

# Thermische Wasserstoffabstraktion aus Methan – zur Rolle von Radikalen und Spinzuständen in der Chemie von Oxoclustern

Nicolas Dietl, Maria Schlangen und Helmut Schwarz\*

C-H-Aktivierung · Dichtefunktionalrechnungen ·  
Gasphasenreaktionen · Reaktionsmechanismen ·  
Wasserstoffatomtransfer

Harry B. Gray, Joshua Jortner  
und Rudolf Zahradnik gewidmet

**Die** Übertragung eines Wasserstoffatoms (hydrogen-atom transfer, HAT) ist als Prototyp einer chemischen Reaktion mit modernsten Methoden der Massenspektrometrie und der Computerchemie oft untersucht worden. Im Mittelpunkt dieses Kurzaufsatzes stehen die intrinsischen Eigenschaften von Oxoclustern in der Gasphase, durch die die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus gesättigten Kohlenwasserstoffen unter thermischen Bedingungen ermöglicht wird. Darüber hinaus werden mechanistische Erkenntnisse diskutiert, die für die heterogene Katalyse von Bedeutung sind. Aus experimentellen und rechnergestützten Studien folgt eindeutig, dass für HAT-Prozesse in der Gasphase die am abstrahierenden Atom lokalisierte, ungepaarte Spindichte eine entscheidende Rolle spielt; diese Ergebnisse werden den Schlussfolgerungen für analoge Reaktionen in Lösung gegenübergestellt.

## 1. Einleitung

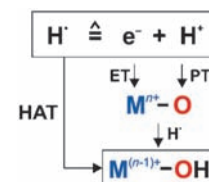
„The presence of unpaired spin density at the abstracting atom is not a requirement for, or a predictor of, HAT reactivity.“

Als Entgegnung auf den kontroversen Kommentar<sup>[1]</sup> von J. M. Mayer zu Reaktionen von organischen Radikalen und Übergangsmetallkomplexen mit einer Reihe von Kohlenwasserstoffen werden wir zeigen, dass in der Gasphasenchemie von Ionen die Spindichte am Sauerstoffatom verschiedener Metall- und Hauptgruppenoxide eine notwendige Bedingung für eine thermische, effiziente Wasserstoffübertragung darstellt und dass diese – Exothermie der Reaktion vorausgesetzt – genutzt werden kann, um HAT-Reaktivität vorauszusagen. Nach einer generellen Beschreibung von

HAT-Reaktionen werden Beispiele von reaktiven wie auch inerten Spezies vorgestellt; es werden ferner zwei mechanistische Varianten der homolytischen Spaltung von C-H-Bindungen sowie die Rolle des Ladungszustandes für diese Reaktionen diskutiert

und abschließend einige Aspekte zu HAT-Prozessen in der heterogenen Katalyse angesprochen. Als Substrat RH steht Methan im Mittelpunkt der Diskussion, dessen thermische Aktivierung unter allen Kohlenwasserstoffen die größte Herausforderung darstellt.

Die Übertragung eines Wasserstoffatoms spielt als spezieller Fall eines protonengekoppelten Elektronentransfers (proton-coupled electron transfer, PCET)<sup>[1]</sup> bei vielen chemischen Reaktionen sowohl in der heterogenen als auch in der homogenen und enzymatischen Katalyse eine bedeutende Rolle.<sup>[2]</sup> HAT wird typischerweise in der Radikalchemie beobachtet und kennzeichnet sich durch die Gleichzeitigkeit der Übertragung des Protons und des Elektrons auf identische Positionen im Akzeptor aus, während Zeit und Ort der H<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>-Übertragungen bei einem PCET unterschiedlich sein können (Abbildung 1). Letzteres ist z. B. häufig bei der homolytischen C-H-Bindungsspaltung von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch terminale Oxo-Liganden der Fall,<sup>[3]</sup> wenn das Elektron auf das Metallzentrum



**Abbildung 1.** Schematische Beschreibung von HAT und PCET.

[\*] Dipl.-Chem. N. Dietl, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: 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

und das Proton auf den basischen Liganden übertragen wird und außerdem die beiden Ereignisse zeitlich getrennt verlaufen, d. h. bei einem PCET wird entweder zuerst das Proton oder das Elektron auf jeweils unterschiedliche Akzeptororbitale übertragen. Diese Klassifizierung von HAT und PCET ist allerdings nicht streng definiert, und sie wird umso fragwürdiger, je energetisch ähnlicher Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO werden.<sup>[2b]</sup> In einer neueren Studie werden HAT und PCET im Sinne eines elektronisch adiabatischen und eines nicht-adiabatischen Protonentransfers unterschieden.<sup>[4]</sup>

Die Schlussfolgerung von Mayer<sup>[1]</sup> beruht auf der Polanyi-Korrelation,<sup>[5]</sup> d. h. einer Beziehung zwischen  $\log k$  und  $\Delta H$ ,<sup>[6]</sup> die für die Reaktionen von bestimmten Substraten mit unterschiedlichen Oxidantien wie Oxyradikalen im Dublett-Zustand, einem  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex mit  $S = 5/2$ , antiferromagnetisch gekoppelten Mn-Dimeren sowie dem diamagnetischen ( $d^0$ ) Permanganat-Ion  $[\text{MnO}_4]^-$  gefunden wurden;<sup>[1,2c,7]</sup> bei all diesen HAT-Prozessen wird die Spaltung der C-H-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen. Auch die Marcus-Theorie, die ursprünglich für Elektronentransferprozesse entwickelt wurde,<sup>[8]</sup> ist auf diese Klasse von Reaktionen angewendet worden, wobei die intrinsischen Reaktionsbarrieren aus experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten entarteter Austauschreaktionen ( $\Delta G = 0$ ) abgeschätzt wurden. So wurde die intrinsische Barriere einer HAT-Reaktion  $\text{R'H} + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R}'^\bullet + \text{RH}$  aus den beiden Austauschreaktionen  $\text{RH} + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{RH}$  und  $\text{R'H} + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{R}'^\bullet + \text{R'H}$  bestimmt, wobei die intrinsische Aktivierungsenergie auf die Reorganisation der Reaktanten zur Aufnahme bzw. zur Abgabe des Wasserstoffatoms zurückgeführt wird.<sup>[1,7b]</sup> Welche Konsequenzen es hat, einen so genannten „prepared state“ zu ermöglichen, wurde bereits früher für viele organische Reaktionen unter Anwendung der Valenzbond(VB)-Theorie eingehend diskutiert.<sup>[9]</sup> Ist ein Reaktant wenig „vorbereitet“, so führt dies als Folge einer großen Reorganisation zu hohen Energiebarrieren. Entsprechend werden die niedrigsten intrinsischen Reaktionsbarrieren in einem HAT-Prozess für diejenigen Reaktanten erwartet, bei denen die Aufnahme bzw. Abgabe des Wasserstoffatoms mit keinen ausgeprägten Strukturänderungen verbunden sind. Eine solche Situation findet man bei sauerstoffzentrierten Radikalen, die über ideale Eigenschaften zur Aufnahme von  $\text{H}^\bullet$  verfügen und dadurch für eine effiziente HAT-Reaktion präpariert sind. Zwar werden auch Wasserstoffatome aus Substraten mit schwachen C-H-Bindungen durch nicht-radikalische Reagentien abstrahiert, jedoch sind hier eine elektronische und – damit einhergehend – eine strukturelle Reorganisation für die Bindung zum Wasserstoffatom nötig. Dies wurde zum Beispiel für einen Mangan-Porphyrin-Komplex durch DFT-Rechnungen gezeigt, der nur dann C-H-Bindungen effizient aktiviert, wenn die  $\text{Mn}=\text{O}$ -Gruppe einen Oxyradikal-Charakter hat; der unreaktive Singulett-Zustand ist dazu nicht in der Lage.<sup>[10]</sup> Ferner belegt eine VB-Modellierung, dass auch in der Reaktion von  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  mit Alkanen in Lösung eine Entkopplung der bindenden  $\pi$ -Elektronen in  $\text{C}=\text{O}$  notwendig ist, bevor eine HAT-Reaktion stattfinden kann.<sup>[9]</sup> Auch das kürzlich beschriebene, viel kleinere und nur scheinbar einfache Gasphasensystem  $[\text{CuO}]^+/\text{CH}_4$ ,<sup>[11]</sup> in dem



Nicolas Dietl studierte Chemie an der Technischen Universität Berlin und an der ETH Zürich (Schweiz). Nach Fertigstellung seiner Diplomarbeit (2009) blieb er in der Schwarz-Gruppe als Doktorand. In seiner aktuellen Forschung beschäftigt er sich mit Modellen für katalytische C-H-Bindungsaktivierungen und Oxidationen und untersucht dazu gasförmige Oxidcluster mithilfe massenspektrometrischer und rechnergestützter Methoden.



Maria Schlangen studierte Chemie an der Universität zu Köln (1999–2000) und an der Technischen Universität Berlin von (2000–2004). In ihrer Promotion (2008) unter der Anleitung von Professor Helmut Schwarz untersuchte sie die Reaktivität von Nickelkomplexen in der Gasphase. Seit Dezember 2007 leitet sie das Labor für Massenspektrometrie am Institut für Chemie der TUB.



Helmut Schwarz ist seit 1978 Professor für Chemie an der Technischen Universität Berlin und seit Januar 2008 Präsident der Alexander von Humboldt-Stiftung. Er arbeitete an 14 Forschungsinstituten in nahezu der ganzen Welt, und er hielt mehr als 900 eingeladene Vorträge oder Namensvorlesungen.

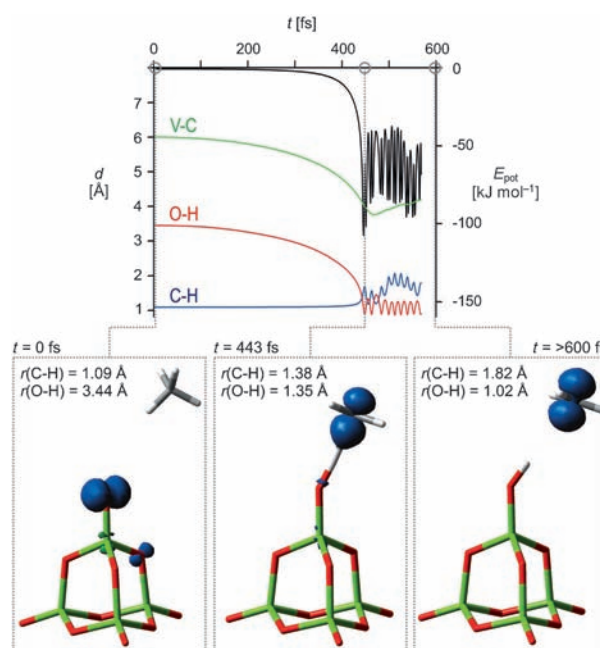
der Spinzustand von  $[\text{CuO}]^+$  die Chemo-selektivität steuert, kann als eindrucksvolles Beispiel dafür dienen, welche zentrale Bedeutung sauerstoffzentrierten Radikalen für die HAT-Reaktivität zukommt. Der oft vermutete, begünstigende Einfluss von Radikalen auf die thermische, homolytische Aktivierung von Methan – als dem inertesten Substrat – wird durch viele Beobachtungen aus der (Ionen-)Gasphasenchemie gestützt.<sup>[12]</sup> Wie durch verlässliche quantenchemische Rechnungen bestätigt wurde, tragen alle Metall- oder Nichtmetalloxide, für die eine HAT-Reaktivität gegenüber Methan beobachtet worden ist, eine hohe Spindichte an jenem Sauerstoffatom, auf das das Wasserstoffatom übertragen wird; hierzu gehören beispielsweise  $[\text{V}_x\text{P}_{4-x}\text{O}_{10}]^{+}$  ( $x = 0, 2-4$ ),<sup>[13]</sup>  $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x]^{+}$  ( $x = 3-5$ ),<sup>[14]</sup>  $[\text{FeO}]^{+}$ ,<sup>[15]</sup>  $[\text{VAlO}_4]^{+}$ <sup>[16]</sup> und andere. Jene Oxide, denen diese Eigenschaft fehlt, sind entweder nicht reaktiv oder sie aktivieren nur Substrate, die deutlich schwächere C-H-Bindungen enthalten; hierzu gehören höhere Alkane oder solche mit allylischen, benzyllischen oder anders aktivierten Positionen. Ein Vergleich der kationischen Dioxide  $[\text{MO}_2]^+$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Nb}$ ) mag als eindrucksvolles Beispiel dienen.<sup>[17]</sup> Bei der Ionisierung von  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  wird ein Elektron aus der starken  $\text{M}=\text{O}$ -Doppelbindung entfernt, und in den kationischen Oxiden  $[\text{TiO}_2]^+$  und  $[\text{ZrO}_2]^+$  befindet sich das ungepaarte Elektron am Sauerstoffatom; beide Dioxide abstrahieren unter thermischen

Bedingungen ein Wasserstoffatom aus Methan. Hingegen sind die geschlossenschaligen Oxide  $[\text{VO}_2]^+$  und  $[\text{NbO}_2]^+$  im Singulett-Grundzustand gegenüber  $\text{CH}_4$  unreaktiv. Eine ähnliche Argumentation kann auch für  $[\text{MoO}_x]^+$  ( $x=2, 3$ ) herangezogen werden.<sup>[18]</sup> Während  $[\text{MoO}_2]^+$  zwei starke  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindungen ( $\text{BDE} = 542 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) enthält und das zusätzliche ungepaarte Elektron am Metallatom lokalisiert ist, ermöglicht die Bindungssituation in  $[\text{MoO}_3]^+$  die Bildung von nur zwei  $\text{Mo}=\text{O}$ -Bindungen und einer schwachen  $\text{M}-\text{O}^\bullet$ -Bindung ( $\text{BDE} = 257 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Entsprechend ist  $[\text{MoO}_3]^+$  zur Wasserstoffabstraktion aus Methan in der Lage, während  $[\text{MoO}_2]^+$  unter thermischen Bedingungen nicht reagiert.<sup>[18]</sup> Darüber hinaus zeigt sich anhand einer vergleichenden Studie zu mehrkernigen Oxid-Spezies gleicher Atomsorten, die sich allein durch das Vorhandensein/Fehlen eines  $\text{M}-\text{O}^\bullet$ -Radikals unterscheiden, dass erstere gegenüber Methan viel reaktiver sind; Beispiele von aluminiumhaltigen Oxidclustern werden in Abschnitt 3.2 eingehend besprochen.

## 2. HAT in der Gasphase: zwei mechanistische Varianten

Im Hinblick auf den Mechanismus einer HAT-Reaktion sind zwei Varianten der Wasserstoffabstraktion durch Oxo-Spezies in der Gasphase beschrieben worden. Im ersten Fall handelt es sich um eine direkte Abstraktion des Wasserstoffatoms vom organischen Substrat, während bei der zweiten Variante die C-H-Bindungsaktivierung in mehrstufiger Weise über einen metallvermittelten Mechanismus erfolgt, für den eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum notwendig ist. Für beide Mechanismen sind zahlreiche Beispiele bekannt; die Details dieser Reaktionen sollen im Folgenden vorgestellt werden.

Den direkten HAT-Prozess findet man vor allem für *offenschalige* Oxidcluster mit Metallzentren in relativ hohen Oxidationsstufen und mit einer Koordinationszahl, die die zusätzliche Koordination des Substrates an das Metallzentrum erschwert und damit eine Reaktion nach dem indirekten Mechanismus inhibiert. Beispiele für Oxide, die eine HAT-Reaktion über den direkten Weg vermitteln, sind  $[\text{SO}_2]^+$ ,<sup>[19]</sup>  $[\text{Ce}_2\text{O}_4]^+$ ,<sup>[20]</sup>  $[\text{V}_x\text{P}_{4-x}\text{O}_{10}]^+$  ( $x=0,2-4$ ),<sup>[13]</sup>  $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x]^+$  ( $x=3-5$ ),<sup>[14]</sup>  $[\text{VAIO}_4]^+$ <sup>[16]</sup> oder  $[(\text{V}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_y]^+$  ( $x=1, 2$ ;  $y=1-4$ ).<sup>[21]</sup> Der Mechanismus der direkten Wasserstoffabstraktion ist am Beispiel des mehrkernigen Oxidcluster  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$  eingehend untersucht und aufgeklärt worden.<sup>[13a]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$  in der Reaktion mit Methan unmittelbar den Komplex  $[\text{V}_4\text{O}_9\text{OH}]^+ \cdots \text{CH}_3^\bullet$  liefert, in dem die C-H-Bindung vollständig gebrochen und die neu entstandene Methylgruppe nur schwach an die Hydroxygruppe koordiniert ist. Dieser Prozess erfolgt barriereelos, ohne dass ein langlebiges Intermediat  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+ \cdots \text{CH}_4$  identifiziert werden konnte. Mit der Abspaltung des  $\text{CH}_3^\bullet$ -Radikals und der damit verbundenen Erzeugung von  $[\text{V}_4\text{O}_9(\text{OH})]^+$  wird die stark exotherme Reaktion abgeschlossen. Der barriereelose Reaktionsweg ist in Einklang mit der hohen Reaktionseffizienz (60%, relativ zur Stoßrate) und verläuft mit einer Geschwindigkeit von  $k = 5.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$ .<sup>[13a]</sup> Die Reaktion von  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$  mit  $\text{CH}_2\text{D}_2$  ergibt einen kleinen in-



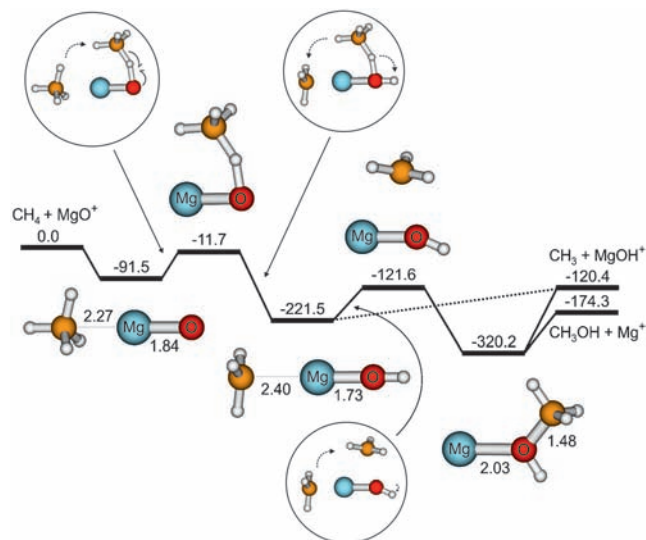
**Abbildung 2.** MD-Simulation der zeitlichen Veränderung von potentieller Energie und von relevanten Bindungslängen in der Reaktion von  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$  mit Methan (Strukturen: V grün, O rot). Die potentielle Energie ist in schwarz,  $d(\text{C}-\text{H})$  in blau,  $d(\text{O}-\text{H})$  in rot und  $d(\text{V}-\text{C})$  in grün angegeben. Die Fluktuationen nach 450 fs entsprechen hauptsächlich der Streckschwingung der OH-Gruppe. Die blauen Iso-Oberflächen stellen die Spindichte im Verlauf der Reaktion dar (aus Lit. [13a]).

tramolekularen kinetischen Isotopeneffekt (KIE) von 1.35. Zusätzlich zu den experimentellen Befunden liefern detaillierte Moleküldynamik(MD)-Simulationen eindeutige Hinweise auf einen schnellen und barrierelosen HAT-Prozess (Abbildung 2). Diesen Simulationen zufolge erfolgt in den ersten 450 fs ein kontinuierliches Absinken der potentiellen Energie aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem ionischen Cluster und dem neutralen Methanmolekül; auch hier wurde keine Barriere lokalisiert. Die O-H- (rote Linie) und V-C-Abstände (grüne Linie) verkürzen sich in dieser Zeit stetig, während die C-H-Bindung langsam gedehnt wird. Nach 450 fs sind ca.  $102 \text{ kJ mol}^{-1}$  der potentiellen Energie auf die C-H- und O-H-Streckschwingungen übertragen worden: Das Wasserstoffatom oszilliert zwischen dem Vanadyl-Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Methylgruppe. Ferner sinkt der V-C-Abstand in den ersten 470 fs stetig und steigt danach langsam wieder an; das  $\text{CH}_3^\bullet$ -Radikal beginnt, sich aus dem Komplex zu lösen – ein Prozess, der jedoch erst nach viel längeren Simulationszeiten vollständig abgeschlossen ist.

Der indirekte, metallvermittelte Reaktionsweg ist im Allgemeinen auf kleine, meistens zweiatomige Metalloxide begrenzt, z. B.  $[\text{MnO}]^+$ ,<sup>[22]</sup>  $[\text{FeO}]^+$ ,<sup>[15]</sup>  $[\text{MgO}]^+$ ,<sup>[23]</sup>  $[\text{PbO}]^+$ ,<sup>[24]</sup>  $[\text{CuO}]^+$ ,<sup>[11]</sup>  $[\text{SnO}]^+$ <sup>[25]</sup> oder  $[\text{GeO}]^+$ .<sup>[25]</sup> Diese Systeme verfügen über eine freie Koordinationsstelle am Metallatom, so dass im Zuge der Reaktion die Bildung des Begegnungskomplexes  $[\text{CH}_4 \cdots \text{M}-\text{O}]^+$  und des Intermediates  $[\text{CH}_3 \cdots \text{M}-\text{OH}]^+$  möglich ist. Das Reaktionspaar  $[\text{MgO}]^+/\text{CH}_4$  dient ferner als ein einfaches Beispiel, bei dem die HAT-Reaktion



selbst nicht durch zusätzliche Konzeptfaktoren, z. B. die einer Zweizustandsreaktivität,<sup>[26]</sup> beeinflusst wird, die ihrerseits bei  $[\text{FeO}]^{+}$  oder  $[\text{CuO}]^{+}$  eine Rolle spielt. Die Potentialfläche des  $[\text{MgO}]^{+}/\text{CH}_4$ -Systems ist in Abbildung 3 gezeigt. Die



**Abbildung 3.** Potentialfläche (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) der Reaktion von  $[\text{MgO}]^{+}$  mit  $\text{CH}_4$ , berechnet auf einem MP2/6-311 + G(2d,2p)-Niveau; ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben. In den eingekreisten Strukturen sind Umlagerungen entlang der Reaktionskoordinate angedeutet (aus Lit. [23]).

spontane Adduktbildung liefert ausreichend innere Energie, um die Wanderung des Kohlenwasserstoffs zur reaktiven Seite des Oxo-Liganden zu ermöglichen; dort erfolgt die Spaltung der C-H-Bindung. Danach entsteht – vermittelt durch das Metall – der lineare Komplex  $[\text{CH}_3\cdots\text{M}-\text{OH}]^{+}$ . Dieser lässt sich als ein Komplex zwischen protoniertem Magnesiumoxid und einem schwach gebundenen Methylradikal beschreiben; letzteres trägt mehr als 98 % der Spindichte.  $[\text{CH}_3\cdots\text{M}-\text{OH}]^{+}$  stehen zwei Optionen offen, um seine innere Energie loszuwerden: 1) die Abspaltung eines  $\text{CH}_3\cdot$ -Radikals, womit die insgesamt exotherme HAT-Reaktion abgeschlossen würde, oder 2) die Kupplung der beiden Liganden unter Bildung von Methanol. Letztere wäre thermochemisch zwar günstiger, ist aber kinetisch und aus entropischen Gründen weniger attraktiv und kann deshalb mit dem HAT-Prozess nicht konkurrieren.

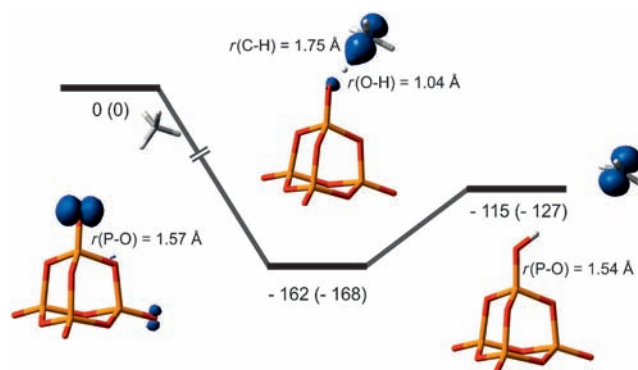
Die metallvermittelten, indirekten C-H-Bindungsaktivierungen zeichnen sich in der Regel durch KIEs  $> 2$  aus, während die KIEs direkter Wasserstoffabstraktionen meistens deutlich kleiner sind. Für die Wasserstoffabstraktion aus Methan wurde ferner gefunden, dass die Größe des KIE und die Geschwindigkeitskonstanten einer gegebenen Reaktion miteinander in Beziehung stehen.<sup>[27]</sup> Während die intermolekularen KIEs der Reaktionen verschiedener zweiatomiger Oxide  $[\text{MO}]^{+}$  mit  $\text{CH}_4$  und  $\text{CD}_4$  von ca. 1.3 für  $[\text{MgO}]^{+}$  über 2.1 und 2.4 für  $[\text{CaO}]^{+}$  und  $[\text{SrO}]^{+}$  zu 3.2 für  $[\text{BaO}]^{+}$  ansteigen,<sup>[27,28]</sup> fallen die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Aktivierung von Methan von  $3.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  Molekül $^{-1}$  für  $[\text{MgO}]^{+}$  über  $2.9 \times 10^{-10}$  für  $[\text{CaO}]^{+}$ ,  $9.8 \times 10^{-11}$  für  $[\text{SrO}]^{+}$  zu  $1.1 \times 10^{-11}$  für  $[\text{BaO}]^{+}$ ; diese Korrelation deutet auf einen

zunehmend späteren Übergangszustand hin. Für die Katalyse können diese Befunde dahingehend interpretiert werden, dass ein weniger reaktives Oxidationsmittel selektiver reagiert – im Einklang mit dem vertraut-bewährten Bell-Evans-Polanyi-Prinzip.<sup>[5,29]</sup>

### 3. HAT in der Gasphase und die Rolle von sauerstoffzentrierten Radikalen

#### 3.1. Heteronukleare Oxidcluster: die Frage nach dem Reaktionszentrum

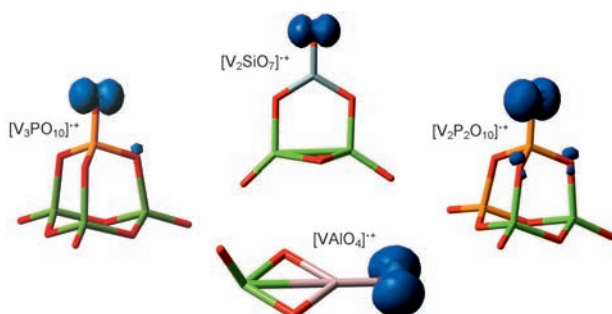
Basierend auf Oberflächenstudien wurde vermutet, dass strukturell oftmals ziemlich schlecht definierte Nichtmetallverbindungen, z. B. Phosphate oder Silicate, lediglich als katalytisch inerte Brücken zwischen den reaktiven Metalloxidzentren fungieren.<sup>[30]</sup> Bekannte Beispiele hierfür sind die so genannten VPO-Katalysatoren, die für die großtechnische Umwandlung von *n*-Butan in Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden.<sup>[31]</sup> 2009 wurde diese Annahme aufgrund von Gasphasenstudien mit metallfreien offenschaligen Oxidkationen, wie  $[\text{SO}_2]^{+}$  und  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$ , erschüttert, da beide Elementoxide Methan unter thermischen Bedingungen effizient aktivieren.<sup>[13b,19]</sup> Wie  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$  hat auch der ionische  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$ -Cluster nach UB3LYP-Rechnungen eine leicht Jahn-Teller-verzerrte tetraedrische Käfigstruktur mit  $C_s$ -Symmetrie. Im Vergleich zu neutralem  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ist in  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$  eine der terminalen P-O-Bindungen durch das Entfernen eines Elektrons aus der P=O-Bindung von 1.46 auf 1.57 Å verlängert, und 88 % des Spins sind an diesem terminalen Sauerstoffatom zentriert. Darüber hinaus ist  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$  in Bezug auf die homolytische C-H-Bindungsspaltung von Methan sogar ein wenig reaktiver als sein Metallanalogon  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$  ( $k = 6.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  Molekül $^{-1}$  ( $\phi = 66\%$ ) bzw.  $k = 5.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  Molekül $^{-1}$  ( $\phi = 60\%$ )). Nach DFT-Rechnungen ist der barrierelose HAT-Prozess für  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$  außerdem mit einem Energiegewinn von  $115 \text{ kJ mol}^{-1}$  verbunden und damit um ca.  $28 \text{ kJ mol}^{-1}$  stärker exotherm als die Reaktion von  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$  mit Methan (Abbildung 4). Diese DFT-basierten



**Abbildung 4.** Energiediagramm für die Reaktion von  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$  mit  $\text{CH}_4$  (P gelb, O rot). Die um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigierten Werte der DFT- und CCSD(T)-Rechnungen (in Klammern) sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$  und ausgewählte Bindungslängen in Å angegeben; die Iso-Oberfläche stellt die Spindichte dar.

Ergebnisse wurden durch Ab-initio-Rechnungen unter Verwendung der CCSD(T)-Methode bestätigt.<sup>[13b]</sup>

Die erhöhte Reaktivität von  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$  wird ferner durch einen Vergleich der Reaktionen mit Ethen deutlich: Während  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$  auch aus  $\text{C}_2\text{H}_4$  ein Wasserstoffatom abstrahiert und dabei den geschlossenschaligen Cluster  $[\text{P}_4\text{O}_9\text{OH}]^{+}$  erzeugt,<sup>[32]</sup> zeigt  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$  mit diesem Substrat keinerlei HAT-Reaktivität; stattdessen findet ausschließlich ein Sauerstoffatomtransfer (oxygen-atom transfer, OAT) auf den Kohlenwasserstoff statt.<sup>[33]</sup> Um mehr über die Rolle des Metalls und/oder Nichtmetalls der reaktiven Oxidspezies zu erfahren, wurden unterschiedliche, ionische wie auch neutrale, heteronukleare Oxocluster im Hinblick auf ihre elektronischen Strukturen und Reaktivitäten untersucht; dazu gehören  $[\text{V}_x\text{Al}_y\text{O}_z]^{+/-}$  ( $x+y=2, 3, 4$ ;  $z=3-10$ ),<sup>[16,34]</sup>  $[(\text{V}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_y]^{+/-}$  ( $x=1, 2$ ;  $y=1-4$ ),<sup>[21,35]</sup>  $[\text{V}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_{10-x}]^{+}$  ( $x=1, 2$ ),<sup>[36]</sup>  $[\text{V}_x\text{P}_{4-x}\text{O}_{10}]^{+}$  ( $x=2, 3$ ),<sup>[13c,37]</sup>  $[\text{Ce}_x\text{V}_y\text{O}_z]^{+}$  ( $x+y=2, 3$ ;  $z=4, 5, 6$ ),<sup>[38]</sup>  $[\text{ZrScO}_4]^{+}$  sowie  $[\text{ZrNbO}_4]^{+}$ .<sup>[39]</sup> Auch hier ist allen Systemen eine am terminalen Sauerstoffatom lokalisierte Spindichte gemeinsam. Abgesehen von den cerhaltigen Clustern wurden ferner alle kationischen Spezies mit  $\text{CH}_4$  zur Reaktion gebracht, und alle sind in der Lage, ein Wasserstoffatom zu abstrahieren. Studien zu heteronuklearen Oxidsystemen liefern außerdem Antworten auf die Frage nach der Ortsselektivität, d.h. sie geben Einblicke, an welcher  $\text{M}=\text{O}$ -Einheit das radikalische Sauerstoffatom lokalisiert ist. Zum Beispiel wird für  $[\text{VAIO}_4]^{+}$  die Existenz einer terminalen  $\text{Al}-\text{O}_i$ -Gruppe vorausgesetzt, während an dem vanadiumgebundenen Sauerstoffatom keine Spindichte lokalisiert werden konnte.<sup>[16]</sup> In diesem Zusammenhang ist von noch größerer Bedeutung die Beobachtung, dass es auch die  $\text{Al}-\text{O}_i$ -Einheiten sind, an denen HAT aus Methan stattfindet; nach DFT-Rechnungen sind die  $\text{V}=\text{O}_i$ -Gruppen völlig unreaktiv.<sup>[16]</sup> Ähnliche Ergebnisse liefert die Theorie für verschiedene silicium- und phosphorhaltige ionische Cluster. Auch hier ist die Spindichte hauptsächlich am Sauerstoffatom der Hauptgruppenelement-Gruppe lokalisiert, d.h. in  $\text{Si}-\text{O}_i$ - und  $\text{P}-\text{O}_i$ -Einheiten, die, wie zu erwarten, jeweils das reaktive Zentren der Cluster darstellen (Abbildung 5).<sup>[13c,21,37]</sup> Eine experimentelle Bestätigung dieser theoretischen Befunde, beispielsweise durch IR-Spektroskopie in der Gasphase, wäre sicherlich wünschenswert.<sup>[40]</sup>



**Abbildung 5.** Energetisch günstigste, mit DFT (UB3LYP/TZVP) berechnete Strukturen für  $[\text{VAIO}_4]^{+}$ ,  $[\text{V}_2\text{SiO}_7]^{+}$ ,  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^{+}$  und  $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^{+}$  (V grün, Si grau, Al lila, P gelb, O rot). Die Spindichte im jeweiligen Molekül wird durch die blaue Iso-Oberfläche dargestellt.

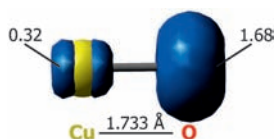
Ebenso belegen eingehende DFT-Rechnungen für die strukturell verwandten Systeme  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^{+}$  und  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$  im Hinblick auf HAT-Reaktionen mit Methan, dass eine hohe Spindichte am terminalen Sauerstoffatom von Bedeutung ist. Wie für den homonuklearen Vanadiumoxidcluster  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$  beschrieben, verläuft die Wasserstoffabstraktion von Methan durch  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^{+}$  ebenfalls barriereelos – vorausgesetzt, die Annäherung von  $\text{CH}_4$  an den Cluster erfolgt auf der radikalischen Seite der  $\text{P}-\text{O}_i$ -Einheit. Die Wasserstoffabstraktion wäre thermodynamisch zwar auch möglich, wenn sie an einer nicht-radikalischen  $\text{V}=\text{O}_i$ -Einheit der  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^{+}$ - oder  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$ -Cluster stattfände, allerdings müsste in diesem Fall das ungepaarte Elektron im Zuge der Reaktion auf das Reaktionszentrum übertragen werden. Diese intramolekulare Spinübertragung ist offensichtlich eine Voraussetzung dafür, das aktive Zentrum zu „präparieren“, um somit eine Bindung zum Wasserstoffatom zu ermöglichen; dies hat jedoch seinen Preis, indem die Promotionsenergie für diese Präparation aufgewendet werden muss. Dadurch ist bei dem HAT-Prozess der  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^{+}/\text{CH}_4$ - oder  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}/\text{CH}_4$ -Systeme eine, wenn auch niedrige, Energiebarriere zu überwinden, wenn er an einer spinfreien  $\text{V}=\text{O}_i$ -Einheit und nicht an der reaktiveren  $\text{P}-\text{O}_i$ - bzw.  $\text{V}-\text{O}_i$ -Einheit stattfindet; letztere befinden sich bereits in einem Zustand, der sie für eine HAT-Reaktion prädestiniert.<sup>[37,41]</sup> Die Barriere für die intramolekulare Spinübertragung sinkt in der Reihe von  $[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^{+}$  über  $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$  zu  $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$ , ob mit oder ohne die Beteiligung von Methan. Dieser Trend spiegelt sich in einem Anstieg der experimentell ermittelten HAT-Reaktivitäten wider (relative Geschwindigkeitskonstanten 1:2.5:2.9); er wurde – wenn auch weniger ausgeprägt – in einer Studie bestätigt, in der ein anderer experimenteller Aufbau verwendet wurde.<sup>[13c]</sup>

Das Konzept eines intramolekularen Spintransfers kann ferner auf andere kleine, hochsymmetrische Cluster angewendet werden und war dort für die mechanistische Aufklärung der HAT-Reaktivität hilfreich, z.B. für die von  $[\text{SO}_2]^{+}$  mit  $\text{CH}_4$ . Im Grundzustand ist die Spindichte in  $[\text{SO}_2]^{+}$  fast gleichmäßig über alle drei Atome verteilt (30% am Schwefelatom und jeweils 35% an den beiden Sauerstoffatomen). Mit der Annäherung des Kohlenwasserstoffs erfolgt jedoch simultan ein intramolekularer Spintransfer auf eine der terminalen Sauerstoffatome, an dem dann die homolytische Spaltung einer C-H-Bindung von Methan und schließlich die Übertragung des Spins auf das so gebildete  $\text{CH}_3$ -Radikal erfolgen. Diese intrinsischen Spinübertragungen zur Präparation eines für eine Wasserstoffabstraktion reaktiven Zentrums werden auch der Oxidation von Methan durch das biologisch wichtige  $[(\text{Por})\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}]^{+}$ -System zugeschrieben.<sup>[42]</sup>

### 3.2. Vergleich offenschaliger und geschlossenschaliger Systeme und die Bedeutung des Spinzustandes

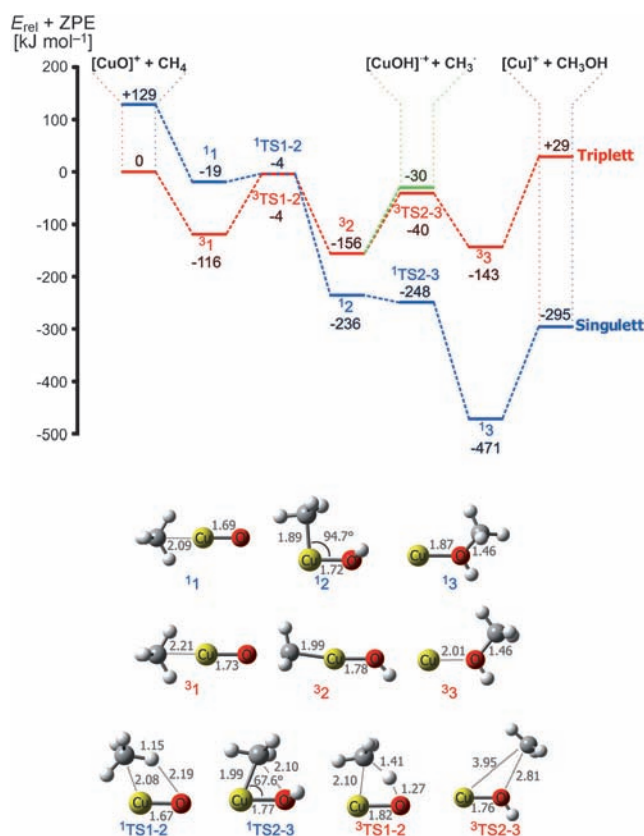
Lange waren keine Oxospezies mit gerader Elektronenzahl bekannt, die unter thermischen Bedingungen zur Wasserstoffabstraktion aus Methan in der Lage sind, bis es kürzlich gelang, das Oxid  $[\text{CuO}]^{+[11]}$  in der Gasphase zu erzeugen, das schon vor rund zehn Jahren als erfolgversprechender Kandidat für die  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ -Umwandlung an-

gesehen wurde.<sup>[43]</sup> Diese Prognose wurde schließlich experimentell verifiziert, und die Reaktion läuft über zwei Kanäle ab: 40 % der reaktiven Kollisionen liefern eine homolytische Bindungsspaltung unter Bildung von  $[\text{CuOH}]^+$ , und 60 % der Reaktion entsprechen einer  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ -Umwandlung; für die Chemoselektivität ist eine Zweizustandsreaktivität verantwortlich.<sup>[11]</sup> Quantenmechanische Rechnungen auf hohem Niveau ergaben, dass der Grundzustand von  $[\text{CuO}]^+$  einem  $\text{O}_2$ -artigen High-spin-Triplettzustand entspricht;<sup>[44]</sup> eine ähnliche Bindungssituation ist auch schon früher für andere Übergangsmetalloxide beschrieben worden.<sup>[12a,26a,43,45]</sup>  $[\text{CuO}]^+$  enthält eine diradikaloide  $\pi$ -Bindung mit zwei entarteten, einfach besetzten  $\pi$ -Orbitalen, die den antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen von  $[\text{CuO}]^+$  entsprechen und einen relativ großen Charakter der  $2p_\pi$ -Orbitale von Sauerstoff aufweisen. Dies führt dazu, dass am Sauerstoffatom eine hohe Spindichte (1.68) lokalisiert ist, während sich am Kupferatom nur eine Dichte von 0.32 befindet (Abbildung 6). Daher lässt sich das kationische Kupferoxid besser als  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O}]^+$  beschreiben und nicht als eine, formal höher oxidierte,  $\text{Cu}^{\text{III}}$ -Spezies  $[\text{Cu}^{\text{III}}=\text{O}]^+$ .



**Abbildung 6.** Triplett-Grundzustand von  $[\text{CuO}]^+$ . Die numerischen Werte der Spindichte sind angegeben und durch die blaue Iso-Oberfläche dargestellt.

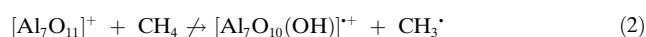
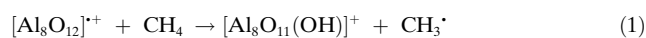
Der Mechanismus der Bildung von  $[\text{CuOH}]^+$  aus  $[\text{CuO}]^+$  und  $\text{CH}_4$  wurde als eine indirekte HAT-Reaktion klassifiziert (Abbildung 7): Nach Koordination von  $\text{CH}_4$  an das Kupferatom verläuft die Reaktion über  $^3\text{TS1-2}$ , wobei sich der Kohlenwasserstoff dem Sauerstoffatom nähert, eine C-H-Bindungsaktivierung findet statt, und ein Hydroxyligand wird erzeugt; die intramolekulare, durch das Metall gelenkte Rückwanderung der neu gebildeten Methylgruppe liefert die lineare Anordnung in  $^3\text{2}$ . Letztere stellt potenziell ein gemeinsames Intermediat für zwei kompetitive Reaktionskanäle dar: Die *spinerlaubte* Bildung des HAT-Produktes durch eine einfache Eliminierung des Methyliganden; alternativ könnte dieser, ausgehend von  $^3\text{2}$ , aber auch auf das Sauerstoffatom übertragen werden, was zur Bildung von  $^3[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OH})]^+$  ( $^3\text{3}$ ) führte. Die letztgenannte Reaktion, d. h. die Bildung von freiem  $\text{CH}_3\text{OH}$ , wäre in dem *spinerlaubten* Prozess  $^3\text{3} \rightarrow ^3[\text{Cu}]^+ + \text{CH}_3\text{OH}$  allerdings endotherm ( $29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), wäre jedoch mit  $-295 \text{ kJ mol}^{-1}$  extrem stark exotherm, wenn ein Spinwechsel auf die Singulett-Potentialfläche erfolgte. Da die energetisch vergleichbaren Übergangsstrukturen  $^1\text{3TS1-2}$  geometrisch recht verschieden sind, findet der Spinwechsel zur Singulett-Oberfläche entweder kurz vor oder unmittelbar nach der Bildung von  $\text{TS1-2}$  statt. Während die C-H-Bindungsspaltung für beide Prozesse den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, ist für den HAT-Prozess die Existenz einer hohen Spindichte am Sauerstoff ausschlaggebend; für die Sauerstoffübertragung, unter



**Abbildung 7.** Energiediagramm für die Reaktion von  $[\text{CuO}]^+$  mit  $\text{CH}_4$  (blau = Singulett, rot = Triplett); die optimierten Strukturen der Intermediate und Übergangszustände wurden auf dem CBS-QB3 Niveau berechnet. Die relativen Energien sind um die Nullpunktsschwingung korrigiert und in  $\text{kJ mol}^{-1}$  und wichtige Bindungslängen in Å angegeben (aus Lit. [11]).

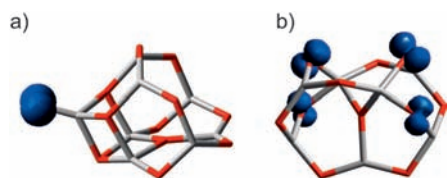
Erzeugung von Methanol, ist jedoch ein Spinwechsel in den Singulettzustand zwingend notwendig. Ein weiteres zweiatomiges System ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert. Für das *geschlossenschalige* System  $\text{CaO}/\text{CH}_4$  sagt die Theorie eine leicht exotherme HAT-Reaktion mit Methan voraus, die allerdings durch eine signifikante Barriere erschwert wird.<sup>[46]</sup> Durch Entfernen eines Elektrons wird im *offenschaligen* System  $[\text{CaO}]^+/\text{CH}_4$  der Spin am Sauerstoffatom lokalisiert, und es ist wenig überraschend, dass für dieses Reaktantenpaar unter thermischen Bedingungen eine HAT-Reaktion beobachtet wird.<sup>[28]</sup>

Neben den kleinen, zweiatomigen Systemen wurden auch für größere Cluster analoge Beobachtungen gemacht. So wurde beispielsweise gezeigt, dass Aluminiumoxidcluster die effektive Spaltung der C-H-Bindung von Methan bei Raumtemperatur vollbringen können.<sup>[14]</sup> Allerdings sind nur Cluster mit einer *geraden* Zahl an Aluminiumatomen  $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x]^+$  ( $x = 3-5$ ) reaktiv, wie z. B.  $[\text{Al}_8\text{O}_{12}]^+$  [Gleichung (1)], wohingegen Cluster mit einer *ungeraden* Anzahl an Aluminiumatomen völlig inert sind, z. B.  $[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+$  [Gleichung (2)].





Der offensichtlich entscheidende Unterschied zwischen diesen beiden Clustern liegt in der Spinverteilung im jeweiligen Molekül. Während im Dublett-Grundzustand von  $[\text{Al}_8\text{O}_{12}]^+$  der Spin ausschließlich an dem terminalen Sauerstoffatom lokalisiert ist, es sich also um ein sauerstoffzentriertes Radikal handelt, ist im Triplett-Grundzustand von



**Abbildung 8.** Energetisch stabilste, mit DFT (UB3LYP) berechnete Strukturen für  $[\text{Al}_8\text{O}_{12}]^+$  (a) und den Triplett-Grundzustand von  $[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+$  (b) (Al grau, O rot). Die Spindichte im Molekül wird durch die blaue Iso-Oberfläche dargestellt.

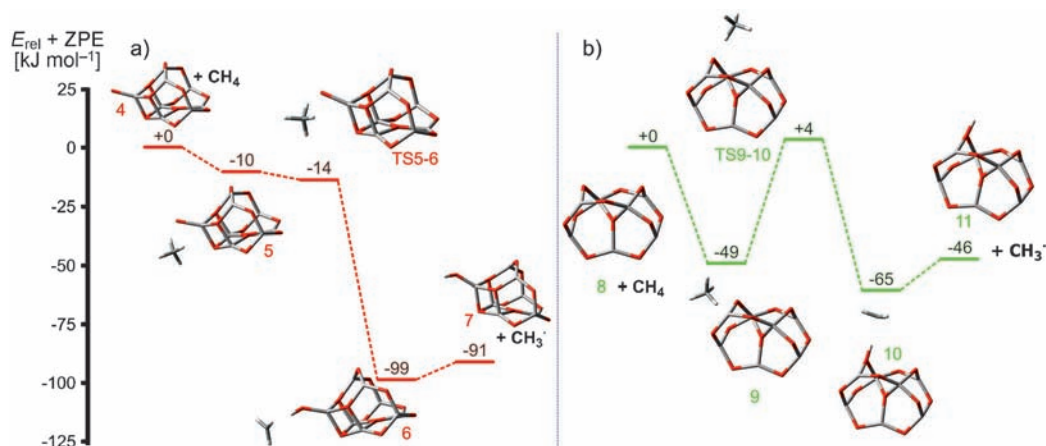
$[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+$  der Spin gleichmäßig über vier Sauerstoffatome zu je 0.5 verteilt (Abbildung 8). In Anbetracht der Inertheit von  $[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+$  wird einmal mehr die signifikante Bedeutung von sauerstoffzentrierten Radikalen bei der thermischen Wasserstoffatom-Abstraktion aus Methan unterstrichen.<sup>[14]</sup>

Die Reaktion von  $[\text{Al}_8\text{O}_{12}]^+$  (**4**) mit  $\text{CH}_4$  (Abbildung 9a) verläuft mechanistisch nach dem direkten HAT-Reaktionspfad. Das Methanmolekül koordiniert an das terminale Sauerstoffatom des Clusters **4** unter Bildung des Addukt-Komplexes **5**; über den Übergangszustand **TS5-6** findet der Wasserstoffatomtransfer statt, und es entsteht **6**. Dissoziation unter Verlust von  $\text{CH}_3^{\cdot}$  liefert das ionische Produkt **7**. Dagegen liefert  $[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+$  (**8**) mit  $\text{CH}_4$  (Abbildung 9b) durch die freie Koordinationsstelle am Aluminium zunächst einen recht stabilen Addukt (**9**). Ausgehend von **9** ist eine C-H-Bindungsaktivierung nur über den Übergangszustand **TS9-10** möglich, der jedoch sowohl energetisch als auch entropisch deutlich anspruchsvoller ist als die einfache Rückdissoziation in die Ausgangsverbindungen.

Ein genauerer Vergleich der beiden Potentialhyperflächen liefert folgenden Erkenntnisse: Einerseits sind beide

Reaktionen exotherm und somit thermochemisch möglich. Wie zu erwarten, ist der HAT zum terminalen Sauerstoffatom des  $[\text{Al}_8\text{O}_{12}]^+$ -Clusters um ca.  $45 \text{ kJ mol}^{-1}$  günstiger als dies für das  $[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+/\text{CH}_4$ -System der Fall ist; andererseits ist aber auch der H-Transfer zum verbrückenden Sauerstoffatom in  $[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+$  immer noch bemerkenswert exotherm. Dennoch unterscheiden sich die beiden Reaktionen erheblich in den kinetischen Barrieren der HAT-Reaktionen. Im offensichtlichen  $[\text{Al}_8\text{O}_{12}]^+/\text{CH}_4$ -System ermöglicht die Wechselwirkung zwischen Methan und dem terminalen, sauerstoffzentrierten Radikal die barrierefreie Aktivierung der C-H-Bindung; die Reaktion von  $[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+$  ist dagegen kinetisch gehindert. Während für das  $[\text{Al}_8\text{O}_{12}]^+/\text{CH}_4$ -System die intrinsische Reaktionsbarriere **TS5-6** ausgehend von Intermediat **5** vernachlässigbar ist, ist diese für das  $[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+/\text{CH}_4$ -System mit **TS9-10**, ausgehend von **9**, signifikant erhöht. Die geringere Spindichte am Sauerstoffatom sowie die Tatsache, dass das reaktive Zentrum ein verbrückendes Sauerstoffatom darstellt, erhöhen die Aktivierungsbarriere für  $[\text{Al}_8\text{O}_{12}]^+$  soweit, dass der resultierende **TS9-10** über dem dazugehörigen Eintrittskanal liegt und somit – in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen – in thermischen Ion-Molekül-Reaktionen nicht erreichbar ist.<sup>[47]</sup>

Ähnliche Erkenntnisse lieferten auch die Untersuchungen von  $[(\text{MgO})_x]^+$ -Clustern ( $x=1-7$ ) mit Methan und anderen kleinen Kohlenwasserstoffen; während  $[\text{MgO}]^+$  spontan unter HAT mit  $\text{CH}_4$  reagiert, sind die größeren Cluster gegenüber Methan unreaktiv, obwohl auch dort diese Reaktionen exotherm sind.<sup>[23]</sup> Da in  $[(\text{MgO})_2]^+$  der Spin zu gleichen Teilen über beide Sauerstoffatome verteilt ist, resultiert aufgrund des notwendigen intramolekularen Spintransfers und der damit einhergehenden Aktivierung der C-H-Bindung von Methan eine Reaktionsbarriere, die etwa  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  über dem Eintrittskanal liegt und somit eine Reaktion bei Raumtemperatur verhindert. Unter den untersuchten Clustern enthält einzig das  $[(\text{MgO})_7]^+$ -Kation ein sauerstoffzentriertes Radikal an einem verbrückendem Sauerstoffatom; entsprechend ist die Aktivierungsenergie für diesen Cluster mit  $-0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (unter Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie) auch mit Abstand am niedrigsten.<sup>[48]</sup>



**Abbildung 9.** Energiediagramme für die Reaktionen von  $[\text{Al}_8\text{O}_{12}]^+$  (a) und  $[\text{Al}_7\text{O}_{11}]^+$  (b) mit  $\text{CH}_4$ , sowie die zugehörigen, mit DFT/UB3LYP berechneten Intermediate und Übergangszustände. Die relativen Energien sind um die Nullpunktschwingung korrigiert und in  $\text{kJ mol}^{-1}$  angegeben.

Obwohl verbrückende Sauerstoffatome generell weniger reaktiv sind als terminale Sauerstoffatome, spielt auch bei ihnen die Spindichte eine wichtige Rolle. Beispielsweise reagiert  $[(\text{MgO})_2]^+$  unter HAT nur mit Substraten, in denen eine deutlich schwächere C-H-Bindung als in Methan vorliegt, wie etwa Propan oder Butan.<sup>[23]</sup> Das Silberoxid-Kation  $[\text{Ag}_2\text{O}]^+$  hingegen trägt die volle Spindichte an dem verbrückenden Sauerstoffatom und ermöglicht damit immerhin die Aktivierung von Ethan unter milden Bedingungen.<sup>[49]</sup> Diese theoretischen Erkenntnisse finden weitere Unterstützung in Spektroskopie- und Reaktivitätsstudien an größeren  $[(\text{MgO})_x]^{+/-}$ -Cluster ( $x = 2-7$ ).<sup>[50]</sup>

Neben den Hauptgruppenelementen wurden auch in Übergangsmetalloxid-Clustern (transition-metal oxide, TMO) sauerstoffzentrierte Radikale als die reaktiven Zentren für die Aktivierung von Methan verantwortlich gemacht.<sup>[41,51]</sup> Die Kombination von Experiment und Theorie ergab für verschiedene, mehratomige TMO-Cluster  $\text{M}_x\text{O}_y^q$ , dass sie genau dann ein sauerstoffzentriertes Radikal enthalten, wenn sie die allgemeine Gleichung (3) erfüllen, wobei  $n$  der Zahl der Valenzelektronen des Metalls  $\text{M}$  entspricht.

$$\Delta \equiv 2y - nx + q = 1 \quad (3)$$

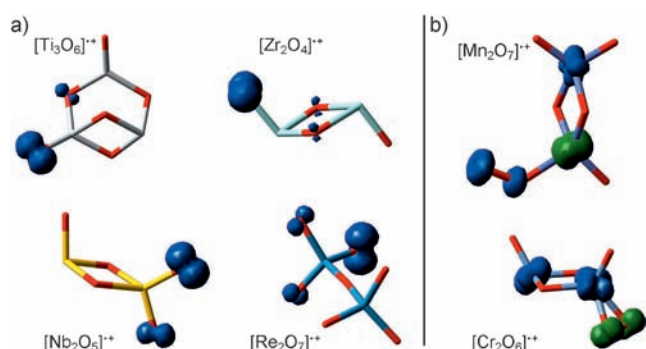
Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau bestätigen diese Vorhersage von sauerstoffzentrierten Radikalen für eine große Zahl von Oxidclustern  $\text{M}_x\text{O}_y^q$  früher Übergangsmetalle ( $\text{M}$  aus Gruppe 3–7;  $x = 1-3$ ;  $y$  ergibt sich nach Gleichung (3) aus dem  $\Delta = 1$ -Kriterium; Abbildung 10a),<sup>[52]</sup> und eine ganze Reihe dieser stöchiometrischen Oxide früher Übergangsmetalle, die das  $\Delta = 1$ -Kriterium erfüllen, sind in Gasphasenexperimenten positiv auf eine HAT-Reaktivität gegenüber Methan getestet worden, z.B.  $[(\text{TiO}_2)_{1-5}]^{+/-}$ ,  $[(\text{ZrO}_2)_{1-4}]^{+/-}$ ,  $[(\text{HfO}_2)_{1-2}]^{+/-}$ ,  $[(\text{MoO}_3)_{1-2}]^{+/-}$ ,  $[(\text{WO}_3)_{1-3}]^{+/-}$ ,  $[(\text{V}_2\text{O}_5)_{1-5}]^{+/-}$ ,  $[(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{1-3}]^{+/-}$ ,  $[(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-2}]^{+/-}$  und  $[\text{Re}_2\text{O}_7]^{+/-}$ . Cluster mit  $\Delta \neq 1$  sind hingegen gegenüber Methan völlig inert. Einige wenige Oxidcluster sind bekannt, die zwar die Gleichung (3) erfüllen, aber nicht über ein sauerstoffzentriertes Radikal

verfügen; bei diesen Ausnahmen handelt es sich um die Oxide der Elemente Chrom und Mangan:  $[(\text{CrO}_3)_{1-3}]^{+/-}$ ,  $[(\text{CrO}_3)_{2-3}\text{O}]^{+/-}$ ,  $[\text{MnO}_4]^{+/-}$ ,  $[\text{Mn}_2\text{O}_7]^{+/-}$ ,  $[\text{Mn}_2\text{O}_8]^{+/-}$  und  $[\text{Mn}_3\text{O}_{11}]^{+/-}$ . Eine plausible Erklärung für diese scheinbaren Ausnahmen liefern DFT-Rechnungen, die für diese Cluster eine abweichende Bindungssituation aufzeigen. So liegt in diesen Verbindungen eine intakte O-O-Bindung vor, entsprechend einer Superoxid-Einheit oder molekularem Sauerstoff, und nicht eine terminale M-O-Bindung wie in den Clustern der anderen frühen Übergangsmetalloxide (Abbildung 10b). Diese strukturellen Eigenheiten von Cr- und Mn-Oxiden sind in Einklang mit den am schwächsten ausgeprägten Bindungsenergien unter den Übergangsmetalloxiden der die Gruppen 3–7 ( $462.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  für CrO und  $369.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für MnO)<sup>[54]</sup> sowie mit der hohen Bindungsenergie für  $\text{O}_2$  ( $494.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ );<sup>[55]</sup> entsprechend reagieren die kationischen Cluster  $[(\text{CrO}_3)_{1-2}]^{+/-}$  und  $[\text{Mn}_2\text{O}_7]^{+/-}$  nicht mit Methan. Interessanterweise findet sich diese von den anderen frühen Übergangsmetallen abweichende HAT-Reaktivität von Chrom und Mangan auch in der kondensierten Phase wieder. Unter den wenigen Beispielen für HAT aus Substraten mit schwächeren C-H-Bindungen durch geschlossenschalige Systeme in Lösung sind die meistzitierten Vertreter eben Oxide dieser Elemente, nämlich  $[\text{MnO}_4]^-$  und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[29b,56]</sup> Offensichtlich verfügen die Oxide von Chrom und Mangan über besondere elektronische Eigenschaften, deren Ursachen in weiterführenden Studien noch zu untersuchen sind.

### 3.3. Kationische, anionische und neutrale Systeme

In Gasphasenstudien werden, bei Benutzung massenspektrometrischer Methoden, aus physikalischen Gründen nur geladene Teilchen untersucht. Experimentelle Daten zur Reaktivität von *neutralen* Clustern finden sich daher in der Literatur viel seltener, und die wenigen bis heute beschriebenen Studien zu diesem Thema beschränken sich meist auf die Klasse der Vanadiumoxide.<sup>[39,57]</sup> Für  $\text{V}_3\text{O}_8^+$  oder  $\text{VO}_3^+$  wird in quantenchemischen Rechnungen eine radikale V-O-Einheit als reaktives Zentrum vorausgesetzt. Die experimentellen Untersuchungen beschränken sich jedoch fast ausschließlich auf Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, für die Sauerstoffatomtransfer und C=C-Bindungsspaltung als vorherrschende Reaktionskanäle beobachtet wurden. Allgemein gelten neutrale Verbindungen als weniger reaktiv im Vergleich zu kationischen Metalloxiden, dennoch wurde in der Reaktion mit  $\text{C}_2\text{H}_4$  eine höhere Reaktivität von neutralem  $\text{VO}_3^+$  gegenüber kationischem  $\text{VO}_3^+$  vorausgesetzt, da das Kation eine Peroxo-Funktion trägt und somit nicht über eine ausreichende Spindichte an einem der Sauerstoffatome verfügt.<sup>[57a]</sup> Außerdem wurde die Reaktivität von neutralen Vanadiumoxiden gegenüber Ethan untersucht; hier stellt jedoch die Adduktbildung den einzig beobachtbaren Reaktionskanal dar.<sup>[57a]</sup>

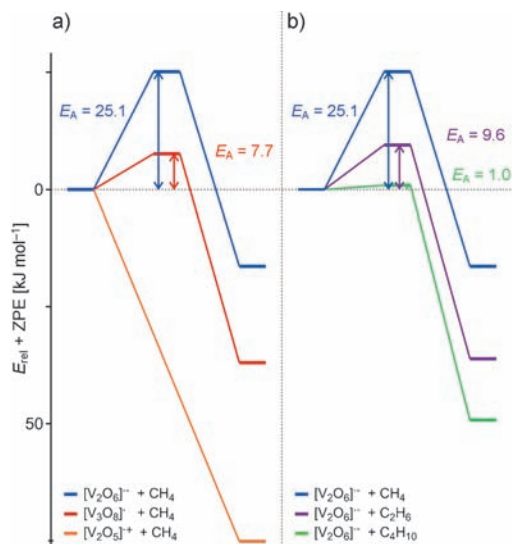
Auch für negativ geladene TMO-Cluster wird eine deutlich schwächer ausgeprägte Reaktivität gefunden.<sup>[34,35,58]</sup> Allerdings spielt in diesen Systemen der Spin eine entscheidende Rolle. Obwohl sie gegenüber gesättigten Kohlenwasserstoffen weniger reaktiv sind als kationische Systeme, zei-



**Abbildung 10.** Energetisch stabilste, mit DFT berechnete Strukturen für ausgewählte, „frühe“ Übergangsmetalloxid-Cluster mit  $\Delta = 1$  (siehe Gleichung (3)); Ti weiß, Zr hellblau, Mn lila, Nb gelb, Re türkis, Cr silber, O rot). Die blauen Iso-Oberflächen stellen die Spindichte im jeweiligen Molekül dar (grün entspricht umgekehrten Vorzeichen). Die Cluster mit einem sauerstoffzentrierten Radikal (a) reagieren mit Methan, während die Cluster mit einer intakten O-O-Bindung (b) über kein Sauerstoffradikal verfügen und die Aktivierung der C-H-Bindung bei Raumtemperatur auch nicht ermöglichen.



gen einige anionische Metalloxide doch HAT-Reaktivität gegenüber Ethan<sup>[34]</sup> und *n*-Butan<sup>[35,58d,59]</sup> auch hier wurde die Gegenwart eines sauerstoffzentrierten Radikals als gemeinsame Eigenschaft festgestellt. Eine Vergleichsstudie mit kationischem  $[\text{V}_2\text{O}_5]^+$ , neutralem  $[\text{V}_3\text{O}_8]^0$  und anionischem  $[\text{V}_2\text{O}_6]^-$  ergab für letzteres zwar die geringste Reaktivität gegenüber Methan,<sup>[41,58b]</sup> jedoch ist die erforderliche Aktivierungsenergie von  $25.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abbildung 11 a) immer



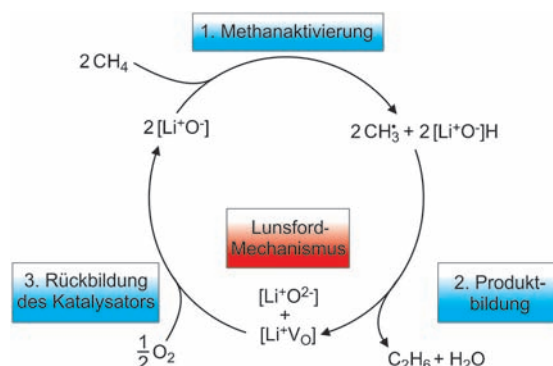
**Abbildung 11.** Schematische Potentialhyperfläche für den HAT a) von Methan durch ausgewählte Vanadiumoxid-Cluster und b) von Methan, Ethan und *n*-Butan durch anionisches  $[\text{V}_2\text{O}_6]^-$ . Die relativen Energien sind um die Nullpunktschwingung korrigiert und in  $\text{kJ mol}^{-1}$  angegeben (übernommen aus Lit. [41]).

noch wesentlich kleiner als für ähnliche Metalloxide, die jedoch über kein sauerstoffzentriertes Radikal verfügen, wie  $\text{V}_3\text{O}_6\text{Cl}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_9$  oder  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  ( $164\text{--}367 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[60]</sup> Erwartungsgemäß verringert sich diese Barriere weiter, wenn man von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen übergeht (Abbildung 11 b); folglich ist die homolytische C-H-Bindungsaktivierung von *n*-Butan durch  $[\text{V}_2\text{O}_6]^-$  oder  $[\text{Zr}_2\text{O}_5]^-$  unter milden Bedingungen möglich.<sup>[41,58b,c]</sup> Auf der Basis der berechneten Reaktionsbarrieren wurde die Geschwindigkeitskonstante  $k([\text{Zr}_2\text{O}_5]^- + \text{CH}_4)$  auf  $6.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$  geschätzt,<sup>[41]</sup> dies entspricht der gleichen Größenordnung wie für die Reaktion von Hydroxylradikalen mit Methan  $k([\text{OH}]^\bullet + \text{CH}_4) = 7.89 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$ ,<sup>[61]</sup> d. h. der anionische Cluster  $[\text{Zr}_2\text{O}_5]^-$  ist mit seinem sauerstoffzentrierten Radikal in HAT-Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen etwa so reaktiv wie ein freies Hydroxylradikal.

#### 4. HAT in der heterogenen Katalyse: Der Spin entscheidet!

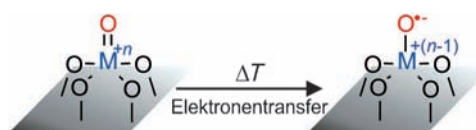
Gasphasen-Cluster werden allgemein als geeignete Modellsysteme für die heterogene Katalyse angesehen.<sup>[12e,40,62]</sup> Wenn diese Studien tatsächlich eine echte Relevanz für reale katalytische Systeme besitzen, dann sollten sauerstoffzen-

trierte Radikale auch in der Chemie von komplexen Oberflächen eine wichtige Rolle spielen, z. B. im Lunsford-Mechanismus der oxidativen Kupplung von Methan („oxidative coupling of methane“, OCM) durch lithiumdotiertes Magnesiumoxid (Abbildung 12).<sup>[63]</sup> Die oxidative Kupplung von Methan enthält sowohl eine heterogene Komponente auf der



**Abbildung 12.** Der postulierte Lunsford-Mechanismus zur oxidativen Kupplung von Methan (übernommen aus Lit. [64b]).

Metalloxydoberfläche als auch einen homogenen Teil in der Gasphase; in ihr erfolgen die Kupplung von freien Methylradikalen und die anschließende Dehydrierung von  $\text{C}_2\text{H}_6$  zu  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Im Mittelpunkt der kontroversen Debatten<sup>[64]</sup> steht derzeit die Natur der aktiven Spezies, bei der es sich nach Lunsford<sup>[63a,65]</sup> um ein sauerstoffzentriertes Radikal handelt. Über die Bildung solch eines oberflächengebundenen Radikals gibt es verschiedene Theorien: Basierend auf Studien zu Oxidationsprozessen über Molybdänoxid-Katalysatoren wurde beispielsweise postuliert, dass das sauerstoffzentrierte Radikal bei ausreichend hohen Temperaturen in situ durch einen Elektronentransfer vom Sauerstoffliganden zum Metallzentrum gebildet werden kann (Abbildung 13).<sup>[66]</sup> Bedingt durch die geringe thermische Stabilität von solch komplexen Oberflächen ist die Untersuchung bei hohen Temperaturen allerdings denkbar schwierig. So gelang es bisher nicht, einen eindeutigen experimentellen Beweis für die Existenz einer radikalischen Spezies auf Oxidoberflächen zu liefern. Konsens besteht jedoch darin, dass der Wasserstoffatomtransfer von Methan zum oberflächengebundenem Sauerstoffatom den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.<sup>[67]</sup> Interessanterweise zeigen jüngste Oberflächenstudien,<sup>[68]</sup> dass die C-H-Bindungsaktivierung von Methan unter milden Bedingungen tatsächlich durch die systematische Erzeugung von radikalischen M-O•-Funktionen (oft auch als M-O• oder



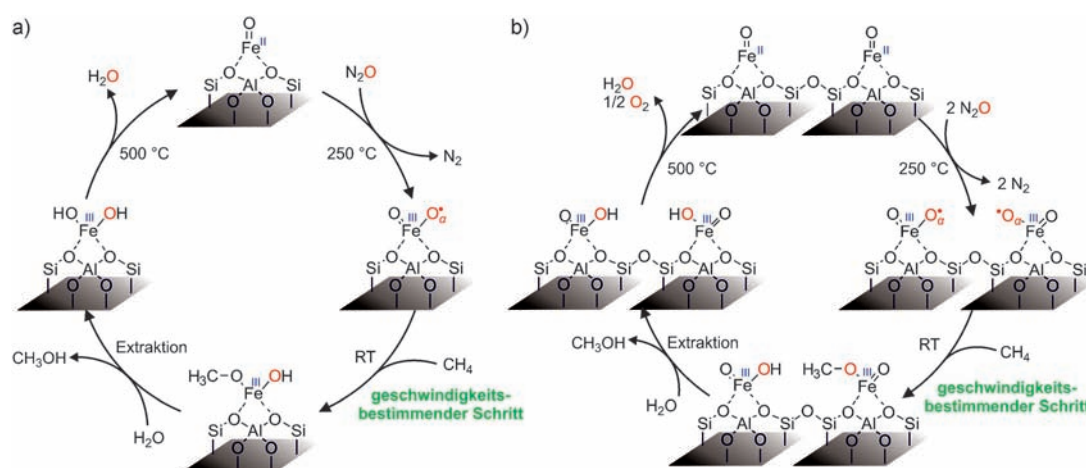
**Abbildung 13.** Postulierter Elektronentransfer vom Sauerstoffliganden zum Metallzentrum unter der Bildung von  $\text{M-O}^\bullet$ , das als reaktives Zentrum in der Hochtemperaturkatalyse vermutet wird.

M–O<sup>•−</sup> angegeben) realisiert werden kann; diese Beispiele werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

Neben der oxidativen Kupplung ist auch für die selektive Oxidation von Methan zu den C<sub>1</sub>-Oxygenaten der erste Schritt, d. h. die C-H-Bindungsaktivierung, entscheidend. Bei der direkten Umwandlung von Methan zu Methanol haben sich die mit Metalloxiden dotierten Zeolithe ZSM-5 als wertvolle Oxidationsmittel erwiesen.<sup>[68]</sup> Diese werden typischerweise in situ durch Dotierung mit Metallatomen und anschließender Oxidation mit N<sub>2</sub>O oder reinem Sauerstoff hergestellt.<sup>[68b,c,69]</sup> Vor allem Eisen und Kupfer haben sich als äußerst effiziente Kandidaten in der Oxidation von Methan zu Methanol bewährt.<sup>[68b–d]</sup> In der Natur wird diese Reaktion durch Metalloenzyme, die Methan-Monooxygenasen (MMOs), katalysiert.<sup>[70]</sup> Die lösliche MMO (sMMO) enthält einen zweifach sauerstoffverbrückten, Dieisencluster, während die oxidative Reaktivität der membrangebundenen MMO (pMMO) gegenüber Methan von Kupfer abhängt; hier war die Natur des katalytischen Zentrums lange umstritten.<sup>[71]</sup> Ferner gibt es einen Zusammenhang zwischen der Reaktivität eisenhaltiger Zeolithe FSM-5 gegenüber Methan und der Bildung sogenannter  $\alpha$ -Stellen, die bei hohen Temperaturen beobachtet wird.<sup>[72]</sup> Diese  $\alpha$ -Stellen entsprechen Fe<sup>II</sup>-Zentren, die durch Autoreduktion von Fe<sup>III</sup> unter Freisetzung von molekularem Sauerstoff gebildet werden, und die durch Umsetzung mit N<sub>2</sub>O zu hoch reaktiven, radikalischen Sauerstoffzentren (Fe<sup>III</sup>-O<sup>•−</sup>) <sub>$\alpha$</sub>  oxidiert werden können.<sup>[73]</sup> Die Existenz dieser Oxo-Spezies wurde mithilfe verschiedener Techniken, wie Mößbauer- oder Elektronenspinresonanzspektroskopie, bewiesen.<sup>[74]</sup> So präpariertes Fe-ZSM-5 zeigt eine beeindruckende Selektivität in der Oxidation von Methan, in der bei Raumtemperatur ausschließlich die Bildung von Methanol beobachtet wird.<sup>[68b,d]</sup> Der in der Reaktion mit CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> ermittelte KIE von 1.9 bis 5.5 (+100° bis −50°C) weist auf die C-H-Bindungsaktivierung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Wegen der hohen Chemoselektivität wurde weiterhin angenommen, dass die Reaktion einstufig erfolgt und direkt zur Bildung von adsorbiertem Methanol auf der Oberfläche führt (Abbildung 14a).<sup>[75]</sup> Dies

steht jedoch im Gegensatz zu dem Verhältnis der umgesetzten CH<sub>4</sub> Moleküle und der Zahl der reaktiven  $\alpha$ -Sauerstoffzentren auf der Oberfläche (1:1.8); dies deutet darauf hin, dass mehr als eine (Fe<sup>III</sup>-O<sup>•−</sup>) <sub>$\alpha$</sub> -Einheit an der Reaktion beteiligt ist.<sup>[76]</sup> Mithilfe von IR-Spektroskopie ist ein alternativer Reaktionsweg identifiziert worden, in dem eine (Fe<sup>III</sup>-O<sup>•−</sup>) <sub>$\alpha$</sub> -Einheit durch HAT von Methan eine Hydroxygruppe bildet, während das neu gebildete Methylradikal mit einer weiteren  $\alpha$ -Stelle zu einer oberflächengebundenen Methoxyeinheit rekombiniert (Abbildung 14b).<sup>[68b,77]</sup> Die Hydrolyse der Methoxygruppe führt schließlich zur Bildung von Methanol.<sup>[78]</sup> Die Abweichung von dem zu erwartenden Verhältnis von 1:2 für diesen Mechanismus lässt sich als Kombination beider möglicher Reaktionswege erklären (Abbildung 14).<sup>[68d]</sup> Für beide Prozesse stellt die radikalinduzierte C-H-Bindungsaktivierung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

In einer anderen, jüngst erschienenen Studie wird die homolytische C-H-Bindungsaktivierung von Methan bei Raumtemperatur über reinen Siliciumdioxid-Zeolithen beschrieben.<sup>[79]</sup> Die Aktivierung erfolgt durch Photolyse mit UV-Strahlung bei Wellenlängen zwischen 165 bis 180 nm. Die Strahlung induziert die Homolyse der O-H-Bindungen der Silanolgruppen auf der Oberfläche des Zeoliths; es entsteht ein Wasserstoffatom und ein oberflächengebundenes Siloxylradikal, das seinerseits Methan homolytisch aktiviert. Die resultierenden Methylradikale reagieren entweder miteinander zu höheren Homologen oder – in Gegenwart von molekularem Sauerstoff – zu den entsprechenden Oxidationsprodukten wie Methanol. Die selektive Oxidation zu Methanol in Gegenwart von O<sub>2</sub> wird durch die begrenzte Porengröße der Zeolithe gesteuert, sodass die radikalischen Intermediate der Reaktion in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind und die Bildung von ungewünschten Nebenprodukten minimiert wird.<sup>[79]</sup> Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse aus der heterogenen Katalyse, dass durch die systematische Erzeugung radikalischer Spezies auf der Katalysatoroberfläche eine C-H-Bindungsaktivierung von Methan bei Raumtemperatur möglich ist.



**Abbildung 14.** Vereinfachte Katalysezyklen der Oxidation von CH<sub>4</sub> mittels N<sub>2</sub>O über Fe-ZSM-5. Mechanistische Studien legen die Annahme nahe, dass der Prozess als Kombination zweier möglicher Reaktionspfade abläuft, nämlich an einer (a) oder an zwei benachbarten (Fe<sup>III</sup>-O<sup>•−</sup>) <sub>$\alpha$</sub> -Gruppen (b). Zyklus (a) ist identisch mit dem von Wood et al. beschriebenen Reaktionsweg.<sup>[78]</sup> Siehe Text für Details.

## 5. Zusammenfassung

Die hier zusammengefassten Beispiele liefern überzeugende Argumente, dass die Existenz von sauerstoffzentrierten Radikalen für die homolytische C-H-Bindungsspaltung von Methan und anderen inerten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase essenziell ist. Alle reaktiven Cluster, die zur effizienten Wasserstoffatomabstraktion aus Methan in der Lage sind, verfügen über ein terminales sauerstoffzentriertes Radikal. Ist die Spindichte über mehrere Zentren verteilt oder trägt das abstrahierende Atom kein ungepaartes Elektron, führt dies zu wesentlich höheren Aktivierungsbarrieren. Das Konzept des intramolekularen Transfers der Spindichte zeigt zwar, dass ein HAT auch durch nicht-radikalische Zentren prinzipiell möglich ist, jedoch ist hier zusätzliche Energie nötig, um die entsprechenden elektronischen und strukturellen Voraussetzungen für eine effiziente C-H-Bindungsspaltung zu schaffen. Diese beiden Prozesse können je nach System sowohl simultan als auch sequenziell stattfinden. Die Bildung eines für die Reaktion „präparierten“ Zustands kostet allerdings „Vorbereitungsenergie“, die Teil der Aktivierungsenergie ist und nicht mit der freien Reaktionsenthalpie korrelieren muss.<sup>[80]</sup> Auch jüngste Studien zur oberflächenvermittelten Umwandlung von Methan in Methanol stützen die Bedeutung lokalisierter Spindichten am reaktiven Zentrum eines Katalysators. Die direkte Erzeugung sauerstoffzentrierter Radikale auf der Oberfläche von Zeolithen führt zur spontanen C-H-Bindungsaktivierung von Methan und somit zur Initiierung der Reaktion bei Raumtemperatur. Diese Beispiele können wichtige mechanistische Einblicke für andere Oxidationsprozesse, z. B. die oxidative Kupplung von Methan liefern. Kurz gesagt: Die Behauptung in Lit. [1], dass ungepaarte Spindichte für die HAT-Reaktivität nicht von Bedeutung sei, findet in den hier beschriebenen experimentellen und theoretischen Arbeiten keine Unterstützung; im Gegenteil, wir halten sie für irreführend.<sup>[81]</sup>

*Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, insbesondere durch den Exzellenzcluster „Unicat“ (finanziert von der DFG und verwaltet von der TU Berlin). Für aufschlussreiche Diskussionen danken wir Prof. James M. Mayer, Prof. Joachim Sauer und Prof. Sason Shaik. Ferner danken wir den aufmerksamen Gutachtern für hilfreiche Anmerkungen. Ein besonderer Dank geht an die im Literaturverzeichnis genannten Mitarbeiter für ihre intellektuellen und praktischen Beiträge.*

Eingegangen am 28. November 2011  
Online veröffentlicht am 16. März 2012

- [1] J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36.
- [2] a) J. T. Hynes, J. P. Klinman, H.-H. Limbach, R. L. Schowen, *Hydrogen-Transfer Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2006**; b) M. H. V. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5004; c) J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961.
- [3] a) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5932; b) J. Sauer in *Computational Modeling for*

- Homogeneous and Enzymatic Catalysis* (Hrsg.: K. Morokuma, J. Musaev), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 231; c) L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333; d) C. Limberg, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2270; e) S. Shaik, H. Chen, D. Janardanan, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 19.
- [4] a) O. Tishchenko, D. G. Truhlar, A. Ceulemans, M. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7000; b) S. Hammes-Schiffer, A. V. Soudackov, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14108; c) A. Sirjoosingh, S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2367.
  - [5] M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11.
  - [6] a) Einer der Gutachter hat darauf hingewiesen, dass die von Mayer beschriebenen Korrelationen „naturgemäß log-log-Beziehungen darstellen, die bei nicht zu starken Abweichungen in einem ausreichend kleinen Bereich immer linear sind. Die Tatsache, dass die experimentellen Daten in linearer Abhängigkeit zur freien Enthalpie stehen, ist KEIN Beweis, dass alles nach demselben Mechanismus verläuft ... daher schließt die von Mayer beschriebene lineare Korrelation beispielsweise nicht aus, dass es sich bei den PCETs in Wirklichkeit um HAT-Reaktionen handelt oder umgekehrt oder etwas dazwischen sind“; b) siehe auch: A. Butler, *Chem. Br.* **1989**, *25*, 997.
  - [7] a) J. M. Mayer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 363; b) J. M. Mayer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1481.
  - [8] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111.
  - [9] S. Shaik, A. Shurki, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 616; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 586.
  - [10] a) A. M. Khenkin, D. Kumar, S. Shaik, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15451; b) D. Balcells, C. Raynaud, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10090.
  - [11] 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.
  - [12] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973; b) D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114; c) G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18108; d) M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2009**, 10155; e) G. E. Johnson, R. Mitric, V. Bonacic-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 1; f) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170; g) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096; h) X.-L. Ding, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *Acc. Chem. Res.* **2011**, DOI: 10.1021/ar2001364.
  - [13] a) S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681; b) N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4861; c) 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.
  - [14] 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.
  - [15] D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215.
  - [16] Z. C. Wang, X. N. Wu, Y. X. Zhao, J. B. Ma, X. L. Ding, S. G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 25.
  - [17] J. N. Harvey, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *182*, 85.
  - [18] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252.
  - [19] G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248.
  - [20] X. N. Wu, Y. X. Zhao, W. Xue, Z. C. Wang, S. G. He, X. L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3984.



- [21] X. L. Ding, Y. X. Zhao, X. N. Wu, Z. C. Wang, J. B. Ma, S. G. He, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11463.
- [22] M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2033.
- [23] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705.
- [24] X. Zhang, H. Schwarz, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1391.
- [25] K. Chen, Z.-C. Wang, M. Schlangen, Y.-D. Wu, X. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9619.
- [26] a) S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393; b) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139; c) S. Shaik, S. P. de Visser, F. Ogliaro, H. Schwarz, D. Schröder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 556; d) J. N. Harvey, R. Poli, K. M. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 347; e) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75; f) S. Shaik, H. Hirao, D. Kumar, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 532.
- [27] D. Schröder, J. Roithová, E. Alikhani, K. Kwapien, J. Sauer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4110.
- [28] A. Božović, D. K. Bohme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5940.
- [29] a) R. P. Bell, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1938**, *154*, 414; b) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441.
- [30] *Appl. Catal. A* **1997**, *157*, (der gesamte Band behandelt dieses Thema).
- [31] a) G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3385; b) J.-M. Millet, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 83; c) Y. Taufiq-Yap, C. Goh, G. Hutchings, N. Dummer, J. Bartley, *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 327; d) K. Kourtakís, L. Wang, E. Thompson, P. L. Gai, *Appl. Catal. A* **2010**, *376*, 40.
- [32] N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4452.
- [33] D. R. Justes, R. Mitric, N. A. Moore, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6289.
- [34] Z. C. Wang, X. N. Wu, Y. X. Zhao, J. B. Ma, X. L. Ding, S. G. He, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3449.
- [35] Y. X. Zhao, X. N. Wu, J. B. Ma, S. G. He, X. L. Ding, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12271.
- [36] Z.-Y. Li, Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11728.
- [37] J. B. Ma, X. N. Wu, X. X. Zhao, X. L. Ding, S. G. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12223.
- [38] L. Jiang, T. Wende, P. Claes, S. Bhattacharyya, M. Sierka, G. Meijer, P. Lievens, J. Sauer, K. R. Asmis, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11187.
- [39] M. Nöbler, R. Mitric, V. Bonačić-Koutecký, G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 407.
- [40] K. R. Asmis, J. Sauer, *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 542.
- [41] Y. X. Zhao, X. N. Wu, J. B. Ma, S. G. He, X. L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1925.
- [42] S. Shaik, W. Lai, H. Chen, Y. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1154.
- [43] Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12317.
- [44] E. Rezabal, J. Gauss, J. M. Matxain, R. Berger, M. Diefenbach, M. C. Holthausen, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064304.
- [45] D. Schröder, H. Schwarz, S. Shaik in *Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*, Springer, Berlin, **2000**, S. 91.
- [46] H.-Q. Yang, C.-W. Hu, S. Qin, *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 343.
- [47] In thermischen Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase erhält das System die verfügbare Energie einzig durch die spontan ablaufende Adduktbildung. Daher ist die Bildung von Intermediaten und Übergangszuständen, die energetisch über dem Eintrittskanal liegen, unter diesen Bedingungen nicht möglich.
- [48] K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 819.
- [49] J. Roithová, D. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15311.
- [50] K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, M. Haertelt, A. Fielicke, G. Meijer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1736.
- [51] Y.-X. Zhao, X.-L. Ding, Y.-P. Ma, Z.-C. Wang, S.-G. He, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 449.
- [52] In einigen oxidischen Verbindungen der Metalle der Gruppe 5–7 (wie etwa  $V_2O_5$  oder  $[W_3O_9]^{4-}$ ) ist der Spin jeweils über zwei Sauerstoffatome verteilt.
- [53] Y. X. Zhao, X. N. Wu, Z. C. Wang, S. G. He, X. L. Ding, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1736.
- [54] G. L. Gutsev, L. Andrews, C. W. Bauschlicher, Jr., *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 298.
- [55] J. B. Pedley, E. M. Marshall, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, *12*, 967.
- [56] a) G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1855; b) K. Gardner, J. Mayer, *Science* **1995**, *269*, 1849.
- [57] a) F. Dong, S. Heinbuch, Y. Xie, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, Z.-C. Wang, K. Deng, S.-G. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1932; b) Z.-C. Wang, W. Xue, Y.-P. Ma, X.-L. Ding, S.-G. He, F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5984; c) F. Dong, S. Heinbuch, Y. Xie, E. R. Bernstein, J. J. Rocca, Z.-C. Wang, X.-L. Ding, S.-G. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1057; d) Y.-P. Ma, X.-L. Ding, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1718.
- [58] a) G. E. Johnson, R. Mitric, M. Nössler, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5460; b) J.-B. Ma, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chin. J. Chem. Phys.* **2010**, *23*, 133; c) J.-B. Ma, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, S.-G. He, X.-L. Ding, *Acta Phys. Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1761; d) B. Xu, Y.-X. Zhao, X.-N. Li, X.-L. Ding, S.-G. He, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 10245; e) einzig das „nackte“  $[O]^-$ -Anion weist, als kleinstes anionisches Sauerstoffradikal, mit  $k([O]^- + CH_4) = 8.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$  eine ähnlich hohe Reaktivität gegenüber Methan auf wie die kationischen Vertreter: A. A. Viggiano, R. A. Morris, T. M. Miller, J. F. Friedman, M. Menezes-Barreto, J. F. Paulson, H. H. Michels, R. H. Hobbs, J. A. Montgomery, Jr., *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 8455.
- [59] Y.-X. Zhao, J.-Y. Yuan, X.-L. Ding, S.-G. He, W.-J. Zheng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10084.
- [60] a) G. Fu, X. Xu, X. Lu, H. Wan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3989; b) G. Fu, X. Xu, H. Wan, *Catal. Today* **2006**, *117*, 133.
- [61] a) K. M. Jeong, F. Kaufman, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1808; b) W. B. DeMore, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5813; c) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1551.
- [62] a) K. A. Zemski, D. R. Justes, A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6136; b) R. A. J. O'Hair, G. N. Khairallah, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 331; c) K. R. Asmis, A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer in *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Band 12 (Hrsg.: D. P. Woodruff), Elsevier, **2007**, S. 327.
- [63] a) J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970; b) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165; c) ein zusammenfassender Überblick der aktuellen Fortschritte zur technischen Realisierung des OCM-Prozesses: S. Jaso, H. R. Godini, H. Arellano-Garcia, M. Omidkhah, G. Wozny, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 6341.
- [64] a) C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2005**, *363*, 913; b) K.-P. Dinse, H.-J. Freund, M. Geske, R. Horn, O. Korup, K. Kwapien, S. Mavlyankariev, N. Nilus, T. Risse, 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; c) M. Y. Sinev, Z. T. Faltakhova, V. I. Lomonosov, Y. A. Gordienko, *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, *18*, 273; d) H. Liu, Y. Wei, J. Caro, H. Wang, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1539; e) U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1935.
- [65] J. X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5883.
- [66] T.-J. Yang, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1980**, *63*, 505.

- [67] N. W. Cant, C. A. Lukey, P. F. Nelson, R. J. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 766.
- [68] a) W. Liang, A. T. Bell, M. Head-Gordon, A. K. Chakraborty, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4362; b) G. I. Panov, K. A. Dubkov, E. V. Starokon, *Catal. Today* **2006**, *117*, 148; c) J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 18908; d) E. V. Starokon, M. V. Parfenov, L. V. Pirutko, S. I. Abornev, G. I. Panov, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2155; e) M. F. Fellah, I. Onal, *Catal. Today* **2011**, *171*, 52; f) P. Vanelderen, R. G. Hadt, P. J. Smeets, E. I. Solomon, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, *J. Catal.* **2011**, *284*, 157.
- [69] A. P. Walker, *Catal. Today* **1995**, *26*, 107.
- [70] a) M.-H. Baik, M. Newcomb, R. A. Friesner, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2385; b) R. L. Lieberman, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2005**, *434*, 177; c) A. S. Hakemian, A. C. Rosenzweig, *Annu. Rev. Biochem.* **2007**, *76*, 223.
- [71] a) R. A. Himes, K. D. Karlin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2009**, *13*, 119; b) R. Balasubramanian, S. M. Smith, S. Rawat, L. A. Yatsunyk, T. L. Stemmler, A. C. Rosenzweig, *Nature* **2010**, *465*, 115.
- [72] a) K. A. Dubkov, N. S. Ovanesyan, A. A. Shteinman, E. V. Starokon, G. I. Panov, *J. Catal.* **2002**, *207*, 341; b) G. Berlier, A. Zecchina, G. Spoto, G. Ricchiardi, S. Bordiga, C. Lamberti, *J. Catal.* **2003**, *215*, 264; c) L. Kiwi-Minsker, D. A. Bulushev, A. Renken, *J. Catal.* **2003**, *219*, 273; d) E. J. M. Hensen, Q. Zhu, M. M. R. M. Hendrix, A. R. Overweg, P. J. Kooyman, M. V. Sychev, R. A. van Santen, *J. Catal.* **2004**, *221*, 560; e) G. D. Pirngruber, P. K. Roy, R. Prins, *J. Catal.* **2007**, *246*, 147.
- [73] Eine theoretische Studie, die neben der chemischen Ähnlichkeit zu biologischen Oxidationsprozessen auch die Beziehung des elektronischen Isomers  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}^{2-}$  zur  $\alpha$ -Sauerstoff-Einheit diskutiert: A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3866.
- [74] a) K. Otsuka, Y. Wang, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 145; b) E. Berrier, O. Ovsitser, E. V. Kondratenko, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, *J. Catal.* **2007**, *249*, 67.
- [75] a) G. Panov, V. Sobolev, K. Dubkov, V. Parmon, N. Ovanesyan, A. Shilov, A. Shteinman, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, *61*, 251; b) P. J. Smeets, M. H. Groothaert, R. A. Schoonheydt, *Catal. Today* **2005**, *110*, 303.
- [76] K. A. Dubkov, E. A. Paukshtis, G. I. Panov, *Kinet. Catal.* **2001**, *42*, 205.
- [77] S. Kameoka, T. Nobukawa, S.-I. Tanaka, S.-I. Ito, K. Tomishige, K. Kunitomi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3328.
- [78] B. R. Wood, J. A. Reimer, A. T. Bell, M. T. Janicke, K. C. Ott, *J. Catal.* **2004**, *225*, 300.
- [79] a) F. Sastre, V. Vornés, A. Corma, H. García, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17257; b) F. Sastre, V. Vornés, A. Corma, H. García, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1820.
- [80] Y. Kim, D. G. Truhlar, M. M. Kreevoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7837.
- [81] Der diesen Kurzaufsatz begleitende Aufsatz von Shaik et al. analysiert von einem theoretischen Standpunkt aus die Ursache der höheren Reaktivität von offenschaligen Molekülen und zeigt ferner, in welchen Fällen diese Präferenz nachlässt: W. Lai, C. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556.