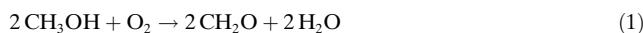


Direkte Umwandlung von Methan zu Formaldehyd durch kationisches $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$ bei Raumtemperatur**

Zhe-Chen Wang, Nicolas Dietl, Robert Kretschmer, Jia-Bi Ma, Thomas Weiske,
Maria Schlangen* und Helmut Schwarz*

Professor George A. Olah zum 85. Geburtstag gewidmet

Als Hauptbestandteil von Erdgas wird Methan (CH_4) überwiegend als Brennstoff zur Energiegewinnung sowie als Rohstoffquelle für die Produktion von Synthesegas genutzt. Die selektive Funktionalisierung von CH_4 zur Erzeugung wertvollerer Verbindungen unter umweltfreundlichen und ökonomisch vertretbaren Bedingungen ist eine der größten gegenwärtigen Herausforderungen der Chemie;^[1] dies beinhaltet auch die Synthese von Methanol (CH_3OH) und Formaldehyd (CH_2O).^[2] Letzteres gehört mit einem jährlichen Produktionsvolumen von 20 Millionen Tonnen zu den 25 am häufigsten synthetisierten Chemikalien,^[3] die hauptsächlich durch die Oxidation von CH_3OH bei hohen Temperaturen unter Verwendung von Eisen- oder Silber-Katalysatoren gemäß Reaktion (1) erzeugt werden.^[3]

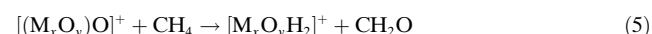
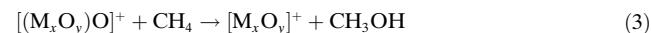


Ein industrieller Prozess zur Gewinnung von CH_2O ausgehend von CH_4 verläuft über mehrere Stufen und geht mit einem großen Energiebedarf einher, da hierbei hohe Drücke und Temperaturen notwendig sind; zudem sind die gebildeten Nebenprodukte umweltbelastend.^[4] Aufgrund dieser Nachteile sowie der Tatsache, dass Formaldehyd wesentlich leichter oxidiert wird als Methan,^[3] ist die direkte Umwandlung

von CH_4 zu CH_2O trotz intensiver Bemühungen immer noch eine große Herausforderung.^[5] Aufgrund des Zusammenhangs von Umsatz und Selektivität ist bis heute kein geeigneter Katalysator kommerziell verfügbar, der eine direkte Umwandlung gemäß $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$ mit akzeptablen Ausbeuten ermöglicht.^[4b,6]

Wie bereits gezeigt wurde, ist eine katalytische Aktivierung von CH_4 mit unerwartet kleinen Aktivierungsenergien möglich,^[7] und reaktive Al-O-Lewis-Säure-Base-Paare sind hierfür als Schlüsselverbindungen auf der Oberfläche von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) identifiziert worden.^[8] Zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit eines bestehenden katalytischen Systems ist ein grundlegendes Verständnis des Reaktionsmechanismus von Bedeutung. Gasphasenexperimente stellen dafür ideale Rahmenbedingungen bereit, da hierbei Modellsysteme der aktiven Zentren generiert und in Reaktionen unter (nahezu) Einzelstoßbedingungen mit diversen Substraten untersucht werden können.^[9] Von Sierka et al. ist die mittels Infrarot-Photodissociationsspektroskopie ermittelte, unerwartete Struktur von $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ beschrieben worden, welche über eine terminale Al-O-Einfachbindung verfügt.^[10] Ferner wurde in Reaktivitätsstudien mit $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x]^+$ -Clustern ($x = 3,4,5$) eine H-Atom-Abstraktion aus Methan unter thermischen Bedingungen beobachtet;^[11] diese Reaktivität kann durch die Lokalisierung von Spindichten am terminalen Sauerstoffatom erklärt werden, die sich für die Übertragung eines Wasserstoffatoms (hydrogen-atom transfer, HAT) als äußerst wichtig erwies.^[2,9a,12]

In der Literatur sind unterschiedliche Arten der Methanaktivierung durch gasförmige Oxidcluster beschrieben worden;^[2,9,12f,h,13] diese beinhalten den Wasserstoff- oder Sauerstofftransfer sowie die Bildung von Carbenen oder Formaldehyd [Gl. (2)–(5)].



Reaktion (3) entspricht hierbei dem Gasphasenanalogen der Methanolbildung ausgehend von Methan, und die in der Gasphase selten beobachtete Formaldehydbildung gemäß Gleichung (5) ist mit $[\text{PtO}_2]^+$ und $[\text{CrO}_2]^+$ als reaktive Spezies beschrieben worden, wobei jedoch die Chemoselektivität mit

[*] Dr. Z.-C. Wang, Dipl.-Chem. N. Dietl, Dipl.-Chem. R. Kretschmer, M. Sc. J.-B. Ma, Dr. T. Weiske, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: maria.schlangen@mail.chem.tu-berlin.de
helmut.schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

Prof. Dr. H. Schwarz
Chemistry Department, Faculty of Science
King Abdulaziz University, Jeddah 21589 (Saudi-Arabien)
E-Mail: hschwarz@kau.edu.sa

Dr. Z.-C. Wang
Department of Chemistry, Colorado State University
Fort Collins, CO 80523-1872 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (verwaltet von der Technischen Universität Berlin und finanziert von der DFG) unterstützt. Wir danken dem Institut für Mathematik der TU Berlin für die bereitgestellten Rechenleistungen. Z.-C.W. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium und R.K. der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium. Wir danken ferner Dr. Jianwen Liu (Humboldt-Universität zu Berlin) für hilfreiche Diskussionen.

2 % bzw. 30 % verhältnismäßig gering ausfällt.^[13j,k] Hier zeigen wir, dass eine direkte Oxidation in der Reaktion von $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}$ -Clustern mit Methan bei Raumtemperatur mit einer guten Chemoselektivität möglich ist.

Abbildung 1 enthält die Reaktion von massenselektiertem $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}$ mit CH_4 , CD_4 und CH_2D_2 unter thermischen Bedingungen bei einem Druck von 8×10^{-9} mbar. Wie er-

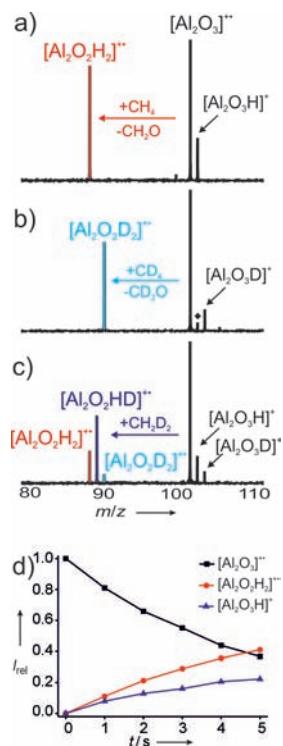


Abbildung 1. Massenspektren der Reaktionen von kationischem $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}$ mit a) CH_4 , b) CD_4 und c) CH_2D_2 bei einem Druck von 8×10^{-9} mbar und einer Reaktionszeit von 4 s. d) Die relativen Intensitäten von $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}$ sowie der Produkt-Ionen $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]^{*+}$ und $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2]^{*+}$ in der Reaktion mit CH_4 als Funktion der Zeit. Das in (b) mit \blacklozen gekennzeichnete Signal entstammt einem HAT-Prozess mit Hintergrundverunreinigungen wie Wasser oder Spuren von Kohlenwasserstoffen.

wartet, findet eine HAT-Reaktion unter Bildung von $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{X}]^{*+}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) statt [Gl. (6)]. In Analogie zu den entsprechenden $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x]^{*+}$ ($x = 3, 4, 5$)/ CH_4 -Systemen^[11] weist der Grundzustand von $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}$ eine hohe Spindichte am terminalen Sauerstoffatom auf (Abbildung 2), die für einen solchen Prozess von Vorteil ist.^[12b] Obwohl Reakti-

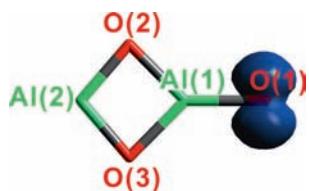
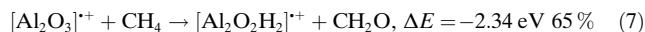


Abbildung 2. Optimierte, durch Dichtefunktionalrechnungen erhaltene Grundzustandstruktur von $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}$ (1) (C_{2v}); die blauen Isoflächen repräsentieren die Verteilung der Spindichte.

on (6) gemäß Dichtefunktionalrechnungen (DFT) mit -1.03 eV exotherm ist (ΔE ist die um die Nullpunktschwingsungsenergie korrigierte Reaktionsenergie), entspricht sie mit einem Produktanteil von lediglich 35 % nicht dem Hauptreaktionskanal; dieser entfällt dagegen auf die Bildung von $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2]^{*+}$ und neutralem CH_2O [Gl. (7)].



Alle Reaktionen wurden durch Markierungsexperimente mit CD_4 validiert, in denen auch $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{D}_2]^{*+}$ gebildet wird (Abbildung 1b). Die Zeitabhängigkeit der Entstehung von $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2]^{*+}$ (Abbildung 1d) bestätigt einen primären Reaktionskanal. Die direkte Bildung von $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2]^{*+}$ wird ferner durch Doppelresonanzexperimente (DR) untermauert,^[14] in denen die Entstehung von $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2]^{*+}$ nicht beeinträchtigt ist, wenn das HAT-Produkt $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]^{*+}$ kontinuierlich aus der Reaktionszelle entfernt wird; somit fungiert letzteres nicht als Vorstufe für $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2]^{*+}$. Das Produktverhältnis $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2]^{*+} : [\text{Al}_2\text{O}_2\text{HD}]^{*+} : [\text{Al}_2\text{O}_2\text{D}_2]^{*+}$ in der Reaktion von $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}$ mit CH_2D_2 entspricht 1.00:2.18:0.22 (Abbildung 1c). Unter Berücksichtigung eines kinetischen Isotopeneffektes (KIEs) von 1.8 für den ersten HAT-Prozess kann dieses Verhältnis sehr gut reproduziert werden (1.211:0.28), wenn man einen KIE von 2.0 für die zweite C-H(D)-Bindungsaktivierung annimmt.^[15] Die Geschwindigkeitskonstante $k([\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+} + \text{CH}_4)$ beträgt $7.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ Molekül $^{-1}$ und ist mit einem Fehler von $\pm 30\%$ behaftet; die Reaktion verläuft mit einer Effizienz von ca. 7 %, relativ zur gaskinetischen Kollisionsrate.^[16]

Zur Aufklärung der mechanistischen Abläufe der $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}$ -vermittelten Oxidation von CH_4 zu CH_2O wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die entsprechenden Potentialhyperflächen (potential-energy surfaces, PES) dieser Reaktion sind in Abbildung 3 gezeigt. Die stabilste Struktur des Edukt-Ions $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}$ (1) entspricht einem viergliedrigen, planaren Al-O-Al-O-Ring, bei dem eines der Al-Atome (als Al(1) benannt) ein terminales Sauerstoffatom trägt, an dem das ungepaarte Elektron lokalisiert ist (Abbildung 2). Im Rahmen der Geometrieoptimierung des $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{*+}/\text{CH}_4$ -Begegnungskomplexes wird $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HOCH}_3)]^{*+}$ (2) in einem barrierelosen Prozess durch direkte Insertion des terminalen Sauerstoffatoms (als O(1) gekennzeichnet) in die C-H(1)-Bindung von Methan gebildet. Dieser Prozess ist in Abbildung 4 im Detail dargestellt und durch eine bemerkenswert große Reaktionsenergie von $\Delta E = -3.12$ eV gekennzeichnet. Im Gegensatz zum $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x]^{*+}/\text{CH}_4$ -System^[11] konnte kein $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]^{*+} \cdot \text{CH}_3\cdot$ -Komplex, in dem ein Methylradikal in schwacher Wechselwirkung mit der zuvor gebildeten Hydroxygruppe steht, auf der Potentialhyperfläche als Minimum lokalisiert werden.

Ausgehend von Intermediat 2 ist die Bildung der Produktpaare $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]^{*+}(7)/\text{CH}_3\cdot$ [Gl. (6)] und $[\text{Al}_2\text{O}_2]^{*+}(8)/\text{CH}_3\text{OH}$ [Gl. (8)] unter Bruch der O(1)-C- bzw. der Al(1)-O(1)-Bindung thermodynamisch möglich (Abbildung 3a). Eine direkte Übertragung eines Sauerstoffatoms unter Bildung von CH_3OH [Gl. (8)] ist verglichen mit den Reaktionen (6) und (7) weniger bevorzugt, was eine mögliche Er-

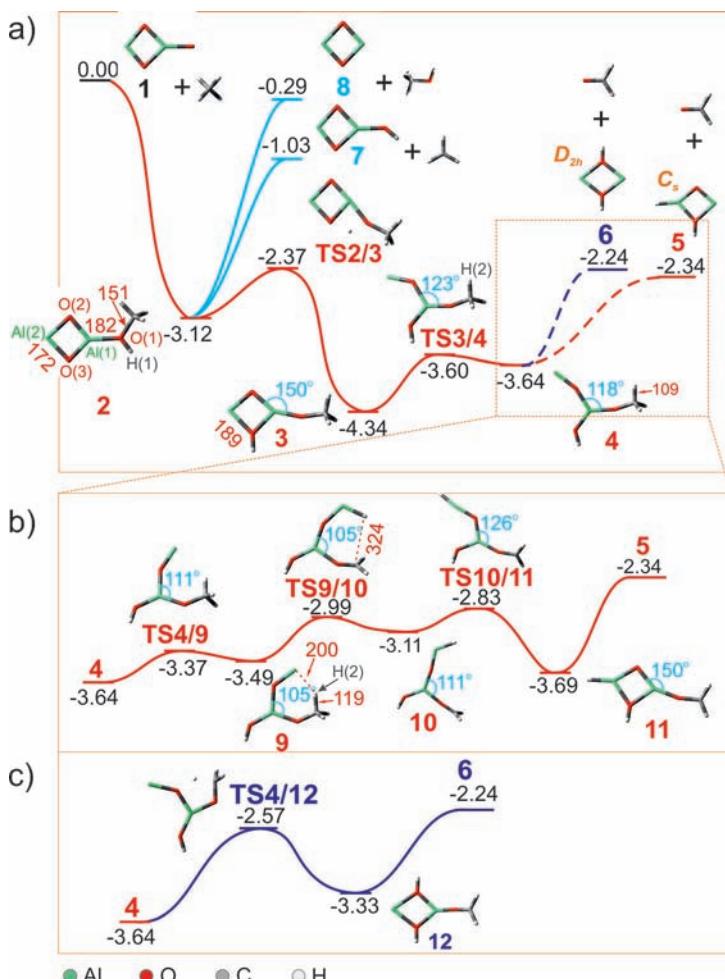


Abbildung 3. Die PES für die Reaktion von $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{+}$ mit CH_4 . a) Überblick über die Reaktionen; b,c) detailliertere Reaktionssequenzen, die mit Intermediat 4 beginnen und zu den Produkten 5 und 6 führen. Die Energien (in eV) beziehen sich auf den Eintrittskanal und sind um die Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. Relevante Bindungslängen (in pm) und -winkel (in Grad) sind rot und blau dargestellt.

klärung dafür ist, dass $[\text{Al}_2\text{O}_2]^{+}$ in den Experimenten nicht beobachtet wird.



In Einklang mit den experimentellen Befunden entspricht Reaktion (7) dem thermodynamisch bevorzugten Reaktionskanal im Vergleich mit den Reaktionen (6) und (8); mechanistisch verläuft der Prozess jedoch über eine recht komplexe Reaktionssequenz ab.

Nach Entstehung von Komplex 2 wird im nächsten Schritt die O(1)-H(1)-Bindung gebrochen und ein μ -Hydroxyligand über $2 \rightarrow \text{TS2/3} \rightarrow 3$ gebildet (Abbildung 3a). Gemäß der Analyse der Mulliken-Spindichte (MASD) ist der Spin hauptsächlich auf dem weniger koordinierten Al(2)-Atom in 2, 3 sowie TS2/3 ($0.85 \mu_B$, $0.89 \mu_B$ bzw. $0.86 \mu_B$) lokalisiert; keine Spinverteilung findet sich auf den Wasserstoff- oder Sauerstoffatomen. Der Prozess $3 \rightarrow \text{TS3/4} \rightarrow 4$ beinhaltet den Bruch der Al(2)-O(3)-Bindung, welche zuvor von 172 pm in 2

auf 189 pm in 3 verlängert wurde. Für die Bildung von CH_2O aus 4 sind zwei Reaktionswege unter thermischen Bedingungen möglich (Abbildungen 3b,c). Der in Abbildung 3b rot dargestellte Pfad führt zum Produkt-Ion 5 ($[\text{H}-\text{Al}-\mu-\text{O},\mu-(\text{OH})-\text{Al}]^{+}$ (C_s)) und CH_2O . Eine entscheidende Rolle spielt Intermediat 9, das ein Wasserstoffatom aus der CH_3O -Gruppe von 4 abstrahiert. Dazu verkleinert sich der $\angle \text{O}(1)-\text{Al}(1)-\text{O}(2)$ -Winkel von 118° in 4 auf 105° in 9, wodurch das terminale Aluminiumion Al(2) (MASD Wert von $0.89 \mu_B$) in die Nähe der Methylgruppe der Methoxyeinheit gebracht wird. Bedingt durch die Nachbarschaft zum Al(2)-Atom erfährt die C-H(2)-Bindung in Intermediat 9 eine Aktivierung; diese impliziert eine Dehnung auf 119 pm verglichen mit der entsprechenden C-H-Bindungslänge von 109 pm in 4; die Al(2)-H(2)-Bindungslänge in 9 beträgt 200 pm. Die Annäherung des Al(2)-Atoms ermöglicht schließlich eine H(2)-Abstraktion über $9 \rightarrow \text{TS9/10} \rightarrow 10$, wobei in TS9/10 die C-H(2)-Bindung mit einer Länge von 324 pm bereits komplett gespalten und der Formaldehydligand gebildet worden ist. Die C-O-Bindungslänge von 122 pm in TS9/10 ist nur geringfügig kleiner als die in Intermediat 6 (125 pm), was sich durch die lineare Anordnung im letzteren Fall ergibt ($\angle \text{Al}-\text{O}-\text{C}$ entspricht 143° bzw. 172° in TS9/10 und 10); in beiden Fällen entsprechen die Bindungslängen nahezu der C-O-Bindungslänge von 120 pm in freiem CH_2O . Zur Abspaltung von CH_2O unterliegt Intermediat 10 zunächst einer Isomerisierung unter Ringschluss; dies führt zu Intermediat 11 ($10 \rightarrow \text{TS10/11} \rightarrow 11$). Die alternative und direkte Freisetzung von CH_2O aus 10, einhergehend mit der Erzeugung des linearen $[\text{H}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{OH}]^{+}$ -Isomers (in Abbildung 3 nicht gezeigt), benötigt hingegen 0.88 eV mehr Energie verglichen mit der Erzeugung von 5. Im Gegensatz zu der C-O-Bindungslänge in 10 entspricht die in 11 mit 136 pm nahezu dem berechneten Wert einer C-O-Einfachbindung in freiem CH_3OH (142 pm); die Spindichte (MASD) ist hier vollständig auf dem C-Atom lokalisiert. Obwohl die Bildung von Formaldehyd in Intermediat 11 weniger stark ausgeprägt ist als in 10, ist die direkte Abspaltung aus letzterem energetisch anspruchsvoller.

Die Produkte $[\text{Al}-\mu(\text{OH})_2-\text{Al}]^{+}$ (D_{2h}) (6) und CH_2O , welche eine um nur 0.1 eV höhere Energie aufweisen als 5 + CH_2O , werden über den alternativen Pfad $4 \rightarrow \text{TS4/12} \rightarrow 12 \rightarrow 6$ gebildet (Abbildung 3c). In dieser Reaktionssequenz zur Bildung von 6 verläuft der HAT-Prozess von der Methylgruppe zum O(2)-Atom unter Bildung von 4 über TS4/12 . Der viergliedrige Ring entsteht zusammen mit dem CH_2O -Liganden in Intermediat 12. Es ist anzumerken, dass der energetisch anspruchsvollste Übergangszustand dieser Prozesse eine geringere Energie aufweist als TS2/3 und somit die Bildung von 6, d.h. $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2]^{+}$ (D_{2h}), möglicherweise in Konkurrenz zu der von 5 ($[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2]^{+}$ (C_s))) steht, obwohl TS4/12 energetisch um 0.26 eV höher liegt als TS6/7 .

Die experimentellen Beobachtungen (Abbildung 1) lassen sich mit den vereinfachten PES aus Abbildung 3

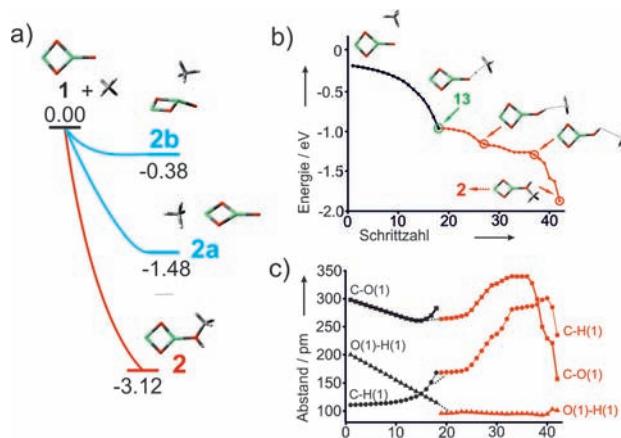


Abbildung 4. Detaillierte Darstellung für die direkte Bildung des $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HOCH}_3)]^+$ -Komplexes (2). a) Konkurrenzprozesse für die Bildung des isomeren Begegnungskomplexes $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{++}/\text{CH}_4$. b) Schwarze Linie: relaxierter Scan des O(1)-H(1)-Abstandes von den Reaktanten $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{++}/\text{CH}_4$ unter Bildung von 13, $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]^{++}/\text{CH}_3$; rote Linie: Geometrieeoptimierung der Umwandlung von 13 zu 2, $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HOCH}_3)]^+$. Anders als 2 entspricht Intermediat 13 keinem lokalen Minimum auf der Potentialhyperfläche. c) Evolution der C-O(1)-, O(1)-H(1)- und C-H(1)-Bindungen während der Bildung von 2; schwarze Linie: Scan des O(1)-H(1)-Abstandes; rote Linie: Geometrieeoptimierung für den Prozess 13 → 2.

durchaus erklären, die Bildung von Formaldehyd in Reaktion (7) ist jedoch zunächst nicht unbedingt zwingend, da die Summenformel $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}]$ ebenso einer Bildung von Synthesegas, d.h. von CO und H_2 [Gl. (9)] entsprechen könnte; eine Charakterisierung neutraler Produkte ist mit dem vorliegenden experimentellen Aufbau nicht möglich.



Obwohl gemäß der berechneten Thermochemie die Reaktionen (7) und (9) vergleichbar sind, schließen wir Reaktion (9) aus folgenden Gründen trotzdem aus: 1) Es existieren keine experimentellen Hinweise für die Bildung der Intermediate $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(\text{H}_2)]^{++}$ oder $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(\text{CO})]^{++}$, welche man für eine Eliminierung von CO und H_2 , erwarten würde. 2) Doppelresonanzexperimente^[14] unter Ejektion der vermuteten $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(\text{H}_2)]^{+-}$ - bzw. $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2(\text{CO})]^{+-}$ -Spezies beeinflussen nicht die Bildung von $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{H}_2]^{++}$ (siehe die Hintergrundinformationen, Abbildung S1). 3) Die DFT-Rechnungen belegen, dass der Übergangszustand für die Bildung von H_2 oder die Aktivierung der dritten C-H-Bindung, welche für die CO-Bildung unabdingbar ist, signifikant mehr Energie benötigen als die Bildung von CH_2O gemäß Abbildung 5.

Zusammenfassend wird die direkte Methan → Formaldehyd-Umwandlung durch das Clusterkation $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{++}$ bei Raumtemperatur in der Gasphase vermittelt. Die Reaktion verläuft über einen komplexen Mechanismus, der sowohl Sauerstoff- als auch doppelten Wasserstofftransfer beinhaltet. Nach einer Bindungsaktivierung durch Insertion des terminalen Sauerstoffatoms des $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{++}$ -Clusters 1 in die C-H-Bindung von Methan initiiert ein Wasserstofftransfer auf die

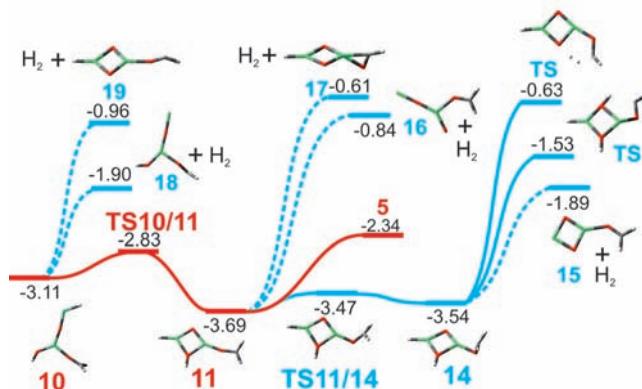


Abbildung 5. Mögliche, durch H_2 -Verlust aus den Intermediaten 10, 11 oder 14 erzeugte Produkt-Ionen; die Übergangszustände (TS) entsprechen der C-H-Bindungsaktivierung, die für die Bildung von CO nötig ist. Alle alternativen Reaktionspfade benötigen mehr Energie im Vergleich zur CH_2O -Eliminierung (5). Die Energien (in eV) sind relativ zum $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{++}/\text{CH}_4$ -Eintrittskanal angegeben.

distale Seite des Clusters eine Sequenz von Ringöffnung, Wasserstoffatomtransfer und Ringschluss des Al-O-Al-O-Motivs. Diese Schritte haben relativ geringe kinetische Barrieren, wodurch die Bildung von CH_2O im Vergleich zum einfachen HAT begünstigt wird. Die vorgeschlagenen Mechanismen können zum Verständnis von Prozessen auf der Oberfläche realer Katalysatoren beitragen und somit die Entwicklung neuer, verbesserter Katalysatoren unterstützen.

Experimentelles und Methoden

Die Ionen/Molekül-Reaktionen wurden an einem FTICR-Massenpektrometer Spectrospin CMS 47X, ausgestattet mit einer externen Ionenquelle^[17] durchgeführt. Die Clusterkationen $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{++}$ wurden durch Laserverdampfung (Nd:YAG-Laser, 1064 nm) eines Aluminium-Targets unter Verwendung eines He/O_2 -Trägergases (ca. 1% O_2) erzeugt. Die entstandenen Ionen wurden durch elektrostatische Potentiale in die FT-ICR-Zelle eines 7.05-T-Magneten geleitet. Durch stoßinduzierten Zerfall von $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{++}$ (unter Verwendung von Argon und Verlust zweier O_2 Moleküle) konnte $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{++}$ erhalten werden.^[12a] Nach der Thermalisierung mit Argon (ca. 2×10^{-6} mbar) wurden die $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{++}$ -Ionen massenselektiert und die Reaktantengase über ein Leckventil bei konstantem Druck in die Zelle geleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten 2. Ordnung wurden unter Annahme einer Kinetik pseudoerster Ordnung bestimmt, wobei die Druckmessung unter Berücksichtigung der veränderten Empfindlichkeit nach Kalibrierung der Druckmessröhre erfolgte. Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit einem Fehler von $\pm 30\%$ behaftet,^[18] und für die thermalisierten Clusterionen wurde eine Temperatur von 298 K angenommen.^[18]

Die Rechnungen wurden mit Gaussian09^[19] unter Verwendung des Hybriddichtefunktionalen B3LYP^[20] basierend auf der nichteingeschränkten Kohn-Sham-Lösung^[21] und mit TZVP-Basisätzen durchgeführt.^[22] Die Eignung des B3LYP/TZVP-Ansatzes wurde bereits in Arbeiten über $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x]^{+}$ ($x = 3, 4, 5$),^[11] $[\text{AlVO}_4]^{+}$,^[13d, 23] $[\text{AlVO}_5]^{-}$ ^[24] und $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{+}$ ^[12a] sowie deren Reaktionen mit kleinen Alkanen belegt. Zur Optimierung der Übergangszustandsstrukturen wurde entweder der Berny-Algorithmus^[25] oder die synchrone, transitgeleitete Quasi-Newton(STQN)-Methode^[26] verwendet. Die Anfangsstrukturen der Übergangszustände wurden durch relaxierte Scans einer geeigneten Reaktionskoordinate auf der Potentialhyperfläche erhalten. Zur Klassifizierung der stationären Punkte als

Minima oder Übergangszustände wurden Schwingungsfrequenzen analysiert. Die relativen Energien (angegeben in eV) wurden um die Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. Rechnungen zu den intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) wurden durchgeführt, um die Übergangszustände mit den zugehörigen Minima zu verbinden.^[27]

Eingegangen am 2. Januar 2012
Online veröffentlicht am 1. März 2012

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen .

Gasphasenreaktionen · Massenspektrometrie · Radikalionen · Reaktionsmechanismen

- [1] a) J. R. Webb, T. Bolaño, T. B. Gunn, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 37; b) G. A. Olah, A. Goepert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [2] D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114.
- [3] „Formaldehyde“: G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, A. Hilt in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [4] a) G. A. Du, S. Y. Lim, Y. H. Yang, C. Wang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *Appl. Catal. A* **2006**, *302*, 48; b) H. Berndt, A. Martin, A. Brückner, E. Schreier, D. Müller, H. Kosslick, G. U. Wolf, B. Lücke, *J. Catal.* **2000**, *191*, 384.
- [5] H. Matsumura, K. Okumura, T. Shimamura, N. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *250*, 122.
- [6] D. L. An, Q. H. Zhang, Y. Wang, *Catal. Today* **2010**, *157*, 143.
- [7] J. G. Larson, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3080.
- [8] a) R. Wischert, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3202; b) C. Copéret, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 656.
- [9] a) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096; b) M. Schlangen, H. Schwarz, *J. Catal.* **2011**, *284*, 126; c) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336.
- [10] M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, G. Santambrogio, M. Brummer, L. Woste, E. Janssens, G. Meijer, K. R. Asmis, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3437; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3372.
- [11] 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.
- [12] a) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, DOI: 10.1002/ange.201108363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, DOI: 10.1002/anie.201108363; b) Z.-C. Wang, T. Weiske, R. Kretschmer, M. Schlangen, M. Kaupp, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16930; c) K. Chen, Z.-C. Wang, M. Schlangen, Y.-D. Wu, X. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9619; d) A. Božović, S. Feil, G. K. Koyanagi, A. A. Viggiano, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, D. K. Böhme, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11605; e) M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2009**, *46*, 10155; f) S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681; g) I. Kretschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252; h) D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215.
- [13] a) 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; 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) Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, Z.-C. Wang, S.-G. He, X.-L. Ding, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1736; d) Z.-C. Wang, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, J.-B. Ma, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 25; e) J.-B. Ma, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, X.-L. Ding, S.-G. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12223; f) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170; g) A. Božović, S. Feil, G. K. Koyanagi, A. A. Viggiano, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, D. K. Böhme, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11605; h) G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248; i) D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705; j) M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretschmar, H. Schwarz, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 142; k) A. Fiedler, I. Kretschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9941.
- [14] M. B. Comisarow, V. Grassi, G. Parisod, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57*, 413.
- [15] M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1405.
- [16] T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3027.
- [17] a) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 621; b) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *93*, 243.
- [18] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Böhme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175.
- [19] Gaussian09 (Revision A.02), M. J. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [20] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; c) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [21] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [22] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [23] Z.-C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12559; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12351.
- [24] Z. C. Wang, X. N. Wu, Y. X. Zhao, J. B. Ma, X. L. Ding, S. G. He, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3449.
- [25] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.
- [26] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- [27] a) D. G. Truhlar, M. S. Gordon, *Science* **1990**, *249*, 491; b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523; c) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154; d) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363; e) K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161.