Ursache hierfür liegt in einer günstigen Thermochemie: Die Wasserstoffaffinität der Element-Oxid-Spezies ist ausnahmslos größer als die C-H-Bindungsstärke in Methan. 2) Theoretischen Untersuchungen zufolge ist die Spindichte in allen untersuchten radikalischen Element-Oxiden auf einem terminalen Sauerstoffatom lokalisiert.

Die maßgebliche Rolle von sauerstoffzentrierten Radikalen spiegelt sich außerdem in folgenden experimentellen und theoretischen Befunden eindrucksvoll wider: 1) Von den oligomeren Clustern $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n^{+*}$ ($n=3-5$) reagieren nur diejenigen spontan bei Raumtemperatur entsprechend Gleichung (8), die eine *gerade* Zahl an Aluminiumatomen enthalten, also $\text{Al}_6\text{O}_9^{+*}$, $\text{Al}_8\text{O}_{12}^{+*}$ und $\text{Al}_{10}\text{O}_{15}^{+*}$. Bei Clustern mit einer *ungeraden* Zahl an Aluminiumatomen, wie $\text{Al}_7\text{O}_9^{+}$ ($n=9, 10, 11$) oder $\text{Al}_9\text{O}_n^{+}$ ($n=13, 14$), bei denen es sich nicht um radikalische Spezies handelt, unterbleibt die Reaktion mit CH_4 .^[46] 2) Im Unterschied zu dem offenschaligen Cluster $\text{Al}_3\text{VO}_7^{+*}$, bei dem die Spindichte allerdings auf einem verbrückenden statt auf einem terminalen Sauerstoffatom lokalisiert ist und bei dem auch keine Aktivierung von Methan beobachtet wird, spaltet das verwandte System AlVO_4^{+*} bei Raumtemperatur die C-H-Bindung von CH_4 . DFT-Rechnungen zufolge wird der Wasserstoff dabei ausschließlich auf die terminale Al-O-Gruppe und nicht auf die V-O-Einheit übertragen, denn das ungepaarte Elektron ist am Sauerstoffatom von Al-O lokalisiert (Abbildung 2).^[45a] Eine ver-

letzteren übernimmt das Metall eine vermittelnde Rolle bei der Wasserstoffübertragung vom Kohlenstoff- zum Sauerstoffatom. Für beide Mechanismen gibt es eindrucksvolle Beispiele; SO_2^{+*} , AlVO_4^{+*} und $\text{P}_n\text{V}_{4-n}\text{O}_{10}^{+*}$ ($n=0, 1, 2, 4$) reagieren nach dem „harpoon“-Mechanismus; hingegen sind MgO^{+*} , PbO^{+*} , MnO^{+*} , FeO^{+*} und MoO_3^{+*} als Vertreter des indirekten Reaktionsweges bekannt. Beide mechanistischen Varianten werden später beschrieben.

In der Gasphasenreaktion des mehrkernigen Oxidclusters $\text{V}_4\text{O}_{10}^{+*}$ mit Methan^[48] bildet sich offenbar kein langlebiger Begegnungskomplex $\text{V}_4\text{O}_{10}^{+*}/\text{CH}_4$; stattdessen erfolgt in einer stark exothermen Reaktion direkt und barrierefrei die Abstraktion eines Wasserstoffs von Methan (Abbildung 3). Aus dem so gebildeten Intermediat $[\text{V}_4\text{O}_9\text{OH}]^{+*}\cdots\text{CH}_3$ wird das nur schwach gebundene Methylradikal freigesetzt.^[37]

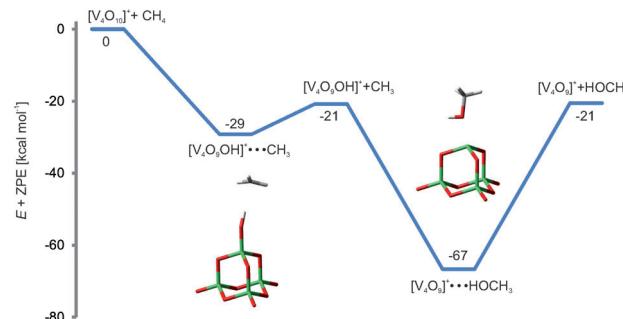


Abbildung 3. Energiediagramm der Reaktion von $\text{V}_4\text{O}_{10}^{+*}$ mit Methan, berechnet auf einem B3LYP/TZVP-Niveau. Die relativen Energien (in kcal mol^{-1}) beziehen sich auf den Eintrittskanal; Nullpunktsschwingungsenergien sind berücksichtigt (aus Lit. [37]).

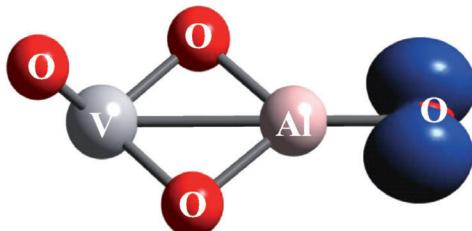


Abbildung 2. Berechnete Verteilung der Spindichte (in blau) in der optimierten Struktur von AlVO_4^{+*} im Grundzustand (aus Lit. [45a]).

gleichbare Selektivität findet man auch für die gemischten $\text{P}_n\text{V}_{4-n}\text{O}_{10}^{+*}$ -Cluster ($n=1, 2$) sowie die gemischten radikal-kationischen Cluster von Vanadium-Silicium-Oxiden, in denen das ungepaarte Elektron an den terminalen P-O- bzw. Si-O-Gruppen lokalisiert ist.^[44b,c,45b] 3) Theoretische Arbeiten sagen für die exotherme Wasserstoffabstraktion im geschlossenschaligen System CaO/CH_4 eine unter Normalbedingungen unüberwindbar hohe Barriere voraus;^[47] dieses Ergebnis steht im deutlichen Gegensatz zur hohen Reaktivität, die für das offenschalige Paar $\text{CaO}^{+*}/\text{CH}_4$ experimentell beobachtet wird.^[41]

Für den Mechanismus der Wasserstoffabstraktion aus CH_4 sind zwei Szenarien beschrieben worden, ein direkter („harpoon“-Mechanismus) und ein indirekter Prozess; im

Verlauf dieses ziemlich effizienten Prozesses, der mit 60% der Stoßrate erfolgt und mit einem intramolekularen kinetischen Isotopeneffekt von 1.35 behaftet ist,^[37,49] wird durch Moleküldynamik(MD)-Simulationen unterstützt, Abbildung 4 und Abbildung 5. In den ersten 450 fs verringert sich die potentielle Energie kontinuierlich aufgrund einer

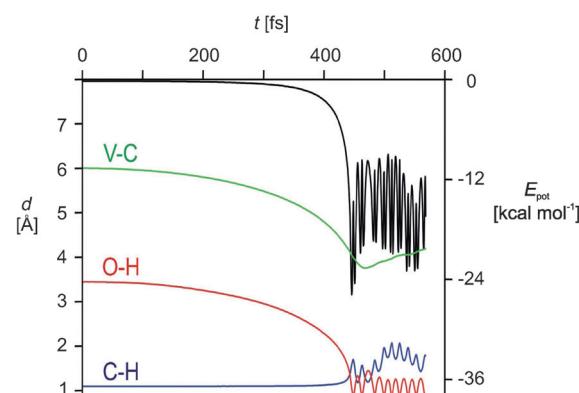


Abbildung 4. MD-Simulation der Veränderung von potentieller Energie und von Bindungslängen in der Reaktion von $\text{V}_4\text{O}_{10}^{+*}$ mit Methan. Die Energie ist in schwarz, $d(\text{C}-\text{H})$ in blau, $d(\text{O}-\text{H})$ in rot und $d(\text{V}-\text{C})$ in grün gezeigt. Die Fluktuationen nach 450 fs entsprechen hauptsächlich der Stretschwingerung der OH-Gruppe (aus Lit. [37]).

geringen attraktiven Wechselwirkung zwischen Methan und dem ionischen Cluster; dies ist ein Hinweis auf eine barrierefreie Reaktion. In dieser Zeitspanne verkürzen sich die O-H- und V-C-Abstände, während die C-H-Bindung gedehnt wird. Nach 450 fs hat das System ca. 24.5 kcal mol⁻¹ an innerer Energie gewonnen, die vorwiegend in die Streckungsmoden der C-H- und O-H-Bindung transferiert wird: Das Wasserstoffatom oszilliert zwischen dem Vanadylsauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe. Die Abspaltung des CH₃-Radikals setzt nach ca. 470 fs ein, was an der nun einsetzenden Verlängerung des V-C-Abstandes erkennbar ist, der sich bis zu diesem Zeitpunkt stetig verkürzt hatte.

Der Reaktionsverlauf ist auch aus der Verteilung der berechneten Spindichten ersichtlich (Abbildung 5). Im Anfangsstadium (Struktur a), ist die Spindichte gegenüber dem

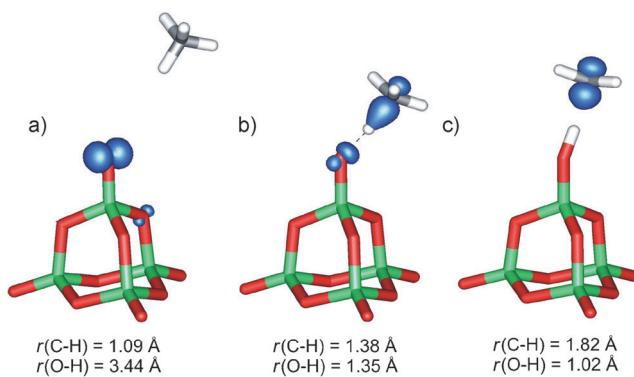


Abbildung 5. Berechnete Spindichten im Verlauf der Reaktion von V₄O₁₀⁺* mit Methan nach a) 0 fs und b) 443 fs. c) Berechnete Spindichten in der Struktur des geometrieeoptimierten Reaktionsproduktes. Die C-H- und O-H-Abstände sind unter den jeweiligen Strukturen angegeben (aus Lit. [37]).

isolierten V₄O₁₀⁺-Cluster kaum verändert und nur ein wenig mehr delokalisiert. Struktur b stellt die Situation nach 443 fs dar. Zu diesem Zeitpunkt, an dem die O-H- und C-H-Abstände nahezu identisch sind, verteilt sich die Spindichte zwischen dem Vanadylsauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom und ist entlang der O-H-C-Achse polarisiert. Im Produkt (Struktur c) ist mit der Ausbildung des Methylradikals die Übertragung der Spindichte auf das Kohlenstoffatom abgeschlossen.

Ein Beispiel für eine thermische, *metallvermittelte* Wasserstoffabstraktion aus CH₄ liefert die Reaktion des zweiatomigen MgO⁺; die in Abbildung 6 skizzieren Charakteristika treffen auch auf die Reaktionen von CH₄ mit PbO⁺, MnO⁺, FeO⁺ und MoO₃⁺ zu. Zunächst entsteht der Begegnungskomplex CH₄...Mg²⁺...O⁻, in dem der Spin fast ausschließlich auf dem Sauerstoffatom lokalisiert ist. Im nächsten Schritt bewegt sich das Methanmoleköl vom Magnesiumatom in Richtung des Sauerstoffatoms, auf welches schließlich ein Wasserstoffatom übertragen wird. Es wird ein Intermediat H₃C...Mg⁺-OH gebildet, das aus einem schwach gebundenen Methylradikal und protoniertem Magnesium-oxid besteht. Die Spindichte ist in diesem Komplex zu 98 %

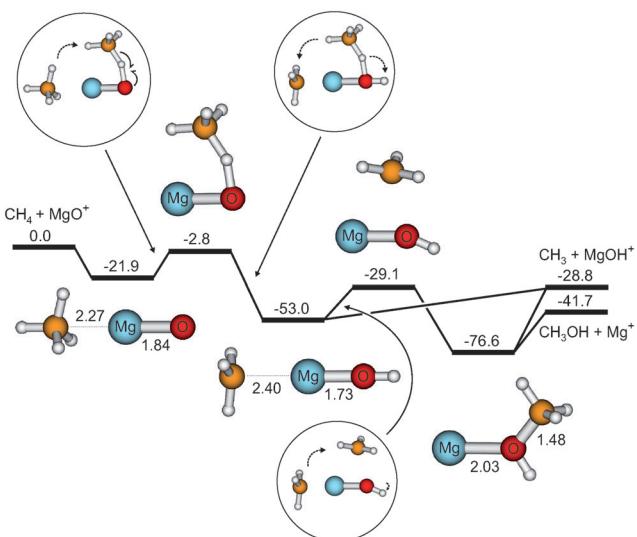


Abbildung 6. Potentialfläche (in kcal mol⁻¹) der Reaktion von MgO⁺ mit CH₄, berechnet auf einem MP2/6-311 + G(2d,2p)-Niveau; ausgewählte Bindungsängste sind in Å angegeben. In den eingekreisten Strukturen sind Umlagerungen entlang der Reaktionskoordinate angegeben (aus Lit. [40]).

auf dem Kohlenstoffatom lokalisiert. Das Intermediat verliert anschließend, entropisch kontrolliert, CH₃[·]; die alternative Bildung der Produktkombination Mg⁺/CH₃OH über einen Rebound-Mechanismus wäre thermodynamisch zwar günstiger, ist aber wegen einer kinetischen Barriere weniger attraktiv.^[40]

Abschließend sei bemerkt, dass in dem hier diskutierten Kontext kinetische Isotopeneffekte als experimentelle Sonde zur mechanistischen Klassifizierung von homolytischen C-H-Bindungsbrüchen brauchbar zu sein scheinen. Wie schon erwähnt, ist die direkte Wasserstoffabstraktion durch relativ kleine KIEs charakterisiert; die indirekten metallvermittelten homolytischen Spaltungen von C-H-Bindungen weisen hingegen größere KIEs auf, die typischerweise bei Werten > 2.0 liegen. Wie von Schröder et al. eingehend diskutiert,^[50] steht die Größe der KIEs für einen bestimmten Reaktions- typus ferner in einem Zusammenhang mit der Gesamtgeschwindigkeit der Wasserstoffabstraktion. Die Zunahme der intermolekularen KIEs von 1.3 für MgO⁺, über 2.1 und 2.4 für CaO⁺ und SrO⁺ zu 3.2 für BaO⁺, die in den Reaktionen mit CH₄ und CD₄ bestimmt wurden,^[41] korreliert mit einer Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten, und zwar von 3.9×10^{-10} cm³Moleköl⁻¹s⁻¹ für MgO⁺, über 2.9×10^{-10} für CaO⁺ zu 9.8×10^{-11} und 1.1×10^{-11} für SrO⁺ und BaO⁺.^[41,50] Für die Katalyse bedeutet dieser Befund, dass weniger reaktive Oxidationsmittel höhere Selektivitäten aufweisen (erkennbar an der Zunahme der KIEs); dies ist offensichtlich im Einklang mit dem altbewährten Bell-Evans-Polanyi-Prinzip.^[51]

4. Die Umwandlung von Methan zu Methanol: Das Konzept der Zweizustandsreaktivität als des Rätsels Lösung

„Dem Anwenden muss das Erkennen vorausgehen.“

Max Planck, 1919^[52]

Max Plancks Kommentar anlässlich der Entscheidung, den Nobelpreis für Chemie (1918) an Fritz Haber zu verleihen, den er auf der Jahresversammlung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft am 29. Oktober 1919 in einem anderen Zusammenhang wiederholte, dient bis heute der Max-Planck-Gesellschaft nicht nur als Leitspruch, sondern charakterisiert gleichzeitig das außergewöhnliche Talent Habers, in den Naturwissenschaften Zusammenhänge zwischen Theorie und Praxis zu erkennen und diese zu nutzen. Mit den Worten von Bernal war Haber „die weltweit größte Autorität im Hinblick auf die Beziehungen zwischen Wissenschaft (hier: akademische Welt) und Industrie“.^[53]

Die direkte Bildung von Methanol und Formaldehyd aus Methan unter Normalbedingungen^[2] birgt möglicherweise das größte Potential für eine grundlegende Verbesserung der Technologie der Methan-Konvertierung. In jedem Fall trifft Sir Derek Bartons berühmtes Diktum^[2a] über „Holy Grails in Chemistry“^[54] auf die Oxygenierung von C-H-Bindungen, wie z.B. die Reaktion in Gleichung (1), zu, ein Prozess, der angesichts der Komplexität nur auf dem Papier einfach aussieht.^[55,56] In der Wirklichkeit wird man hingegen mit einigen Herausforderungen konfrontiert:

- 1) *unausgewogene Stöchiometrie*: Ein Sauerstoffatom bleibt in Gleichung (1) übrig;
- 2) Das *Problem der Überoxidation*: Beide Oxidationsprodukte, sowohl CH_3OH als auch CH_2O , sind kinetisch viel leichter zu oxidieren als das Ausgangsmolekül CH_4 , welches thermodynamisch starke und kinetisch inerte C-H-Bindungen aufweist;
- 3) *Spin-Dilemma*: Wird O_2 als terminales Oxidationsmittel benutzt, dann ist die Reaktion spinverboten, da sowohl Methan als auch Methanol einen Singulett-Grundzustand haben.

Die Natur hat diese Probleme evolutiv durch das Enzym Monoxygenase (MMO) gelöst; MMO enthält im aktiven Zentrum einen strukturell relativ einfach gebauten, doppelt sauerstoffverbrückten, zweikernigen Eisencluster.^[57] Die Perfektion der MMO vor Augen, behelfen sich Chemiker mit In-vitro-Modellsystemen, wie FePO_4 , für das die Produktion von CH_3OH und CH_2O tatsächlich beobachtet wird, wenn H_2 in Gegenwart dieses Katalysators mit einer Mischung aus CH_4 und O_2 zur Reaktion gebracht wird.^[58] Die beiden Oxidationsprodukte werden zwar mit einer Selektivität von 23% bzw. 45% gebildet, allerding ist der Methan-Umsatz (ca. 0.6%) enttäuschend gering. Mechanistisch reizvoll, aber ähnlich unbefriedigend im Hinblick auf eine mögliche großindustrielle, ökonomisch tragbare und umweltfreundliche Funktionalisierung von Methan sind die Experimente von Periana et al.,^[2i,59a] in denen – in Analogie zu Shilovs bahnbrechenden Studien aus der Mitte des letzten Jahrhunderts^[60] – Platinverbindungen als Katalysator eingesetzt werden.

Gleches trifft auch auf die Au^0 -basierte Oxidation von CH_4 durch H_2SO_4 zu.^[59b] Vielversprechender, hinsichtlich einer praktischen Anwendung, sind dagegen Experimente, in denen platinbasierte Verbindungen als *Feststoffkatalysatoren* eingesetzt werden.^[59c,d]

In den letzten zwei Jahrzehnten konnten durch das glückliche Zusammenspiel von theoretischen Studien und modernen Gasphasenexperimenten unter Verwendung massenselektierter, kationischer Metalloxide MO^+ grundlegende Einsichten über Reaktionsmechanismen gewonnen und gleichzeitig fundamentale Widersprüche aufgelöst werden, mit denen man in zahlreichen, oft frustrierenden Experimenten, durchgeführt an Oberflächen oder in Lösung, konfrontiert worden war. Einige zentrale Aspekte dieser umfangreichen Arbeiten^[61] werden nachstehend erläutert. Zunächst soll ein Beispiel vorgestellt werden – ohne auf dieses faszinierende Thema im Detail einzugehen –, in dem das Verständnis einer einfachen Gasphasenreaktion [Gleichung (9a)] letztlich zur Aufklärung des Mechanismus der



komplexen, durch Cytochrom P-450 vermittelten Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen beigetragen und ferner eine Erklärung für die Präferenz von Wasserstoffabstraktion gegenüber kompetitiver Sauerstoffübertragung durch Nicht-Häm-Eisen(IV)-Oxide geliefert hat.^[62]

In der stöchiometrischen Modellreaktion von MO^+ mit CH_4 in der Gasphase gibt es drei chemisch relevante Produktkanäle [Gleichung (9)]; die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Produktverteilungen dieser Prozesse werden sowohl durch die Thermochemie als auch durch die Spineigenschaften von MO^+ kontrolliert. Reaktion (9c) findet unter thermischen Bedingungen typischerweise nur mit Oxiden der 5d-Reihe statt.^[7] In diesem Abschnitt konzentrieren wir uns auf die Eigenschaften jener Metalloxide, die für die Reaktion (9a) von besonderer Bedeutung sind, und in der das Insertionsintermediat $\text{H}_3\text{C-M}^+-\text{OH}$ eine Schlüsselposition einnimmt. Auch wenn die formale Oxidationsstufe M^{III} des Metalls sich beim Übergang von MO^+ zu $\text{H}_3\text{C-M}^+-\text{OH}$ nicht ändert, so sind doch die Bindungsverhältnisse in beiden Spezies grundlegend verschieden; diese Tatsache hat bedeutende Konsequenzen. Beispielsweise sind die Orbitale der 3d- und 4d-Metalle nicht geeignet, π -artige Doppelbindungen in MO^+ zu bilden; deshalb haben diese Monokationen auch einen High-spin-Grundzustand. Dagegen ist das Metall-Kation im Insertionsintermediat $\text{H}_3\text{C-M}^+-\text{OH}$ jeweils über σ -artige Bindungen mit den beiden Liganden verknüpft, d.h. hier sind gepaarte Spins und damit Low-spin-Komplexe bevorzugt. Dies führt dazu, dass sich die Potentialflächen im Zuge der Insertion kreuzen, und auf dem energetisch günstigsten Reaktionsweg notwendigerweise ein Spinwechsel von der High-spin- zur Low-spin-Potentialfläche involviert ist. Hat das Produkt-Ion M(OH)^+ wie auch MO^+ ebenfalls einen

High-spin-Grundzustand, so ist zur Erreichung des günstigsten Austrittskanal ein weiterer Spinwechsel erforderlich. Die detaillierte Analyse der Reaktionen von kationischen Metallociden führt schließlich – unter anderem – zur Aufstellung des Konzeptes der Zweizustandsreaktivität (two-state reactivity, TSR).^[17c,d,62,63] Dieses Konzept ist heute in verschiedenen Forschungsgebieten, weit über die Gasphasenchemie hinaus, verbreitet, wie z. B. in der metallorganischen Chemie^[64] oder in der Chemie von Metalloenzymen.^[62]

Am Beispiel der (grob vereinfachten) Potentialfläche der Reaktion von nacktem FeO^+ mit CH_4 (Abbildung 7) lässt sich die Zweizustandreaktivität gut verdeutlichen. Nach der Bil-

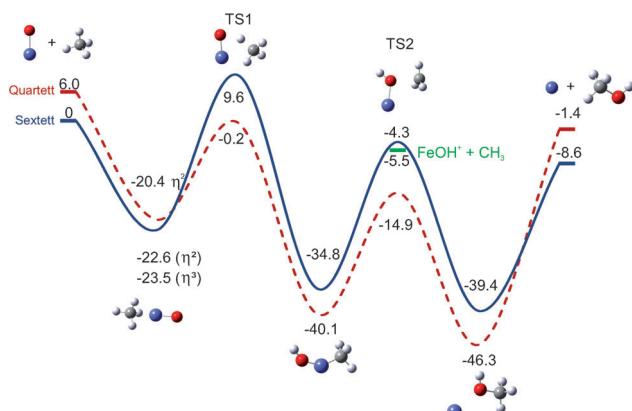


Abbildung 7. Schematische Potentialfläche der Reaktion $\text{FeO}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$. Die relativen Energien (kcal mol^{-1}) wurden auf dem CBS-QB3-Niveau berechnet (aus Lit. [34e]).

fung des Begegnungskomplexes $(\text{CH}_4)\text{FeO}^+$ erfolgt durch die Spin-Bahn-Kopplung ein Wechsel vom High-spin-Sextett-Grundzustand in den angeregten Quartett-Zustand;^[34e,65] unter thermischen Bedingungen ist das Insertionsintermediat $\text{H}_3\text{C}-\text{Fe}^+-\text{OH}$, über TS1, nur in diesem Zustand zugänglich: Es ist dem Spinwechsel geschuldet, dass die Reaktion unter Umgehung des energetisch anspruchsvollen Sextett-TS1 überhaupt ablaufen kann.

Ganz offensichtlich spielen angeregte Zustände in *thermischen* Reaktionen eine Rolle. Wie schon von Poli und Harvey erwähnt,^[64a] ist es der Spinwechsel, durch den manche Reaktionen unter thermischen Bedingungen überhaupt erst stattfinden können. Die Grundidee eines TSR-Szenarios ist in Abbildung 8 veranschaulicht, in der auch der springenden Punkt einer „Spinkatalyse“ enthalten ist: *Eine (thermische) Reaktion wird durch einen Spinwechsel beschleunigt, indem unter Vermeidung einer energetisch benachteiligten Übergangsstruktur andere, günstigere Reaktionswege zugänglich gemacht werden.*

Die Einzelheiten der Oxygenierung einer C-H-Bindung durch Metallocide MO^+ hängen im Hinblick auf die dazugehörigen PESs natürlich stark von der elektronischen Struktur des Übergangsmetalls M ab. Die umfangreichen experimentellen Untersuchungen zu den thermischen Reaktion von MO^+ (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni) mit CH_4 liefern eine nahezu perfekte Übereinstimmung mit theoretischen

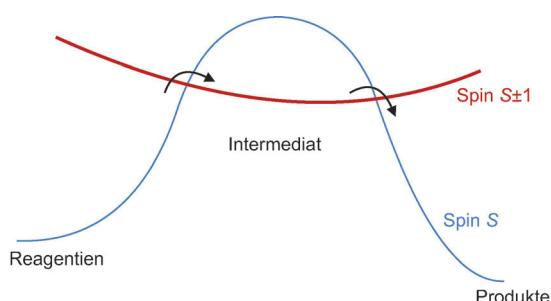


Abbildung 8. Qualitatives Energiprofil einer durch einen Spinwechsel beschleunigten Reaktion (aus Lit. [64a]).

schen Studien,^[4a,34a,b,35a,b,66] und einige generelle Trends sind erwähnenswert: Die Oxide der frühen 3d-Übergangsmetalle ScO^+ , TiO^+ , VO^+ , CrO^+ und MnO^+ haben einen Low-spin-Grundzustand; dadurch verändern sich die PESs dahingehend, dass der Spinwechsel nicht in der Nähe der Übergangsstruktur TS1 erfolgt (Abbildung 7), sondern näher bei TS2 liegt. Für diese Systeme ist deshalb nur ein einziger Spinwechsel nötig, da die Produkt-Ionen einen High-spin-Grundzustand haben. Allerdings sind die Reaktionen von ScO^+ , TiO^+ und VO^+ mit CH_4 wegen der hohen Bindungsenergien $D_0(\text{M}^+-\text{O}) (> 135 \text{ kcal mol}^{-1})$ endotherm; letztere übersteigen die Sauerstoffaffinität von CH_4 zur Erzeugung von CH_3OH ($90.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) erheblich. Da die Sauerstoffübertragung aus CrO^+ auch nur schwach exotherm ist, vermag keines dieser Oxide, Methan thermisch zu aktivieren.

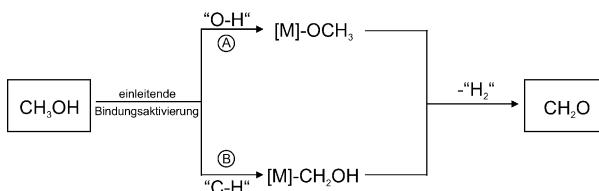
Dagegen reicht die Exothermie der Reaktion von MnO^+ mit Methan bereits aus, um unter C-H-Bindungsbruch das Intermediat $\text{H}_3\text{C}-\text{Mn}^+-\text{OH}$ zu bilden. Spinerlaubt und entropiebegünstigt kann anschließend ein Methylradikal abgespalten werden; der spinverbotene Rebound-Prozess, gefolgt von der Eliminierung von CH_3OH , ist damit nicht konkurrenzfähig. Ein anderes Bild ergibt sich für die Reaktion der späten Übergangsmetallocide CoO^+ und NiO^+ mit CH_4 , in der eine Spinvorkehr zum Low-spin-Zustand schon nahe des Eintrittskanals erfolgt; ein erneuter Spinwechsel zur Freisetzung von CH_3OH ist aufgrund der 3dⁿ-Konfiguration der Grundzustände der Metall-Ionen nicht erforderlich. Die experimentell beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten für die Erzeugung von CH_3OH aus CH_4 und MO^+ (M = Co, Ni) weichen trotz dieser Gemeinsamkeiten allerdings stark voneinander ab (mit einem Faktor > 20 zugunsten von NiO^+); dies ist auf die Details der PESs im Bereich der Insertion sowie auf unterschiedliche Spin-Bahn-Kopplungskonstanten zurückzuführen. Basierend auf theoretischen Untersuchungen darf CuO^+ als eines der stärksten Oxidationsmittel für Kohlenwasserstoffe unter allen binären Oxiden der 3d-Metalle angesehen werden. Eine experimentelle Verifizierung dieser Voraussage steht jedoch noch aus, da es wegen der geringen Bindungsenergie $D_0(\text{Cu}^+-\text{O})$ von $37.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bis heute nicht gelungen ist, dieses Oxid in der Gasphase in ausreichender Menge zu erzeugen und hinsichtlich einer stöchiometrischen oder katalytischen Umsetzung von Methan zu untersuchen (siehe aber Abschnitt 7).

Ein echter Katalysezyklus für die MO^+ -vermittelte Gasphasenoxidation $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ ist für FeO^+ ^[34a] bereits vor

einiger und für NiO^+ und PdO^+ in jüngerer Zeit realisiert worden.^[67] Rechnungen und experimentellen Befunden zu folge ist NiO^+ aufgrund seiner leichten Erzeugbarkeit und hohen Selektivität ein vielversprechender Kandidat. Gestützt durch theoretische und (für Eisen und Kupfer) experimentelle Untersuchungen werden auch jenen Studien gute Erfolgsaussichten bescheinigt, in denen mit NiO oder FeO dotierte Zeolithe als Katalysatoren für die Oxygenierung von CH_4 unter thermischen Bedingungen eingesetzt werden.^[68]

5. Über den detaillierten Mechanismus der $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ -Oxidation

Weltweit werden pro Jahr ungefähr 40 Millionen Tonnen Methanol produziert und zu den unterschiedlichsten chemischen Produkten weiterverarbeitet;^[2k] das wichtigste darunter ist Formaldehyd, das gleichzeitig eines der 25 Hauptprodukte der chemischen Industrie darstellt.^[2k,69] Die Umwandlung $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ soll im Folgenden unter mechanistischen Gesichtspunkten näher beleuchtet werden, wobei die Fragen sich auf folgende Aspekte konzentrieren: 1) Welche Bindung von Methanol wird zuerst aktiviert, das heißt, wird die durch den Metallkatalysator vermittelte Oxidation (Schema 4) be-



Schema 4. Reaktionswege der metallvermittelten Methanol-Formaldehyd-Umwandlung.

vorzugt durch eine Spaltung der stärkeren O-H- ($102.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder der schwächeren C-H-Bindung ($91.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) eingeleitet? 2) Welche der insgesamt zwei Wasserstoffübertragungen stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar? Zur Beantwortung dieser Fragen sollen zunächst Reaktionen von Methanol mit neutralen, in einer Matrix oder auf Oberflächen isolierten Atomen sowie mit nackten oder komplexierten Metall-Ionen in der Gasphase behandelt werden. Anschließend werden einige echte Katalysezyklen präsentiert, und schließlich wird ein Modellsystem mit einem wirklichen Katalysator verglichen.

5.1. Der erste Schritt: Spaltung der starken O-H- oder der schwächeren C-H-Bindung?

Werden isolierte Neutralatome ($\text{M} = \text{Fe},^{[70]} \text{Si},^{[71]} \text{B},^{[72]} \text{Be},^{[73]} \text{Mg},^{[73a]} \text{Sc},^{[74]} \text{Ti}^{[75]}$ oder $\text{Mn}^{[70a]}$) in einer Matrix durch thermische oder photochemische Anregung, kinetisch kontrolliert, mit Methanol zur Reaktion gebracht, dann erfolgt in den Begegnungskomplexen $\text{M}(\text{CH}_3\text{OH})$ ausnahmslos die Aktivierung der stärkeren O-H-Bindung (Schema 4, Reaktionsweg (A)) unter Bildung der jeweiligen $[\text{M}]\text{-OCH}_3$ -Spezi-

es.^[76] Auch in zahlreichen Untersuchungen zur Aktivierung von Methanol auf Oberflächen – unter Nutzung des gesamten Arsenals moderner Techniken der Oberflächenspektroskopie in Kombination mit aufwendigen theoretischen Studien – wird die bevorzugte Bildung eines Methoxy-Intermediates bestätigt.^[77] Die Oberflächenstudien behandeln unter anderem auch die Rolle der Trägersysteme und der formalen Oxidationsstufe der Metalloxide sowie die Auswirkungen der atomaren Struktur der Oberfläche auf die Selektivität der Reaktion. Ein wichtiges Resultat dieser Arbeiten ist, dass die zweite Stufe in der Reaktionssequenz $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow [\text{M}]\text{-OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$, d.h. die Aktivierung der C-H-Bindung im Methoxykomplex, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.^[77] Für die $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ -Konversion durch titanunterstützte Vanadate konnten, basierend auf umfangreichen theoretischen Untersuchungen, viele Fragen zum Mechanismus und zur Kinetik beantwortet werden; einige Schlussfolgerungen lauten:^[78]

- 1) Das zentrale Intermediat der Reaktion entspricht einer Methoxyspezies, die in ihrer stabilsten Form aus einer tetraedrisch koordinierten Vanadiumeinheit mit einer Vandylgruppe, einer Methoxygruppe und zwei verbrückenden V-O-Ti-Einheiten besteht. Für die katalytische Reaktivität wird eine Zwischenstufe mit einer fünffach koordinierten Vanadiumeinheit verantwortlich gemacht.
- 2) Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt im Oxidationsmechanismus wird die Übertragung eines Wasserstoffatoms aus dem $[\text{V}]\text{-OCH}_3$ -Intermediat auf das Sauerstoffatom einer V=O-Gruppe des Katalysators (mit einer Barriere von $41.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) oder auf ein verbrückendes O-Atom einer V-O-Ti-Einheit (mit einer Barriere von $46.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) angesehen. Beide Reaktionswege verlaufen nach einem TSR-Szenario unter Spinwechsel von der Singulett-Potentialfläche in den Triplett-Zustand.

Wie nicht anders zu erwarten, verläuft die Methanoloxidation auf Sauerstoff-*freien* Oberflächen nach einem anderen Mechanismus. Beispielsweise ist nach DFT-Rechnungen die Aktivierung der O-H-Bindung der erste wie auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des oxidativen Abbaus von CH_3OH auf einer Pt(111)-Oberfläche.^[79] Andere theoretische Arbeiten^[80] kommen hingegen zu dem Schluss, dass die Spaltung der C-H-Bindung den ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Oxidation von CH_3OH auf Pt(111) darstellt. Dieser Reaktionsweg ist im Vergleich zur alternativen O-H-Bindungsaktivierung um 12 kcal mol^{-1} begünstigt (Abbildung 9);^[80a] allerdings kann keiner der beiden Oxidationswege mit der Desorption des intakten Substrats von der Katalysatoroberfläche konkurrieren.

Auch der elektrochemische Abbau von CH_3OH auf Platinoberflächen scheint nach dem Mechanismus in Abbildung 9a abzulaufen; ein intermolekularer KIE von 3 für die Oxidation einer Mischung von $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OH}$ sowie die Abwesenheit eines KIE bei der Oxidation eines $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OD}$ -Gemisches wurden dahingehend interpretiert, dass bei dieser Reaktion ebenfalls der Weg über ein Hydroxymethyl-Intermediat bevorzugt ist.^[80,81] Theoretischen Voraussagen zufolge ist auch die Methanoloxidation auf subnanometrischen Palladiumclustern energetisch dann günstiger,

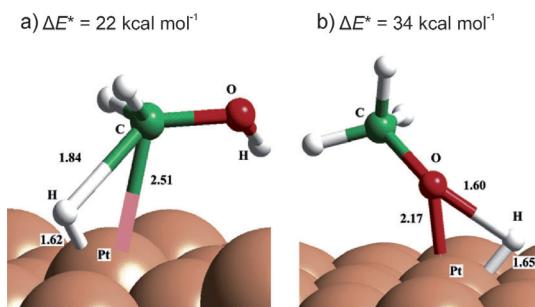
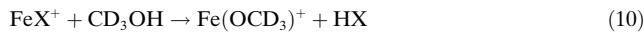


Abbildung 9. DFT-berechnete Übergangsstrukturen a) einer C-H- und b) einer O-H-Bindungsaktivierung von Methanol auf einer Pt(111)-Oberfläche; ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben (aus Lit. [80a]).

wenn die Reaktion mit einer C-H- statt mit einer O-H-Bindungsspaltung beginnt.^[82]

Im Laufe der letzten drei Jahrzehnte wurden viele Gasphasenexperimenten zur mechanistischen Untersuchung der $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ -Umwandlung auf strikt molekularer Ebene durchgeführt. Hierbei wurden sowohl kationische als auch anionische Reaktanten, nackte oder komplexierte Ionen wie auch Cluster unterschiedlicher Größe und Zusammensetzung als Reaktionspartner eingesetzt. Diese Studien lieferten zwar wichtige Ergebnisse, wie z. B. über die bemerkenswerten Effekte der Clustergröße,^[83g-k,n,q] die Rolle formaler Oxidationsstufen,^[83q] oder die Beobachtung ungewöhnlich großer Isotopeneffekte;^[83e] jedoch konnte in vielen dieser Arbeiten^[83] der erste Schritt der Reaktionssequenz mechanistisch nicht eindeutig als ein O-H- oder C-H-Bindungsbruch (Schema 4) identifiziert werden. Eine bevorzugte Aktivierung der O-H-Bindung von Methanol wird, basierend auf experimentellen Daten^[84a] und DFT-Rechnungen,^[84b] hingenommen für das System $\text{FeO}^+/\text{CH}_3\text{OH}$ vorgeschlagen. Ebenso ist die Reaktion massenselektierter Kationen FeX^+ ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}$) mit CD_3OH entsprechend Gleichung (10) eindeutig als eine

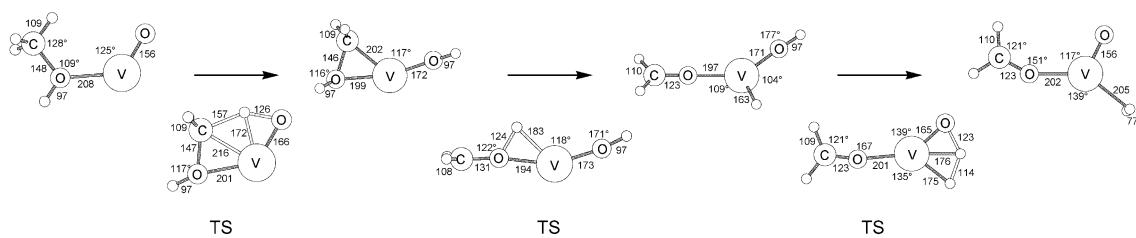


ausschließliche O-H-Aktivierung zu interpretieren,^[85a] während bei dem verwandten NiX^+ -System ($\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) bemerkenswerte Ligandeneffekte beobachtet worden sind, die das Verzweigungsverhältnis der konkurrenden O-H- und C-D-Bindungsaktivierungen von CD_3OH stark beeinflussen.^[85b] Beispielsweise bevorzugt $\text{Ni}(\text{OH})^+$ die Aktivierung der O-H-Bindung in CD_3OH , während NiBr^+ die Ak-

tivierung einer C-D-Bindung begünstigt.^[85b] Ferner hat man durch umfangreiche Markierungsexperimente und theoretische Arbeiten herausgefunden, dass im Initialschritt der Reaktion von VO_3^- mit Methanol spezifisch die O-H-Bindung aktiviert wird.^[86]

Beispiele von Gasphasenexperimenten, in denen die Oxidation von Methanol eindeutig mit der Aktivierung einer C-H-Bindung beginnt, sind eher selten. Die Reaktion von $\text{Mn}(\text{CO})_3^-$ mit Methanol stellt eine dieser Ausnahmen dar, bei der im ersten Schritt eine C-H-Bindungsaktivierung des Substrats stattfindet; dieser Schritt ist auch geschwindigkeitsbestimmend.^[86a] In den Reaktionen von ionischen Cobaltclustern Co_n^+ ($n=4, 5$) mit CD_3OH wird ebenfalls ausschließlich die Eliminierung von D_2 beobachtet.^[86b] Für die Oxidation von Methanol durch Ferrat-Ionen FeO_4^{2-} sind mehrere Reaktionswege theoretisch untersucht worden, und offensichtlich konkurrieren hier die C-H- und O-H-Bindungsaktivierungen miteinander.^[87] In diesen Studien wurden auch die KIEs als Sonde zur Unterscheidung mechanistischer Szenarien berechnet; diese theoretischen Voraussagen harren allerdings noch einer experimentellen Bestätigung. Für die Dehydrierung von CH_3OH durch einkernige Vanadiumoxid-Kationen liefern Theorie und Experiment eine kohärente Beschreibung. Die Reaktion beginnt mit der Aktivierung der C-H-Bindung, und die Oxidationsstufe des Metalls bleibt bei diesem Schritt erhalten (Schema 5). Ein Wechsel vom Triplet-Grundzustand in angeregte Singulett-Zustände ist für dieses System ohne Bedeutung, da beide Zustände für alle Intermediate und Übergangsstrukturen energetisch so weit auseinanderliegen, dass es zu keiner Kreuzung zwischen den beiden Potentialflächen kommt.^[88]

Interessant sind auch die theoretischen Arbeiten von Baerends und Mitarbeitern,^[89] die die $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ -Oxidation mit dem Fenton-Reagens durch DFT-Rechnungen sowohl an isolierten mikrosolvatisierten Clustern in der Gasphase wie auch in wässriger Lösung untersucht haben. Die beiden postulierten Reaktionsmechanismen passen gut zur Doppelnatur der aktiven Fe-Spezies: 1) Es gibt einen direkten Reaktionspfad, in dem die hochvalente $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ -Einheit homolytisch ein Wasserstoffatom aus der Methylgruppe abstrahiert (Schema 4, Reaktion ⑧); 2) die Reaktion erfolgt über einen Koordinationsmechanismus, in dem nach der Komplexierung die O-H-Bindung des Substrats heterolytisch unter Erzeugung einer $\text{Fe}(\text{OCH}_3)$ -Spezies gebrochen wird (Schema 4, Reaktion ⑨). Unter Berücksichtigung der hohen Ladung der reaktiven Spezies sind die prognostizierten großen Solvenseffekte nicht verwunderlich; folglich werden



Schema 5. Vorgeschlagener Mechanismus und relevante geometrische Daten (Bindungslängen in pm) der Triplet-Spezies für die Reaktion von VO^+ mit CH_3OH (aus Lit. [88]).

auch die berechneten Energiebarrieren von einer Änderung in der Mikroumgebung der Cluster stark beeinflusst.^[89]

Eine bemerkenswerte Metallabhängigkeit der konkurrierenden Aktivierung von C-H- und O-H-Bindungen von Methanol wurde auch bei der Elektrospray-Ionisierung von methanolischen Lösungen von MX_2 ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}; \text{X} = \text{Br, I}$) beobachtet.^[90-92] Wie in Abbildung 10 gezeigt, wird in dem Fe-System die Hydroxygruppe des ESI-Lösungsmittels aktiviert, während durch das Ni-Salz nur C-H-Bindungen gebrochen werden und in dem Cobaltsystem beide Prozesse stattfinden.^[90a]

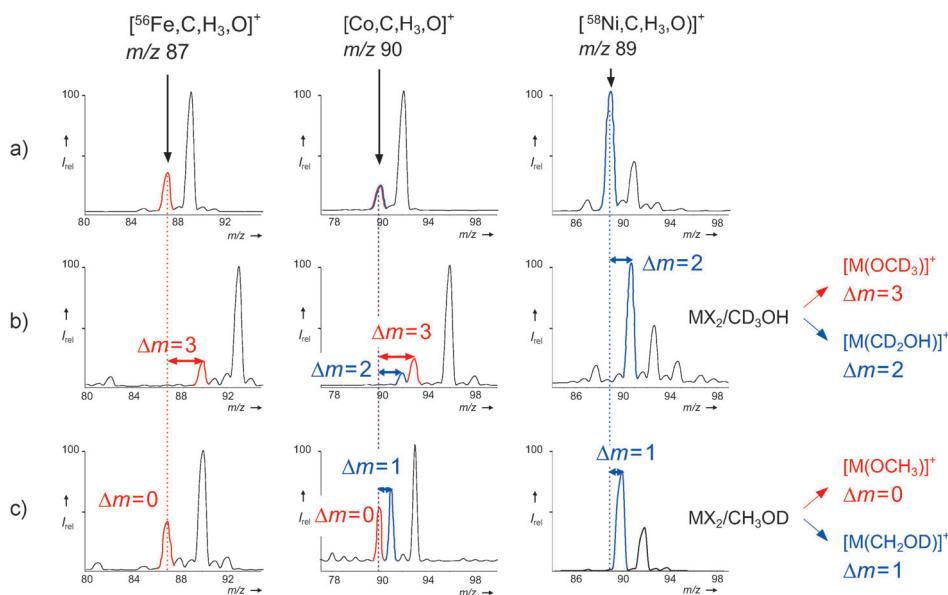


Abbildung 10. Auszug aus einem ESI-Quellspektrum von Fe-, Co- und Ni-Halogeniden MX_2 ($\text{X} = \text{Br, I}$), die in a) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{CD}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ und c) $\text{CH}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ gelöst sind (aus Lit. [90a]).

Die Kombination der Markierungsexperimente (Abbildung 10) mit den in Kollisionsexperimenten beobachteten, strukturspezifischen Fragmentierungsmustern der unter ESI-Bedingungen erzeugten $[\text{M,C,H}_3,\text{O}]^+$ -Produkt-Ionen, liefert überzeugende Belege für die ausschließliche Bildung von $\text{Fe}(\text{OCH}_3)^+$ und $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH})^+$ sowie einer Mischung aus $\text{Co}(\text{OCH}_3)^+$ und $\text{Co}(\text{CH}_2\text{OH})^+$, mit einer Präferenz für $\text{Co}(\text{OCH}_3)^+$.^[90a] Eine Mischung der Isomeren $\text{Rh}(\text{OCH}_3)$ und $\text{Rh}(\text{CH}_2\text{OH})$ mit vergleichbaren Rh-O- und Rh-C-Bindungsdissoziationsenergien entsteht interessanterweise auch in Reaktionen von Rhodium(I)-Porphyrinen mit Methanol.^[90b]

Die Ursachen der metallspezifischen Bindungsaktivierung in den ESI-Experimenten mit $\text{MX}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ -Lösungen konnten durch eingehende DFT-Rechnungen aufgedeckt werden, und auch die experimentelle Charakterisierung der direkten Vorläufer-Ionen, aus denen die $[\text{M,C,H}_3,\text{O}]^+$ -Spezies im ESI-Prozess letztlich gebildet werden, trug zur Aufklärung bei.^[90a, 92] $\text{Fe}(\text{OCH}_3)^+$ entsteht durch eine sequentielle Verdampfung von bis zu acht CH_3OH -Molekülen aus $\text{Fe}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_n^+$ ($n \leq 8$), wobei der solvatisierte Methoxykomplex durch eine Solvolyse von FeX_2 durch nukleophiles CH_3OH gebildet wird. Nach DFT-Rechnungen ist der

High-spin-Komplex $\text{Fe}(\text{OCH}_3)^+$ um 16.6 kcal mol⁻¹ stabiler als das Quintett-Isomer $\text{Fe}(\text{CH}_2\text{OH})^+$. Für das Co-System lässt sich die Bildung der beiden isomeren Spezies auf zwei konkurrierende Prozesse zurückführen. Einmal entsteht, in Analogie zum Eisensystem, der Methoxykomplex $\text{Co}(\text{OCH}_3)^+$ durch konsekutiven Verlust von Methanol aus $\text{Co}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3\text{OH})_n^+$ ($n \leq 8$). Im Unterschied zum entsprechenden Eisenkomplex verliert dieser Cluster aber neben CH_3OH auch CH_2O , wodurch hydridisches $\text{Co}(\text{H})(\text{CH}_3\text{OH})^+$ entsteht. Aus dem Hydridliganden und einem Wasserstoffatom der Methylgruppe erfolgt dann die spineraubte Er-

zeugung und Eliminierung von molekularem Wasserstoff unter Entstehung von Quartett-Co($\text{CH}_2\text{OH})^+$; dieses Isomer liegt energetisch um 6.0 kcal mol⁻¹ höher als $\text{Co}(\text{OCH}_3)^+$ mit der gleichen Multiplizität. Für die Bildung von $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH})^+$ sind zwei direkte Vorläufer, $\text{Ni}(\text{X})(\text{CH}_3\text{OH})^+$ ($\text{X} = \text{H, Br}$), verantwortlich; auch hier stammt der Wasserstoff bei der Abspaltung von HX ($\text{X} = \text{H, Br}$) aus der Methylgruppe von CH_3OH . DFT-Rechnungen stimmen mit diesen experimentellen Resultaten überein und können außerdem erklären, warum ausschließlich $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH})^+$ und nicht das thermochemisch etwas günstigere Isomer $\text{Ni}(\text{OCH}_3)^+$ entsteht (Abbildung 11). Der springende Punkt ist, dass für die spineraubte Bildung von ${}^3\text{Ni}(\text{OCH}_3)^+$ ausgehend vom

Grundzustand $\text{Ni}(\text{H})(\text{CH}_3\text{OH})^+$ (3⁶) die energetisch hochliegende Übergangsstruktur 3⁷TS6/7 durchlaufen werden müsste; dieser Weg kann nicht mit einem energetisch deutlich günstigeren Reaktionspfad konkurrieren, der nach einer Spininversion 3⁶ → 1⁶ über 1⁷TS6/8 zugänglich ist, um schließlich 1⁶ $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH})^+$ zu bilden.^[92]

Bei der in einem anderen Zusammenhang diskutierten und recht interessanten Nickelspezies $\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})^+$ ^[93] wird in der Reaktion mit CD_3OH ausschließlich HD abgespalten, was ebenfalls auf eine spezifische Aktivierung der C-D-Bindung der Methylgruppe hinweist.^[85b]

5.2. Echte Katalysezyklen bei der Gasphasenoxidation von Methanol

Zunächst soll auf ein konzeptionell recht attraktives Schema der Oxidation von CH_4 zu CH_2O durch molekularen Sauerstoff mit Fe^+ als Katalysator eingegangen werden; hier ist die Gegenwart von CH_3OH als Cokatalysator erforderlich.^[55, 94] Der Sauerstoffatom-Transport erfolgt sowohl bei der Bildung von CH_2O aus CH_3OH (mit O_2 als O-Atom-

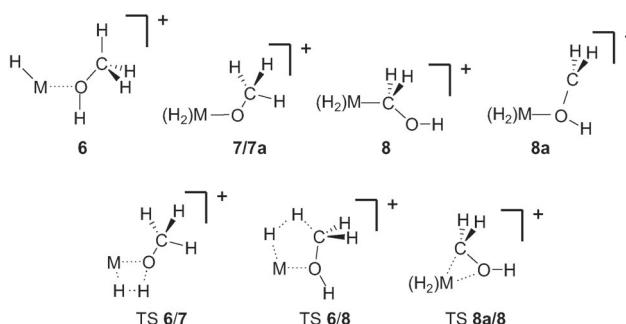
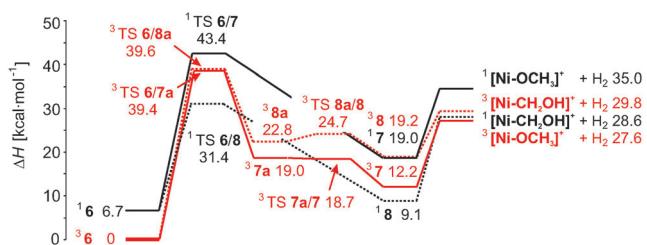
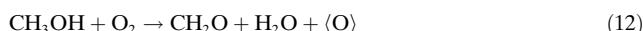
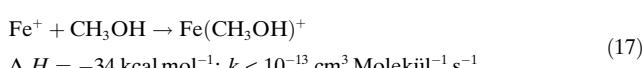
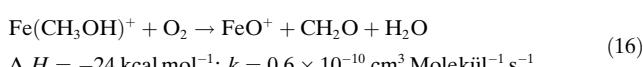
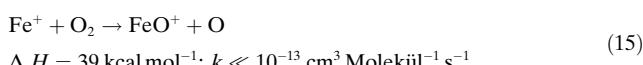
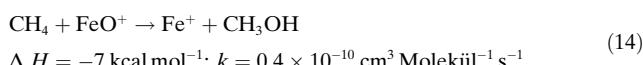


Abbildung 11. Potentialfläche der Bindungsaktivierung von Methanol ausgehend von Vorläufer-Ionen $^{1,3}\text{Ni}(\text{H})(\text{CH}_3\text{OH})^+$ ($^{1,3}\text{6}$) im Triplett- (rote Linien) und Singulett-Zustand (schwarze Linien). Die Reaktionswege für die O-H- und C-H-Bindungsaktivierung sind mit durchgehenden bzw. gestrichelten Linien gekennzeichnet. Bei den Strukturen **7** und $^3\text{7a}$ handelt es sich jeweils um $\text{Ni}(\text{OCH}_3)(\text{H}_2)^+$ -Komplexe, in denen die H-H-Bindung parallel bzw. senkrecht zur NiOC -Ebene steht; $^3\text{TS7/7a}$ entspricht einer Rotation von gebundenem H_2 . In $^3\text{TS8a/8}$ erfolgt in einer haptotropen Wanderung innerhalb des CH_2OH -Liganden ein Bindungswechsel von Ni-O zu Ni-C. Relative Energien sind in kcal mol^{-1} angegeben (aus Lit. [92]).

Donor für Fe^+) als auch bei der Oxidation $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ durch FeO^+ [Gleichungen (11)–(13)].

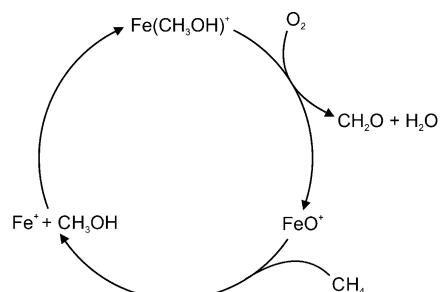


Die grundlegenden Gasphasenexperimente zur Nachahmung der Gesamtreaktion in Gleichung (13) sind in den Gleichungen (14)–(17) zusammengefasst. Das $\langle \text{O} \rangle$ -Äquivalent in Gleichung (11) wird durch FeO^+ zur Verfügung gestellt. Da die direkte Bildung von FeO^+ mit O_2 als Oxidationsmittel [Gleichung (15)] aus thermochemischer Sicht



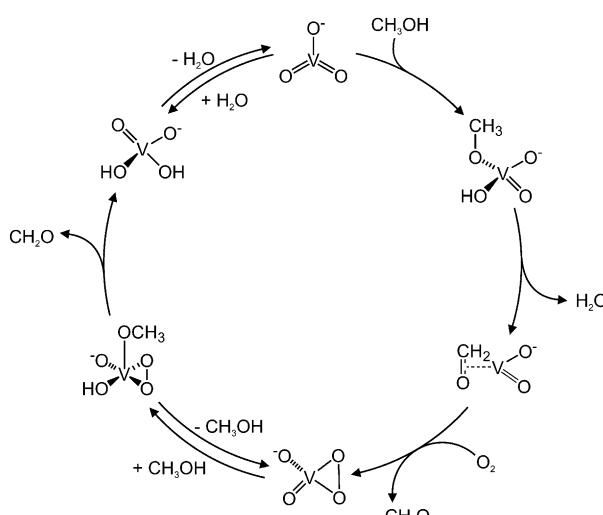
nicht möglich ist,^[95] wird die Aktivierung von molekularem Sauerstoff mit der Bildung von H_2O verknüpft, wobei Methanol als Reduktionsmittel dient [Gleichung (16)]. Dieser Prozess ist relativ exotherm ($\Delta_r H = -24 \text{ kcal mol}^{-1}$), allerdings liegt die Effizienz wegen der Beteiligung von Spinbarrieren bei nur ca. 10%.^[84,85,96]

Durch Kombination der Schritte in Gleichungen (14)–(17) erhält man eine realistische Reaktionssequenz der Fe^+ -vermittelten Oxidation von CH_4 zu CH_2O , analog zu Gleichung (13). Hierbei nimmt der an das Metall koordinierte Alkohol eine zentrale Rolle ein, da er sowohl den unmittelbaren Vorläufer für CH_2O liefert als auch ein zentrales Zwischenprodukt bei der Aktivierung von O_2 darstellt. Bemerkenswert ist auch die Bildung von FeO^+ in Reaktion (16), insofern, als FeO^+ an sich gegenüber Formaldehyd hochreaktiv ist,^[97] man also eigentlich eine Überoxidation, d.h. die Bildung von Fe^+ und HCOOH , erwarten würde, die aber in den Experimenten nicht beobachtet wird. Dagegen findet der scheinbar einfachste Schritt im gesamten Katalyzyklus (Schema 6), d.h. die Komplexierung von Methanol an Fe^+ [Gleichung (17)], aufgrund des geringen Drucks in der Reaktionszelle (typischerweise unter 10^{-7} mbar) nicht in ausreichendem Maße statt; diese Reaktion könnte aber bei höherem Druck durch Kollisionsstabilisierung effizienter gestaltet werden.



Schema 6. Katalyzyklus der Fe^+ -vermittelten Oxidation von Methan durch molekularen Sauerstoff mit Methanol als katalytischem Coreduktionsmittel. Die Nebenreaktion des Reaktionspaars FeO^+/CH_4 zu $\text{Fe}(\text{OH})^+/\text{CH}_3$ ist der Übersicht halber nicht berücksichtigt (aus Lit. [55]).

Ein komplett anderes, aber nicht weniger interessantes Beispiel stammt aus den Arbeiten von O'Hair und Mitarbeitern, die die Gasphasenreaktion von VO_3^- mit CH_3OH einschließlich der oxidativen Regenerierung des Katalysators experimentell und theoretisch beschrieben haben.^[98] Der erste Schritt der Reaktion betrifft die Addition von Methanol an VO_3^- ; hierbei wird die Methoxygruppe direkt an das Vanadiumatom koordiniert und das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe auf ein Sauerstoffatom von VO_3^- übertragen (Schema 7). Durch die Wasserstoffübertragung von der Methylgruppe auf den neu erzeugten Hydroxyliganden bildet sich anschließend ein Komplex aus VO_2^- , Wasser und Formaldehyd, in dem H_2O am schwächsten gebunden ist und daher bevorzugt eliminiert wird. Schließlich wird Formaldehyd durch molekularen Sauerstoff ausgetauscht; dieser Schritt stellt gleichzeitig die Reoxidation des Katalysators

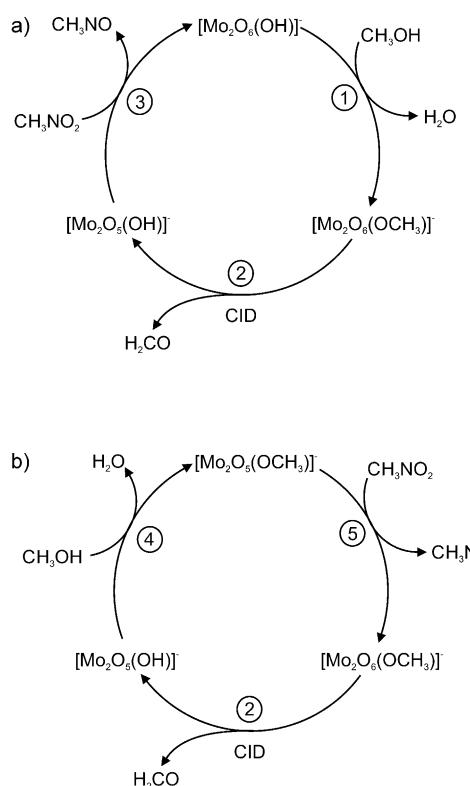


Schema 7. Katalysezyklus der VO_3^- -vermittelten Gasphasenoxidation von zwei Molekülen MeOH mit O_2 (aus Lit. [98b]).

von V^{III} zu V^{V} dar. Die danach erfolgende Koordination eines zweiten Methanol-Moleküls an den Katalysator entspricht dem ersten Schritt, die anschließende Oxidation der Methoxygruppe zu Formaldehyd ist diesmal jedoch nicht mit der Erzeugung von H_2O , sondern mit der Reduktion des η^2 -Peroxo-Liganden verbunden. Durch Eliminierung von Formaldehyd und Wasser kann schließlich der VO_3^- -Katalysator regeneriert werden.

Für anionische, zweikernige Molybdäncluster sind zwei katalytische Gasphasenzyklen aufgestellt worden, die in Schema 8 mit MeOH als Substrat dargestellt sind; das zentrale Intermediat in beiden Zyklen entspricht anionischem $\text{Mo}_2(\text{O}_6)(\text{OCH}_2)^-$ ($\text{R} = \text{H, Alkyl}$).^[99] Drei Schritte dieser Reaktionssequenzen sind erwähnenswert: 1) Die Kondensation des Alkohols R_2CHOH an $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OH})]^-$ unter Abspaltung von Wasser und Bildung eines Alkoxyclusters; 2) die Oxidation des Alkoxyliganden unter Freisetzung des entsprechenden Aldehyds oder Ketons; dieser Schritt ist geschwindigkeitsbestimmend und erfordert die Zufuhr externer Energie beispielsweise durch Kollisionsaktivierung; 3) die Regeneration des Katalysators durch Nitromethan. Beide Zyklen in Schema 8 verlaufen ähnlich, sie unterscheiden sich nur in der Reihenfolge der Addition des Alkohols und der Reoxidation des Katalysators mit Nitromethan als terminalem Oxidationsmittel.

Die Rolle des zweikernigen Metallzentrums und die des Metalls selbst sind in einer vergleichenden Studie über die Reaktivität von einkernigen $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ - und zweikernigen $[\text{M}_2\text{O}_6(\text{OH})]^-$ -Komplexen eingehend untersucht worden ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$). Während für Molybdän- und Wolframenthaltende, zweikernige Cluster ($\text{M} = \text{Mo, W}$) eine Reaktivität gegenüber Alkoholen beobachtet wurde, blieb diese bei den entsprechenden Chromkomplexen aus. Diese Beobachtungen spiegeln die verschiedenen Basizitäten der Hydroxyliganden in den anionischen Komplexen wider. Im Einklang mit der unterschiedlichen Oxidationskraft der Anionen ist auch die Beobachtung, dass der Wolframkomplex $[\text{W}_2\text{O}_6(\text{OCH}_2)]^-$ die nicht-redoxaktive Eliminierung eines Alkens



Schema 8. a,b) Katalysezyklen der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd in der Gasphase. Reaktion ② verknüpft die Spezies $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OCH}_3)]^-$ mit $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})]^-$ und kommt in beiden Zyklen vor, die sich ihrerseits bloß in der Reihenfolge der Reaktionen mit CH_3NO_2 und CH_3OH unterscheiden (aus Lit. [99]).

einer Oxidation des Alkoxyliganden zum Aldehyd oder Keton vorzieht. Die entscheidende Bedeutung der zweiten MO_3 -Einheit für den Katalysezyklus kommt dadurch zur Geltung, dass interessanterweise alle einkernigen Anionen $[\text{MO}_3(\text{OH})]^-$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) inert gegenüber Methanol sind. Nur beim Dimolybdäncluster sind die elektronischen Eigenschaften so ausgewogen, dass alle drei der angesprochenen Schritte ablaufen können. In den Gasphasenexperimenten mit Cluster-Anionen als Modellsystemen lässt sich ziemlich genau die einzigartige Rolle von Molybdän(VI)-oxid, MoO_3 , erkennen, die auch erklärt, warum dieses Metallocid in der industriellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd bei $300\text{--}400^\circ\text{C}$ eine besondere Rolle spielt.^[100]

Die kationischen Mangansysteme Mn_2O_2^+ und Mn_2O^+ vermitteln ebenfalls die Gasphasenoxidation von CH_3OH ,^[101] jedoch ist auch hier, so wie in anderen Systemen, für mindestens einen der Reaktionsschritte die Zufuhr externer Energie, z. B. durch Stoßaktivierung oder Hitze, nötig, damit mit Mn_2O_n^+ ($n = 1, 2$) der Katalysezyklus geschlossen werden kann.

5.3. Vergleich eines Modellsystems mit einem wirklichen Katalysator

Viele der Experimente in der Gasphase sind darauf angewiesen, dass es sich bei den reaktiven Spezies um geladene

Systeme handelt; sie sind daher in ihren Möglichkeiten begrenzt. Diese Einschränkung trifft auf theoretische Studien nicht zu, in denen auch neutrale Intermediate und Übergangsstrukturen eines Katalysezyklus „charakterisiert“ werden können. Darüber hinaus können die Strukturen der reaktiven Spezies in den Rechnungen beliebig verändert und sowohl den Erfordernissen der Gasphasenexperimente als auch denen der realen Katalysatoren angepasst werden. Im Folgenden soll auf die $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ -Konversion näher eingegangen werden, für die Vanadiumoxide mit Silicat-Trägersystemen als Katalysatoren eingesetzt werden und für die sowohl zahlreiche Gasphasenstudien anhand von Modellsystemen (wie $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3^{+}$ oder größeren Vanadiumoxidclustern^[83, 88, 102]) als auch theoretische Arbeiten^[77b, 103] existieren. Den Berechnungen zufolge beginnt die Reaktionssequenz mit der Adsorption des Substrats auf der Oberfläche, für die eine $\text{VO}(\text{O-Si})_3$ -Vanadylstruktur angenommen wird (Abbildung 12). Dieser Schritt ist mit dem Bruch einer V-O-Si-Brücke verbunden und generiert $\text{VO}(\text{OCH}_3)(\text{O-Si})_2$ - und HOSi -Stellen. Es folgt eine Wasserstoffübertragung von der Methoxygruppe auf das terminale Sauerstoffatom einer Vanadylgruppe; dabei entsteht Formaldehyd. Die Modellverbindung $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ entspricht demnach einem Intermediat, in dem zwei Methoxygruppen die O-Si-Brücken zum Trägermaterial repräsentieren und die restlichen Gruppen mit der realen Situation übereinstimmen. Ist das Modellsystem einfach positiv geladen, dann enthält die Vanadylgruppe $\text{V}=\text{O}$

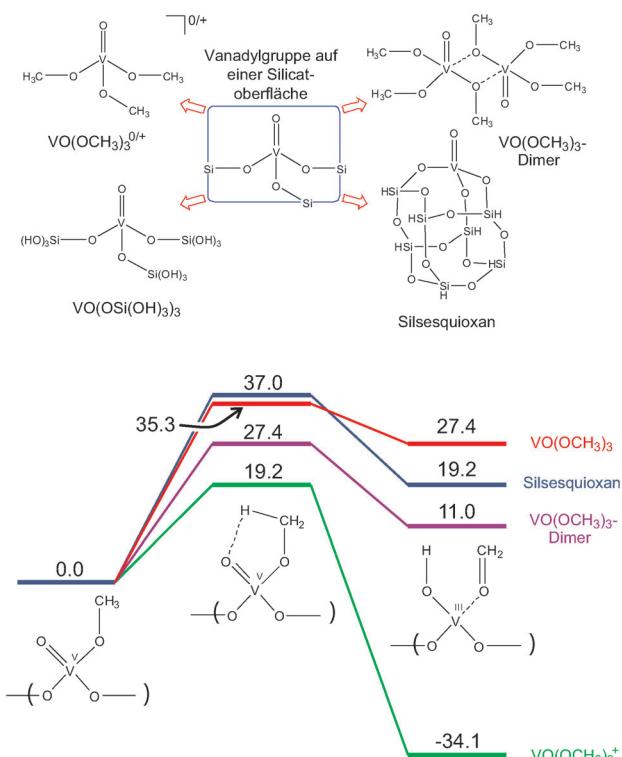


Abbildung 12. Unterschiedliche Modellsysteme (berechnet auf einem B3LYP/TZVP-Niveau) für reaktive Vanadyl-Gruppen in der $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ -Konversion mit Vanadiumoxid auf Silicat-Trägersystemen als Katalysatoren; relative Energien sind in kcal mol^{-1} angegeben (aus Lit. [4n, 103b]).

ein V^{V} -Zentrum, bei dem das ungepaarte Elektron auf dem Sauerstoffatom lokalisiert ist; durch den Wasserstofftransfer bildet sich daraus eine radikalische V^{IV} -Spezies mit koordiniertem Formaldehyd (Abbildung 12). Diese intramolekulare, von einem distonischen Radikalkation ausgehende Umlagerung ist exotherm; die Barriere der Reaktion ist in Fragmentierungsexperimenten von $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3^{+}$ durch Photoionisierung zu $(13 \pm 2) \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt worden; Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau liefern etwas höhere Werte (um 19 kcal mol^{-1}). Die Modellreaktion des *neutralen* Systems liefert ähnliche Ergebnisse hinsichtlich der Geometrie und der formalen Oxidationsstufe des Vanadiumzentrums; allerdings ist die Reaktion hier wie auch in den Experimenten mit dem realen Katalysator *endotherm*. Das geladene Modellsystem liefert in diesem Fall zwar Hinweise auf den Reaktionsmechanismus und die geometrischen Strukturen von Intermediaten, es lässt jedoch keine verlässlichen Schlüsse hinsichtlich der Energetik der Reaktion zu.^[103a]

Um die Relevanz von Modellsystemen weiter zu untersuchen, wurden die Eigenschaften von einkernigem $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ mit den Merkmalen größerer Modellverbindungen, wie dimerem $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ oder $\text{VO}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_3$ sowie mit Vanadyl-Silsesquioxan, verglichen. Die Reaktivität von dimerem $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ unterscheidet sich qualitativ nicht von der des Monomers. Bei den anderen beiden Modellsystemen, $\text{VO}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_3$ und Silsesquioxan, bietet sich die Möglichkeit, auch den ersten Schritt, d.h. die Adsorption von Methanol an den Katalysator, zu modellieren. Im Fall von $\text{VO}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_3$ wird dabei $\text{Si}(\text{OH})_4$ generiert, das durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert wird.^[104] Da der reale Katalysator über diese Option nicht verfügt, wird die Adsorptionsenergie im Modellsystem (21 kcal mol^{-1}) überschätzt, wohingegen die Addition von Methanol an den Vanadyl-Silsesquioxankomplex zur Ausbildung integrierter $-\text{Si}(\text{H})(\text{OH})-\text{O}-$ Einheiten führt und vermutlich eher den Vorgängen im wirklichen Katalysatorsystem entspricht. Die berechnete Adsorptionsenergie dieses Modellsystems sinkt entsprechend auf $9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, und sie kann als verlässlicher angesehen werden. Die Energiebarriere für die sich anschließende intramolekulare Wasserstoffübertragung innerhalb der $-\text{O-VO}(\text{OCH}_3)-\text{O-}$ -Einheit liegt bei ca. 48 kcal mol^{-1} für das $\text{VO}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_3$ -Modell und beträgt $48.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ für das Silsesquioxan-Modell. Diese Barriere erniedrigt sich auf 37 kcal mol^{-1} in Rechnungen mit einem „Broken-symmetry“-Ansatz unter Berücksichtigung von Spinkontamination und Nullpunktsschwingungsenergie (Abbildung 12). Dieser Wert schließlich stimmt gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, die mit dem realen Katalysatorsystem erhalten worden sind.^[103a, 104]

Weitere Beispiele dafür, dass Gasphasenexperimente mit „isolierten“ Spezies als Modellsysteme für Reaktionen in der kondensierten Phase angesehen werden können, sind: 1) Der DEGUSSA-Prozess (die platinvermittelte Kupplung von Methan und Ammoniak zu HCN),^[5] 2) das mechanistische Verständnis der Cytochrom-P-450-vermittelten Oxygenierung von C-H-Bindungen,^[62, 63] das durch die detaillierte Analyse des denkbar einfachsten Modellsystems $\text{FeO}^{+}/\text{H}_2$ gewonnen wurde,^[63, 96] oder 3) die Beziehung zwischen der facettenreichen Gasphasenchemie von nacktem PtO_2^{+} ^[105]

und den außergewöhnlichen Eigenschaften von hochvalenten Platinoxiden,^[106] um nur einige zu nennen.

6. Fazit

„It remains a source of frustration to know so much about the reactions of transition-metal ions with hydrocarbons and yet have so many questions remain unanswered.“

Peter B. Armentrout, Jack L. Beauchamp, 1989^{[107][*]}

Mit diesem ziemlich demotivierenden Ausblick beenden Armentrout und Beauchamp ihren großartigen Übersichtsartikel über grundlegende Aspekte der metallorganischen Chemie in der Gasphase. Da bereits damals die Aufklärung mechanistischer Aspekte von Reaktionen an *einzelnen* Metallzentren als ein ziemlich großes Problem angesehen wurde, überrascht es nicht, dass komplexere Prozesse, wie Reaktionen an Clustern oder an Oberflächen wie auch die Metallkatalyse, als größtenteils unerforschbare, „*„geheimnisumwobene“* Forschungsgebiete bezeichnet wurden.^[107] Davon kann heute nicht mehr die Rede sein; seit der grundlegenden Arbeit von Allison, Freas und Ridge im Jahr 1979,^[108a] in der zum ersten Mal über die Aktivierung von Alkanen durch „nackte“ Übergangsmetall-Ionen berichtet wurde und die einen Meilenstein in der Geschichte der Gasphasenchemie darstellt, oder der bahnbrechenden Beschreibung einer echten, homogenen Gasphasenkatalyse durch atomares Fe⁺ von Kappes und Staley,^[108b] wie auch dem Übersichtsartikel von Armentrout und Beauchamp,^[107] hat sich die Situation deutlich verändert – und zwar zum Besseren! Dies liegt zum großen Teil an den atemberaubenden instrumentellen Fortschritten (Laser-Desorption, Elektrospray-Ionisierung, Ionenquellen nach Smalley, Multipol-Analysatoren, Ionenfallen, Spektroskopie von Gasphasen-Ionen, Ionenmobilitäts-Messungen sowie Elektronenbeugung an Ionen, um nur wenige zu nennen); hierdurch wurden Experimente ermöglicht, die vor zwei Jahrzehnten als unmöglich angesehen wurden. Strukturen von gasförmigen, mittelgroßen Spezies mit beliebigem Ladungszustand können heute routinemäßig spektroskopisch bestimmt werden und bilden somit einen verlässlichen Ausgangspunkt für Reaktivitätsstudien.^[109] Ferner haben die Entwicklung neuer mechanistischer Konzepte wie das der Zweizustandsreaktivität^[17] oder das Verständnis der Rolle relativistischer Effekte^[12–14] bei der Bindungsaktivierung nicht nur einige der Geheimnisse gelüftet, sondern werden weit über das Gebiet der Gasphasenchemie hinaus in vielen Forschungsbereichen als relevant anerkannt.^[62,64] Durch die Einbeziehung komplexierter Spezies^[4j,m,n,110] wird nicht nur das Spektrum der Gasphasenchemie über das der „idealisierten“ Chemie nackter Atome hinaus enorm erweitert, sondern diese Systeme dienen gleichzeitig als realistischere Modelle für die Charakterisierung reaktiver Spezies oder von Intermediaten, von denen vermutet wird, dass diese in der kondensierten Phase in der Lage sind, bei-

spielsweise Methan zu aktivieren; hierzu zählen auch die faszinierenden Studien an Clustern, die ihrerseits Modellsysteme für Reaktionen an Oberflächen darstellen.^[4a,g,k,l,n,22,24,48b,c,83,111] Einen erheblichen Anteil an diesem Durchbruch lieferte ohne Zweifel die Computerchemie. Auch wenn die Beschreibung von offensichtlichen, elektronisch und koordinativ ungesättigten Übergangsmetallsystemen immer noch ein nicht-triviales Problem darstellt,^[112] gilt trotzdem, dass der in den letzten zwei Jahrzehnten erzielte Fortschritt nahezu ohne Vergleich ist – und er betrifft nicht nur Gasphasenstudien,^[113] sondern umfasst auch komplizierte Reaktionen an Oberflächen.^[31a,114] Tatsächlich hat sich die Qualität theoretischer Ansätze mittlerweile soweit verbessert, dass theoretische Arbeiten nicht mehr nur Ergänzungen zu den Experimenten darstellen oder die darin erhaltenen Ergebnisse im Nachhinein erklären können, sondern durch sie lässt sich auch die Existenz kurzlebiger oder besonders reaktiver Spezies voraussagen, die experimentell noch gar nicht erzeugt worden sind.^[115] Experimentatoren werden gelegentlich gar von der Theorie herausgefordert!

Mit guten Gründen darf man hoffen, dass ein integrativer Ansatz, wie er in der Initiative UniCat beabsichtigt und teilweise bereits realisiert worden ist,^[116] helfen mag, auch jene Herausforderungen zu bewältigen, die mit der Aktivierung kleiner Moleküle, z. B. Methan oder CO₂, verknüpft sind.^[117] Es scheint daher nicht vermessen zu sein, am Ende doch noch eine Brücke zwischen der Molekülchemie in der Gasphase und den komplexen Vorgängen auf Oberflächen^[118] oder in Lösung^[119] zu schlagen, vorausgesetzt, Wissenschaftler nehmen sich Gerhard Ertls Ausspruch^[120] zu Herzen, der alles über die Beziehung zwischen dem Einfachen und dem Komplexen aussagt (Abbildung 13).



Abbildung 13. Vom Einfachen zum Komplexen (mit freundlicher Genehmigung von G. Ertl, Berlin, Lit. [120]).

7. Addendum

Seit der Einreichung dieses Aufsatzes sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, die sich mit den hier behandelten Themen befassen. Einige dieser Studien sollen – zusammen mit anderen vorher nicht angeführten Arbeiten – im Folgenden erwähnt werden.

Die Übersichtsartikel von Coperét^[121] sowie von Norskø et al.^[122] befassen sich mit den Eigenschaften aktiver Zentren

[*] „Es bleibt eine Quelle der Enttäuschung, dass man so viel über die Reaktionen von Übergangsmetall-Ionen mit Kohlenwasserstoffen weiß, aber trotzdem so viele Fragen unbeantwortet bleiben.“

auf Oberflächen. Coperét legt detailliert dar, wie diese von metallorganischen Zwischenstufen in oberflächenvermittelten C-H-Bindungsaktivierungen beeinflusst werden, und im Mittelpunkt von Norskøvs eingehender theoretischer Beschreibung von Reaktionen auf Oberflächen steht das Verständnis der elektronischen Struktur der aktiven Zentren.

Die durch einfach und doppelt geladene Actinoid-Ionen, An^+ bzw. An^{2+} , vermittelte Dehydrierung von Methan (Schema 1, Reaktion ①), ist im Hinblick auf die Rolle von 5f-Elektronen bzw. 5f-Orbitalen experimentell und theoretisch untersucht worden.^[123] Interessant ist hier der Befund, dass die Insertionseffizienz zur Erzeugung der C-An²⁺-H- oder C-An⁺-H-Spezies von der Promotionsenergie abhängt, die nötig ist, um jene elektronisch angeregten Zustände zu erreichen, die zur Bildung zweier kovalenter Bindungen unter Beteiligung von Nicht-5f-Valenzelektronen geeignet sind.^[124] Außerdem ist ein Spinwechsel vom Triplett-Grundzustand in den angeregten Singulett-Zustand der Reaktanten erforderlich, um die thermische Dehydrierung von Methan, durch beispielsweise Th^{2+} , in einer exothermen Reaktion ablaufen zu lassen. Mögliche Ursachen für die ungewöhnlich geringe Reaktivität von Pt_4^+ gegenüber CH_4 ^[22,23d] werden, basierend auf DFT-Rechnungen, ausgiebig in Lit. [125] diskutiert.

Auch zur homolytischen Bindungsspaltung [Gleichung (8)] sind kürzlich weitere Studien durchgeführt worden. In Analogie zur Wasserstoffabstraktion von CH_4 durch PbO^{+} ^[42] zeigen die verwandten Oxide GeO^{+} und SnO^{+} ein ähnliches Verhalten gegenüber Methan, sowohl in Bezug auf die Effizienz als auch hinsichtlich kinetischer Isotopeneffekte.^[126] Äußerst aufschlussreiche experimentelle und theoretische Studien zu diesem Thema sind von He, Ding und Mitarbeitern durchgeführt worden.^[127] Auch in diesen Arbeiten wird die entscheidende Rolle sauerstoffzentrierter Radikale für die Übertragung eines Wasserstoffatoms (hydrogen-atom transfer, HAT) belegt, und zwar unabhängig vom Ladungszustand der reaktiven Spezies. Ferner korreliert die Spindichte auf dem Sauerstoffatom in den Metallocidclustern mit der beobachteten Geschwindigkeitskonstante; darüber hinaus ermöglicht eine geeignete Zusammensetzung der Oxidcluster die Feinabstimmung der Spindichte auf dem Sauerstoffatom.^[127b] Diese Befunde sind, zusammen mit den in Abschnitt 3 vorgestellten Beispielen, auch für ein grundlegendes Verständnis von Wasserstoffübertragungen in Lösung von großer Bedeutung. Für letztere wurde festgestellt,^[128] dass „das Vorhandensein von Spindichte am Atom des reaktiven Zentrums keine Voraussetzung für die Reaktivität einer Wasserstoffübertragung ist und daher keine Voraussage darüber erlaubt“,^[128a] und sich die Übertragung eines Wasserstoffatoms besser durch die gekoppelte Übertragung eines Elektrons und eines Protons beschreiben lässt, d. h. $\text{H}^+ \cong \text{e}^- + \text{H}^+$. In diesem Falle wird das Elektron auf ein stark elektrophiles Metall (in einer meist hohen Oxidationsstufe) und das Proton auf den basischen (Sauerstoff)-Liganden übertragen. In den HAT-Reaktionen in der Gasphase ist jedoch ohne Ausnahme das Vorhandensein von ausreichender Spindichte am Sauerstoffatom zur Übertragung eines Wasserstoffatoms nötig. Dieser Befund wird auch durch das kürzlich beschriebene Reaktionspaar CuO^+/CH_4 unterstützt,^[129] für das eine Wasserstoffübertragung unter thermi-

schen Bedingungen mit einer Effizienz von 20 % und einem kinetischen Isotopeneffekt von 2.6 stattfindet; im Triplett-Grundzustand von CuO^+ trägt das Sauerstoffatom eine Spindichte von 1.68. In Konkurrenz zur H-Abstraktion wird die Umwandlung $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ mit einer Effizienz von 31 % beobachtet; während die H-Abstraktion ausschließlich im Triplett-Grundzustand verläuft, ist für die Bildung von Methanol ein Spinwechsel in den angeregten Singulett-Zustand der Reaktanten erforderlich, d. h. die Chemoselektivität im CuO^+/CH_4 -System wird durch den Spinzustand bestimmt.

Auch für die $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ -Umwandlung gibt es einige neue Aspekte, die in einer Reihe von kürzlich erschienenen Veröffentlichungen angesprochen werden. Gunnoe und Mitarbeiter beleuchten hierzu in einer Kurzübersicht Strategien und grundlegende Fortschritte.^[130] Wang und Zhou fassen die Ergebnisse der durch Infrarotspektroskopie charakterisierten, in einer Matrix erzeugten reaktiven Intermediate zusammen;^[131] basierend auf theoretischen Methoden beschreiben Hu et al.^[132a] sowie die Gruppe von Shaik^[132b] neue Aspekte der Cytochrom-P-450-vermittelten Oxidation von Methan; Reetz und Mitarbeitern gelang durch Protein-Engineering die Feinabstimmung eines modifzierten Enzyms;^[133] und nicht zuletzt sollte erwähnt werden, dass die Rolle von eisendotierten Zeolithen^[68] für die Oxidation von CH_4 durch N_2O bereits 1998 beschrieben worden ist.^[134]

Was den Mechanismus der $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ -Oxidation angeht (Abschnitt 5), so sind die Arbeiten von Mavrikakis und Mitarbeitern^[135] von Bedeutung, in denen, basierend auf detaillierten experimentellen Studien, ein mikrokinetisches Modell des platinvermittelten Abbaus von CH_3OH hergeleitet wurde; demnach beginnt die Reaktion mit der Spaltung der C-H-Bindung entsprechend Reaktionsweg ② in Schema 4; sie stellt auch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Schließlich wurde berichtet, dass die häufig verwendeten Eisen-Vanadat-Katalysatoren die Oxidation von Methanol mit dem O-H-Bindungsbruch einleiten (Reaktionsweg ① in Schema 4); das katalytische Zentrum dieses Katalysators ist in dieser Studie ebenfalls charakterisiert worden.^[136,137]

Ich danke meinen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern für ihre intellektuellen und praktischen Beiträge; ihre Namen sind in der Literatur angegeben. Die an der TU Berlin durchgeführten und hier beschriebenen Arbeiten wurden großzügig finanziert vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem „Cluster of Excellence: Unifying Concepts in Catalysis“ sowie von der BASF SE, Ludwigshafen. Dank geht an Andrea Beck, Burkhard Butschke, Nicolas Dietl und Robert Kretschmer für die wertvolle technische Unterstützung bei der Fertigstellung dieses Artikels sowie an Prof. Yitzhak Apelogg, TECHNION Haifa, und Prof. Bretislav Friedrich, Fritz-Haber-Institut Berlin, für aufschlussreiche und fruchtbare Diskussionen, sowie an Dr. Maria Schlangen für die Übersetzung der englischen Version dieses Aufsatzes.

Eingegangen am 13. Oktober 2010

Online veröffentlicht am 8. Juni 2011

Übersetzt von Dr. Maria Schlangen, Berlin

- [1] a) Abschlusskommentar von J. Chatt auf der 17. Internationalen Konferenz für Koordinationschemie, Hamburg, **1976**; b) J. Chatt, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 815.
- [2] Ausgewählte Artikel: a) D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 3; b) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. M. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154; c) G. A. Olah, A. Molnar, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1995**; d) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165; e) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1551; f) D. Milstein, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 445; g) U. Fehl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, *54*, 259; h) J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 77; i) R. A. Periana, G. Bhalla, W. J. Tenn III, J. H. Young, X. Y. Liu, O. Mironov, C. J. Jones, V. R. Tiatdinov, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 7; j) M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471; k) G. A. Olah, A. Goepert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; l) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52; m) R. A. Himes, K. D. Karlin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 18877; Themenheft zur selektiven C-H-Bindungsaktivierung: n) *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 575. Zur Methan-Funktionalisierung durch anaerobe Mikroorganismen: o) R. K. Thauer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6712; p) R. H. Himes, K. Barnese, K. D. Karlin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6714; q) K. F. Ettwig, M. K. Butler, D. Le Pashier, E. Pelletier, S. Mangenot, M. M. M. Knyper, F. Schreiber, B. E. Dutie, J. Zedelius, D. de Beer, J. Gloorich, H. J. C. T. Wessels, T. van Alen, F. Luerken, M. L. Wu, K. T. van de Pas-Schoonen, H. J. M. Op den Camp, E. M. Janssen-Megens, K. J. Francoijis, H. Stunnenberg, J. Weissenbach, M. S. M. Jetten, M. Strous, *Nature* **2010**, *464*, 543; r) S. Shelter, M. Goenich, R. Boecker, R. K. Thauer, B. Jaun, *Nature* **2010**, *465*, 606.
- [3] a) G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 1207; b) C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156; c) in Bezug auf die in der heterogenen Katalyse existierende Komplexität, siehe: G. Ertl, *Reactions at Solid Surfaces*, Wiley, Hoboken, **2009**.
- [4] Neuere Übersichtsartikel: a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973; b) H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2319; c) K. M. Ervin, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *20*, 127; d) U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321; e) P. Chen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832; f) R. A. J. O'Hair, G. N. Khairalla, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 331; g) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336; h) M. N. Eberlin, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2007**, *13*, 19; i) G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18108; j) D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114; k) G. E. Johnson, R. Mitić, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 1; l) J. Roithová, D. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 666; m) M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2009**, *10155*; n) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170.
- [5] a) D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1986**, *97*, 156; b) M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10614; c) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3676; d) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2004**, *23*, 1132; e) R. Horn, G. Mestl, M. Thiede, F. C. Jentoft, P. M. Schmidt, M. Bewersdorf, R. Weber, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4514.
- [6] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714.
- [7] M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wessendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1567.
- [8] Für jüngere DFT- und CCSD(T)-Rechnungen zu den Bindungseigenschaften von 54 kationischen Methylenkomplexen $M(\text{CH}_2)^+$, zusammen mit experimentellen Daten, siehe: X. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5882.
- [9] a) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75; b) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769; c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8344.
- [10] Für zahlreiche Literaturstellen, siehe die Übersichtsartikel in Lit. [4b,j,n], sowie Lit. [8].
- [11] a) P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *227*, 289; b) M. M. Armentrout, F. X. Li, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9660.
- [12] Übersichtsartikel: a) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442; b) D. Schröder, M. Diefenbach, H. Schwarz, A. Schier, H. Schmidbaur in *Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics* (Hrsg.: B. A. Hess), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 7.
- [13] a) C. Heinemann, R. H. Hertwig, R. Wessendrup, W. Koch, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 495; b) C. Heinemann, H. Schwarz, W. Koch, K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4642; c) F. Rakowitz, C. M. Marian, B. Schimmelpfennig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2481.
- [14] P. B. Armentrout, S. Shin, R. Liyanage, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1242.
- [15] F.-X. Li, X.-G. Zhang, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *255/256*, 279.
- [16] L. G. Parke, C. S. Hinton, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17773.
- [17] a) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 313; b) P. B. Armentrout, *Science* **1991**, *251*, 175; c) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139; d) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75.
- [18] a) A. Shayesteh, V. V. Lavov, G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5602; b) X. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11559.
- [19] a) L. G. Parke, C. S. Hinton, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10469; b) K. J. de Almeida, H. A. Duarte, *Organometallics* **2010**, *29*, 3735; c) J. Marçalo, J. P. Leal, A. P. Matos, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1996**, *158*, 265; d) J. K. Gibson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *216*, 185; e) J. K. Gibson, J. Marçalo, R. G. O'Hair, M. Santos, A. P. de Matos, M. K. Mrocik, R. M. Pitzer, B. E. Bunten, *Organometallics* **2007**, *26*, 3947; f) E. Di Santo, M. C. Michelini, N. Russo, *Organometallics* **2009**, *28*, 3716.
- [20] a) E. L. Muetterties, *Science* **1977**, *196*, 839; b) M. Witko, K. Hermann, R. Tokarz, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1994**, *69*, 89; c) T. Zambelli, J. Winterlin, J. Trost, G. Ertl, *Science* **1996**, *273*, 1688; d) M. Aizana, S. Lee, S. L. Anderson, *Surf. Sci.* **2003**, *542*, 253; e) A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688; f) J. M. Thomas, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 3; g) A. Kulkarni, R. J. Lobo-Lapides, B. C. Gates, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5997.
- [21] D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3742.
- [22] a) U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 53; b) G. Kummerlöwe, I. Balteana, Z. Sun, O. P. Balaj, V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 183; c) C. Adlhart, E. Uggerud, *Chem. Commun.* **2006**, 2581; d) C. Adlhart, E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6883.
- [23] a) G. Albert, C. Berg, M. Beyer, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 235; b) K. Koszinowski, M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 19; c) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 10293.

- der, H. Schwarz, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1233; d) J. Chen, F. Xia, Z. X. Cao, M. H. Lin, *J. Mol. Struct.* **2007**, *808*, 9.
- [24] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. M. Barnett, U. Landman, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 980.
- [25] F.-X. Li, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133114.
- [26] R. Imbihl, R. J. Behm, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3459.
- [27] D. Schröder, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 850.
- [28] P. A. M. van Koppen, J. K. Perry, P. R. Kemper, J. E. Bushnell, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185/186/187*, 989.
- [29] Zur Dehydrosulfurierung von CH_3SCH_3 unter oxidativer Kupplung der zwei Methylgruppen zu C_2H_4 durch Platinkomplexe in der Gasphase, siehe: B. Butschke, S. Ghassemi Tabrizi, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3962.
- [30] a) G. E. Keller, M. M. Bhasin, *J. Catal.* **1982**, *73*, 9; b) J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970; c) K. Takanabe, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10131.
- [31] a) Ein wichtiger, kritischer Artikel zu diesem Thema: 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.; eine aktuelle Diskussion zu dem Thema „Li/MgO as Catalyst for Oxidative Coupling of Methane: What Makes it Work?“ findet sich in: b) K.-P. Dinse, H.-J. Freund, M. Geske, R. Horn, O. Korup, K. Kwapien, S. Mavlyankariev, N. Nilius, T. Rissee, J. Sauer, R. Schlögl, U. Zavyalova, 2. Meeting des Scientific Advisory Board von UniCat, Fritz-Haber-Institut Berlin, 27.-28.05. **2010**, Poster A1–3 und c) M. Y. Sinev, Z. T. Faltakhova, V. I. Lomonosov, Y. A. Gordienko, *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, *18*, 273; d) M. Chiesa, E. Giamello, M. Che, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1320; e) H. Liu, Y. Wei, J. Caro, H. Wang, *ChemCatChem* **2011**, DOI: 10.1002/cctc.201000217.
- [32] J. X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5883.
- [33] N. W. Cant, C. A. Lukey, P. F. Nelson, R. J. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 766.
- [34] 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; c) K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yamabe, *Organometallics* **1998**, *17*, 2825; d) Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5872; e) G. Altinay, M. Citir, R. B. Metz, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5104.
- [35] a) M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2033; b) Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12317.
- [36] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252.
- [37] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681.
- [38] J. N. Harvey, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *182/183*, 85.
- [39] a) G. E. Johnson, R. Mitrić, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13912; b) Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, Z.-C. Wang, S.-G. He, X.-L. Ding, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1736.
- [40] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705.
- [41] A. Božović, D. K. Bohme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5940.
- [42] X. Zhang, H. Schwarz, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1391.
- [43] G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248.
- [44] a) N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4861; b) 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; c) J.-B. Ma, X.-N. Wu, X.-X. Zhao, X.-L. Ding, S.-G. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12223.
- [45] a) Z.-C. Wang, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, J.-B. Mai, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 25; b) bezüglich des entsprechenden Verhaltens von kationischen Vanadium-Silicium-Oxidclustern, siehe: X.-L. Ding, Y.-X. Zhao, Z.-C. Wang, J.-B. Ma, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11463; c) zur Wasserstoffabstraktion durch ein verbrückendes Sauerstoffatom des Typs $\text{Cu}^{II}-\text{O}-\text{Cu}^{II}$ in Cu-ZSM-5-Zeolithen; J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sets, R. A. Schoonheydt, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 18908; d) bezüglich der Reaktionen von verschiedenen $\text{M}_x\text{O}_y^{+-}$ -Oxidcluster-Ionen ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Re}$ und Ce) mit CH_4 , siehe: Y.-X. Zevao, X.-N. Wu, Z.-C. Wang, S.-G. He, X.-L. Ding, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1736; e) für Systeme wie $\text{Ce}_2\text{O}_4^{4+}$, in denen der Spin über mehrere Atome verteilt ist, ist die Reaktion mit CH_4 beträchtlich langsamer als für Oxide wie $\text{Zr}_2\text{O}_4^{4+}$, in denen eine hohe Spindichte an einem Sauerstoffatom lokalisiert ist; für Details, siehe: X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, W. Xue, Z.-C. Wang, S. G. He, X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3984.
- [46] 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.
- [47] H.-Q. Yang, C. W. Hu, S. Qin, *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 343.
- [48] Diese Art Cluster sind als geeignete Modellsysteme für die Nachahmung der oberflächenvermittelten Aktivierung von C-H-Bindungen vorgeschlagen worden. Beispiele: a) Lit. [4a,i-k,n]; b) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *22*, 1; c) K. A. Zemski, D. R. Justes, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6136.
- [49] Interessanterweise ist ein KIE gleicher Größe auch für den atmosphärisch relevanten Abbau von Methan durch OH^{\cdot} berichtet worden: G. Saueressig, J. H. Crowley, P. Bergamaski, C. Brühl, C. A. M. Brenninkmeijer, H. Fischer, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **2001**, *106*, 23127.
- [50] D. Schröder, J. Roithová, E. Alikhani, K. Kwapien, J. Sauer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4110.
- [51] a) P. R. Bell, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1936**, *154*, 414; b) M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11; siehe auch: c) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441, zit. Lit.
- [52] M. Planck, *Naturwissenschaften* **1919**, *48*, 124.
- [53] J. D. Bernal, *The Social Function of Science*, Macmillan, New York, **1939**.
- [54] Eine komplette Ausgabe der *Accounts of Chemical Research* ist diesem Thema gewidmet: *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 91–162 (Hrsg.: A. J. Bard, G. M. Whitesides, R. N. Zare, F. W. McLafferty).
- [55] D. Schröder, H. Schwarz in *Essays in Contemporary Chemistry: From Molecular Structure Towards Biology* (Hrsg.: G. Quintert, M. V. Kisakürek), Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, **2001**, S. 131.
- [56] Die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen, z.B. Methan, wird als eine der zehn wichtigsten Herausforderungen der modernen Katalyse angesehen: J. Haggis, *Chem. Eng. News* **1993**, *71*(22), 23.
- [57] a) I. Siewert, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10316; b) R. A. Himes, K. D. Karlin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, *13*, 1119; c) R. Balasubramanian, S. M. Smith, S. Rawat, L. A. Yatsunyk, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2010**, *465*, 1.
- [58] K. Otsuka, I. Yamanaka, Y. Wang, *Struct. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *119*, 15.
- [59] a) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560; b) C. J. Jones, D. Taube, V. R. Ziatdinov, R. A. Periana, R. J. Nielsen, J. Oxaard, W. A.

- Goddard III, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4626; c) R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909; d) R. Palkovits, C. von Malotki, M. Baumgarten, K. Müllen, C. Baltes, M. Antonietti, P. Kuhn, J. Weber, A. Thomas, F. Schüth, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 277.
- [60] a) A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, **1984**; b) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879.
- [61] a) Siehe beispielsweise die Übersichtsartikel in [4a,g,k,j,n,17e,d,48b,55] und die dort zitierte Originalliteratur; b) siehe auch: X. Zhang, H. Schwarz, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 389.
- [62] Ausgewählte Artikel: a) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193; b) S. Shaik, S. P. de Visser, F. Ogliaro, H. Schwarz, D. Schröder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 556; c) S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2279; d) P. E. M. Siegbahn, T. Borowski, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 729; e) S. Shaik, M. Kirav, D. Kumar, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 532; f) W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522; g) L. Bernasconi, E. J. Baerends, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1672; h) H. Hirao, L. Que, Jr., W. Nam, S. Shaik, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1740; i) S. Ye, F. Neese, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, *13*, 89; j) C. Geng, S. Ye, F. Neese, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5717; k) S. Shaik, W. Lai, H. Chen, Y. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1154; l) S. Shaik, S. Cohen, Y. Wang, H. Chen, D. Kemmer, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 949; m) G. Xue, R. De Hont, E. Münck, L. Que, Jr., *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 400.
- [63] 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.
- [64] a) R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 1; b) I. Rivolta, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 174; c) J. N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 331.
- [65] K. Yoshizawa, Y. Shiota, R. Yamabe, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 538.
- [66] a) D. E. Clemmer, N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **1993**, *97*, 544; b) Y.-M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7815; c) M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1994**, *13*, 4072; d) siehe Lit. [35a]; e) J. Schwarz, R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1463.
- [67] A. Božović, S. Feil, G. K. Koyanagi, A. A. Viggiano, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, D. K. Bohme, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11605.
- [68] Es gibt experimentelle und theoretische Belege dafür, dass der Prozess $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ mit FeO^+ -dotierten ZSM-5-Zeolithen unter thermischen Bedingungen möglich ist. Ferner stellt die Reaktion ein weiteres Beispiel für TSR dar; für Details, siehe: a) V. I. Sobolev, K. A. Dubkov, O. V. Panna, G. I. Panov, *Catal. Today* **1995**, *24*, 251; b) K. A. Dubkov, V. I. Obolov, E. P. Talsi, M. A. Rodkin, N. H. Watkins, A. A. Shtainman, G. I. Panov, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *123*, 155; c) R. Raja, P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A* **1997**, *158*, L7; d) K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yumura, T. Yanabe, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 734; e) K. Yoshizawa, T. Yumura, Y. Shiota, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 29; f) K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 375. Zur $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ -Umwandlung durch Kupferoxid-dotierte ZSM-5-Zeolithen, siehe: g) M. H. Groothaert, P. J. Smeets, B. F. Sels, P. A. Jacobs, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1394; h) 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; i) 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.
- [69] a) W. H. Calkins, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, *26*, 347; b) *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: G. Centi, F. Cavani, F. Trifino), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**; c) A. P. V. Soared, M. F. Portela, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2005**, *47*, 125.
- [70] a) M. Park, R. H. Hange, Z. H. Kafafi, J. L. Margrave, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1570; b) G. Wang, J. Su, Y. Gong, M. Zhou, J. Li, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1302.
- [71] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Egenolf, *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 227; b) V. N. Kbatushesku, K. N. Kudin, J. L. Margrave, L. Fredin, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 248.
- [72] D. V. Lanzisera, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1482.
- [73] a) Z. G. Huang, M. H. Chen, Q. N. Liu, M. F. Zhou, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11380; b) Z. G. Huang, M. H. Chen, M. F. Zhou, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3390.
- [74] M. Chen, Z. Huang, M. Zhou, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5950.
- [75] G. J. Wang, Y. Gong, M. H. Chen, M. F. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5974.
- [76] Ein Übersichtsartikel: G. Wang, M. Zhou, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 1.
- [77] Ausgewählte Artikel mit unterschiedlichen Aspekten zu diesen Problemen: a) J. S. Chung, R. Miranda, C. O. Bennett, *J. Catal.* **1988**, *114*, 398; b) L. J. Burcham, I. E. Wachs, *Catal. Today* **1999**, *49*, 467; c) Q. Wang, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **2002**, *496*, 51; d) P. Boulet, A. Baiker, H. Chermette, F. Gilardoni, J.-C. Volta, J. Weber, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9659; e) B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, *Catal. Today* **2003**, *78*, 25; f) S. T. Oyama, R. Radhakrishnan, M. Seman, J. N. Kondo, K. Domen, K. Asakura, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1845; g) J. L. Bronkema, D. C. Leo, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14530; h) X. Liu, R. J. Madix, C. M. Friend, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2243; i) Y. Romanishyn, S. Guimond, H. Kuhlenbeck, S. Kaya, R. P. Blum, H. Niehus, S. Shaikhutdinov, V. Simic-Milosevic, N. Nilius, H.-J. Freund, M. V. Ganduglia-Pirovano, R. Forbric, J. Döbler, J. Sauer, *Top. Catal.* **2008**, *50*, 106; j) D. Göbke, Y. Romanishyn, S. Guimond, J. M. Sturm, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, U. Reinhardt, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3695; k) J. M. Sturm, D. Göbke, H. Kuhlenbeck, J. Döbler, U. Reinhardt, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, H.-J. Freund, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3290; l) H. Y. Kim, M. H. Lee, R. G. S. Pala, H. Metiu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16083; m) H. Y. Kim, H. M. Lee, H. Metiu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13736; n) H. L. Abbott, A. Uhl, M. Baron, Y. Lei, R. J. Meyer, D. J. Stacchiola, O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Catal.* **2010**, *272*, 82; o) M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Popa, J. Sauer, H. Abbott, A. Uhl, M. Baron, D. Stacchiola, O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2345; p) L. C. Gregorades, J. Döbler, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2967; q) S. Rousseau, O. Marie, P. Bazin, M. Daturi, S. Verdier, V. Harle, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10832; r) S. Jones, K. Tedesco, M. Sawangphruk, J. S. Foord, J. Fisher, D. Thompsett, S. C. E. Trang, *ChemCat-Chem.* **2010**, *2*, 1089.
- [78] P. González-Navarrete, L. Gracia, M. Calatayud, J. Andrés, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6039.
- [79] J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7193.
- [80] a) S. K. Desai, M. Neurock, K. Kourtakis, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2559; b) J. Greeley, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3910.
- [81] K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang, R. I. Masel, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8509.
- [82] F. Mehmood, J. Greeley, L. A. Curtiss, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21789.
- [83] a) S. W. McElvany, J. Allison, *Organometallics* **1986**, *5*, 416; b) S. Huang, R. W. Holman, M. L. Gross, *Organometallics* **1986**,

- 5, 1857; c) S. W. Buckner, S. L. VanOrder, *Organometallics* **1990**, 9, 1093; d) B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4879; e) O. Blum, D. Stöckigt, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 603; f) siehe Lit. [66b]; g) E. F. Fialko, A. V. Kikhtenko, V. B. Goncharov, K. I. Zamaraev, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5772; h) C. A. Woodward, M. P. Dobson, A. J. Stace, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2279; i) W. Lu, S. Yang, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 825; j) E. F. Fialko, A. V. Kikhtenko, V. B. Goncharov, *Organometallics* **1998**, 17, 25; k) M. C. Oliveira, J. Marçalo, M. C. Vieira, M. A. Almôster-Ferreira, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 185/186/187, 825; l) M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1999**, 18, 1939; m) P. Jackson, K. J. Fisher, G. D. Willett, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 197, 95; n) D. R. Justes, N. A. Moore, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 3855; o) J. M. Carreras, J. Marçalo, A. P. de Matos, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 234, 51; p) Y. Cao, X. Zhao, Z. Tang, B. Xin, S. Xiong, *Int. J. Mod. Phys. B* **2005**, 19, 2693; q) S. Feyel, L. Scharfenberg, C. Daniel, H. Hartl, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 3278; r) M. Engeser, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2454; s) R. H. Perry, M. Splendore, A. Chien, N. K. Davis, R. N. Zare, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 250.
- [84] a) D. Schröder, R. Wesendrup, C. A. Schalley, W. Zummack, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 123; b) K. Yoshizawa, Y. Kagawa, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9347.
- [85] a) A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, B. L. Tjelta, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5047; b) M. Schlangen, persönliche Mitteilung, 5. August **2010**.
- [86] a) R. N. McDonald, M. T. Jones, *Organometallics* **1987**, 6, 1991; b) A. M. L. Øiestad, E. Uggerud, *Chem. Phys.* **2000**, 262, 169.
- [87] T. Ohta, T. Kamachi, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4122.
- [88] M. Engeser, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5975.
- [89] M. Louwerse, P. Vassilev, E. J. Baerends, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 1000.
- [90] a) M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1878; b) S. Sarkar, S. Li, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13569; c) siehe auch: W. Cui, W. W. Layland, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8266.
- [91] Diese Experimente zeigen unter anderem, dass die Eigenschaften der für die Elektrospray-Ionisierung verwendeten Lösungsmittel von „unschuldig“ über „weniger unschuldig“ zu „reakтив“ reichen können: a) C. Trage, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2454; b) P. Gruene, C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4546.
- [92] M. Schlangen, H. Schwarz, *ChemCatChem* **2010**, 2, 799.
- [93] Y. Dede, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12634.
- [94] Zu verstärkenden Effekten bei der Zugabe von Methanol bei der selektiven Oxidation von CH_4 , siehe: Y. Teng, Y. Yamaguchi, T. Tahemoto, K. Tabata, E. Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3429.
- [95] *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 283.
- [96] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 161, 175.
- [97] I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [98] a) T. Waters, G. N. Khairallah, S. A. S. Y. Wimala, Y. C. Ang, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *Chem. Commun.* **2006**, 4503; b) T. Waters, A. G. Wedd, R. A. J. O'Hair, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 8818.
- [99] T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3384.
- [100] M. A. Bartea, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1413.
- [101] B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 2740.
- [102] a) M. Engeser, M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, T. Yumura, K. Yoshizawa, *Organometallics* **2003**, 22, 3933; b) D. Schröder, J. Loos, M. Engeser, H. Schwarz, H.-C. Jankowiak, R. Berger, R. Thissen, O. Dutuit, J. Döbler, J. Sauer, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1976; c) D. Schröder, M. Engeser, H. Schwarz, E. C. E. Rosenthal, J. Döbler, J. Sauer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 6235.
- [103] a) J. Döbler, M. Pritzsche, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10861; b) X. Rozanska, E. V. Kondratenko, J. Sauer, *J. Catal.* **2008**, 256, 84; c) J. Sauer in *Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis. A Knowledge-Base for Designing Efficient Catalysts* (Hrsg.: G. Morokuma, D. G. Musaev), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 231.
- [104] R. Z. Khaliullin, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7832.
- [105] M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretzschmar, H. Schwarz, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 142.
- [106] a) E. Poverenov, I. Efremenko, A. I. Frenkel, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon, G. Leitus, L. Kostantinovski, J. M. L. Martin, D. Milstein, *Nature* **2008**, 455, 1093; b) I. Efremenko, E. Poverenov, J. M. L. Martin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14886.
- [107] P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 315.
- [108] a) J. Allison, R. B. Freas, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1332; b) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1286.
- [109] Siehe zum Beispiel die aufregenden spektroskopischen Experimente mit Freie-Elektronen-Lasern, durchgeführt von Mitgliedern des Fritz-Haber-Instituts: a) K. R. Asmis, J. Sauer, *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, 26, 542; b) S. Feyel, H. Schwarz, D. Schröder, C. Daniel, H. Hartl, J. Döbler, J. Sauer, G. Santambrogio, L. Wöste, K. R. Asmis, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 1640; c) P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. G. F. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke, *Science* **2008**, 321, 674; d) A. Fielicke, P. Gruene, G. Meijer, D. M. Rayner, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 1427; e) J. T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 184706; f) S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, T. R. Walsh, P. Gruene, M. Hartelt, A. Fielicke, G. Meijer, S. R. Mackenzie, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1448; g) T. Wende, J. Döbler, L. J. P. Claes, E. Janssens, P. Lievens, G. Meijer, K. R. Asmis, J. Sauer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2010**, 297, 102.
- [110] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 1936; b) B. Butschke, M. Schlangen, H. Schwarz, D. Schröder, *Z. Naturforsch. B* **2007**, 62, 309; c) M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6810; d) M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1641; e) M. Schlangen, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, 91, 2203; f) M. Armélin, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5229.
- [111] a) *Physical Chemistry of Supported Clusters* (Hrsg.: K.-H. Meiwes-Broer), Springer, Heidelberg, **1999**; b) S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.-D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3453; c) H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 500, 185.
- [112] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 157.
- [113] a) Eine komplette Ausgabe des *Int. J. Mass Spectrom.* widmet sich diesem Thema: *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 201, 1–336 (Hrsg.: W. L. Hase, W. Koch). Siehe auch: J. M. Mercero, J. M. Matxain, X. Lopez, D. M. York, A. Largo, L. A. Eriksson, J. M. Ugalde, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 240, 370. Übersichtsartikel zur theoretischen Sichtweise metallvermittelter Aktivierungen

- von C-H-Bindungen: b) S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353; c) M. Torrent, M. Solà, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 543; d) D. Balcells, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749.
- [114] Eine kleine Auswahl an jüngeren Arbeiten aus dem Fritz-Haber-Institut: a) M. Cavallerie, K. Hermann, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, R. Herbert, C. Hess, A. Oestereich, J. Döbler, R. Schlögl, *J. Catal.* **2009**, *262*, 215; b) J. Schnadt, J. Knudsen, X. L. Hu, A. Michaelides, R. T. Vang, K. Reuter, Z. Li, E. Laegsgaard, M. Scheffler, F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 075424; c) C. Picchini, S. Zafeiratos, C. Stampfl, T. W. Hansen, M. Hävecker, D. Teschner, V. I. Bukhtiyarov, F. Girsieds, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 035503; d) H.-J. Freund, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9384. Siehe auch: e) Q. Fu, W.-X. Li, Y. Yao, H. Liu, H.-Y. Su, D. Ma, X.-K. Gu, L. Chen, Z. Wang, H. Zhang, B. Wang, X. Bao, *Science* **2010**, *328*, 1141; f) P. Sautet, F. Delbecq, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1788; g) *Computational Methods in Catalysis and Materials Science* (Hrsg.: R. A. van Santen, P. Sautet), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [115] W. Li, Z. Geng, Y. Wang, X. Zhang, Z. Wang, F. Liu, *J. Mol. Struct.* **2009**, *897*, 86.
- [116] a) UniCat („Unifying Concepts in Catalysis“) ist ein Exzellenzzentrum an der TU Berlin, finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft; b) siehe auch die Sonderausgabe zum Thema „Brückenbildung in der Katalyse durch einen multidisziplinären Ansatz“: *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8354–8575.
- [117] Zur metallvermittelten Kupplung von CH_4 und CO_2 zu $\text{CH}_2=\text{C=O}$ in der Gasphase, siehe: a) R. Wesendrup, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2033; b) N. Sändig, W. Koch, *Organometallics* **1997**, *16*, 5244; c) N. Sändig, W. Koch, *Organometallics* **1998**, *17*, 2344; d) siehe auch: W. B. Tolman, *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [118] Nobel-Vortrag: G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3524.
- [119] Ein jüngerer Beitrag zu dem Thema „Insights into Solution Chemistry from Gas-Phase Experiments“: D. Agrawal, D. Schröder, *Organometallics* **2011**, *30*, 32, zit. Lit.
- [120] G. Ertl, Bohlmann-Vorlesung, Technische Universität Berlin, 4. Dezember **2009**.
- [121] C. Coperét, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 656.
- [122] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 37.
- [123] a) K. J. de Almeida, H. A. Duarte, *Organometallics* **2009**, *28*, 3203; b) E. di Santo, M. Santos, M. C. Michelini, J. Marçalo, N. Russo, J. K. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1955.
- [124] Dieser Zusammenhang ist schon in älteren Arbeiten zur Gasphasenchemie von Lanthanoiden beschrieben worden; für Details siehe: H. H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 992.
- [125] L. L. Lo, Y. C. Wang, Q. Wang, H. W. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 17610.
- [126] K. Chen, Z.-C. Wang, M. Schlangen, X. Zhang, Y.-D. Wu, H. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [127] a) Y.-X. Zhang, X.-L. Ding, Y.-P. Ma, Z.-C. Wang, S. G. He, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 449; b) X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, W. Xue, Z.-C. Wang, S.-G. He, X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3984; c) Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, J.-B. Ma, S.-G. He, X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1925.
- [128] a) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36; b) A. S. Borovik, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 1870.
- [129] N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4966.
- [130] J. R. Webb, T. Bolaño, T. B. Gunnoe, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 37.
- [131] G. Wang, M. Zhou, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 1.
- [132] a) X. Hu, H. Li, T. Wu, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 904; b) S. Shaik, H. Chen, D. Janardanan, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 19.
- [133] F. E. Zilly, J. P. Acevedo, N. Augustyniak, A. Deege, U. W. Häussig, M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2720.
- [134] K. A. Dubkov, V. I. Sobolev, G. I. Panov, *Kinet. Catal.* **1998**, *39*, 72.
- [135] S. Kandoi, J. Greeley, M. A. Sanchez-Castillo, S. T. Evans, A. A. Gokhale, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, *Top. Catal.* **2006**, *37*, 17.
- [136] K. Routray, W. Zhou, C. J. Kiely, I. E. Wachs, *ACS Catalysis*, **2011**, *1*, 54.
- [137] Drei weitere wichtige Aufsätze verdienen es, erwähnt zu werden: a) Ein Aufsatz über biologisch-inspirierte Oxidationskatalysatoren für die Umwandlung $\text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCHO}$: L. Que, Jr., W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333. b) Neuere Entwicklungen und Herausforderungen bei der Modellierung aktiver Zentren nicht-Häm-basierter zweikerniger Eisenenzyme, die in der Lage sind, sowohl molekularen Sauerstoff zu aktivieren, als auch die Umwandlung $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ zu ermöglichen, sind zusammengestellt in: S. Friedle, E. Reisner, S. J. Lippard, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2768. c) Einen Überblick über mechanistische Aspekte der Aktivierung von molekularem Sauerstoff im Kontext der kontrollierten Oxidation von Methan durch lösliche Methan-Monoxygenase gibt: C. E. Tinberg, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 280.