

## Methanaktivierung

Zur Reaktion von  $\text{YAlO}_3^{+}$  mit Methan bei Raumtemperatur: Dotierung macht  $\text{Y}_2\text{O}_3^{+}$  reaktiver und  $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$  selektiver\*\*

Jia-Bi Ma, Zhe-Chen Wang, Maria Schlangen,\* Sheng-Gui He\* und Helmut Schwarz\*

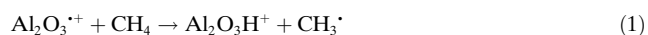
Professor Bernhard Kräutler zum 65. Geburtstag gewidmet

Als Hauptbestandteil von Erdgas stellt Methan eine bedeutende Energie- und Rohstoffquelle für die chemische Industrie dar.<sup>[1]</sup> Die selektive Funktionalisierung von  $\text{CH}_4$  unter umweltfreundlichen und ökonomisch vertretbaren Bedingungen ist daher eine der großen Herausforderungen in der modernen Chemie. In der heterogenen Katalyse helfen Metalloxide, die inerte C-H-Bindung effektiv zu aktivieren.<sup>[2]</sup> So katalysiert  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beispielsweise den H/D-Austausch von  $\text{D}_2/\text{CH}_4$  und von  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$ -Gasgemischen,<sup>[3]</sup> und durch einen kooperativen Effekt von  $\text{H}_2\text{O}$  und einer  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche kann die Reaktivität gegenüber der C-H-Bindung von Methan sogar noch gesteigert werden.<sup>[4]</sup> Auch Yttrium und seine Oxide finden Anwendung in der katalytischen Oxidation von Methan.<sup>[2a,5]</sup>

Wichtige Einblicke in die elementaren Reaktionsschritte des Aktivierungsprozesses liefern Gasphasenstudien von verschiedenen Metalloxydclustern mit Methan.<sup>[6]</sup> Dabei wird der Wasserstoffatomtransfer (HAT; hydrogen-atom transfer) zur Bildung von  $\text{CH}_3^{\cdot}$  aus  $\text{CH}_4$  als entscheidender Schritt für die oxidative Dimerisierung von Methan angesehen.<sup>[7]</sup> Die Gegenwart eines sauerstoffzentrierten Radikals ( $\text{O}_i^{\cdot}$ ; mit einer Spindichte von etwa  $1 \mu_B$ ) in Oxidclustern wurde als notwendiges Kriterium für die Bildung von  $\text{CH}_3^{\cdot}$  identifiziert; nicht nur homonukleare Metalloxide wie  $\text{MgO}^{+}$ ,<sup>[8]</sup>  $\text{FeO}^{+}$ ,<sup>[9]</sup>  $\text{MoO}^{+}$ ,<sup>[10]</sup>  $\text{ReO}_3(\text{OH})^{+}$ ,<sup>[11]</sup>  $\text{OsO}^{+}$ ,<sup>[12]</sup>  $\text{V}_4\text{O}_{10}^{+}$ ,<sup>[13]</sup>  $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x^{+}$  ( $x=3-5$ ),<sup>[14]</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_7^{+}$ <sup>[15]</sup> und weitere,<sup>[16]</sup> sondern auch die metallfreien Oxide  $\text{SO}_2^{+}$ <sup>[17]</sup> und  $\text{P}_4\text{O}_{10}^{+}$ <sup>[18]</sup> sowie die heteronuklearen Oxocluster-Kationen  $\text{AlVO}_4^{+}$ ,<sup>[19]</sup>  $\text{V}_x\text{P}_{4-x}\text{O}_{10}^{+}$  ( $x=$

2,3),<sup>[20]</sup>  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SiO}_2)_x^{+}$  ( $x=1-4$ )<sup>[21]</sup> und  $\text{V}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_{10-x}^{+}$  ( $x=1,2$ ) ermöglichen einen HAT.<sup>[22,23]</sup>

Im Einklang damit zeigte eine jüngst erschienene theoretische und experimentelle Studie, dass  $\text{Y}_2\text{O}_3^{+}$  nicht in der Lage ist, Methan unter milden Bedingungen zu aktivieren,<sup>[16,24]</sup> da laut DFT-Rechnungen kein sauerstoffzentriertes Radikal vorliegt, sondern der Spin in  $\text{Y}_2\text{O}_3^{+}$  über die beiden verbrückenden Sauerstoffatome verteilt ist ( $0.57 \mu_B$  auf jeden  $\text{O}_b$ -Atom).<sup>[24]</sup> Aluminium und Yttrium sind zwar vergleichbare, trivalente Metalle im Periodensystem, ihre Oxide unterscheiden sich jedoch signifikant in ihrer Reaktivität. So reagiert  $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$ , anders als  $\text{Y}_2\text{O}_3^{+}$ , mit Methan bei Raumtemperatur unter der Bildung von  $\text{CH}_3^{\cdot}$  bzw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  im Verhältnis von 35:65 [Reaktionen (1) und (2)]; die Reaktionseffizienz beträgt ca. 7 %.<sup>[25]</sup> Die unterschiedliche Reaktivität von  $\text{Y}_2\text{O}_3^{+}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$  hängt mit der Existenz einer  $\text{O}_i^{\cdot}$ -Einheit im Aluminiumcluster zusammen.<sup>[15]</sup>



In Anbetracht dieser drastischen Unterschiede erscheint es angebracht, die Reaktivität des gemischten  $\text{YAlO}_3^{+}$ -Clusters gegenüber Methan und den Einfluss des Dotierungseffektes zu untersuchen, um so eine Brücke zwischen der reaktiven  $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$ -Spezies und dem inerten  $\text{Y}_2\text{O}_3^{+}$ -Cluster zu schlagen.<sup>[6b]</sup>

In Abbildung 1 ist das Fourier-Transformations-Ionen-cyclotronresonanz(FT-ICR)-Spektrum der Reaktion von thermalisierten, masseselektierten  $\text{YAlO}_3^{+}$ -Ionen bei Raumtemperatur mit Methan wiedergegeben.  $\text{YAlO}_3^{+}$  reagiert unter effizienter Wasserstoffabstraktion [Gl. (4)] zu  $\text{YAlO}_3\text{H}^{+}$  und dem entsprechenden  $\text{CH}_3^{\cdot}$ -Radikal.



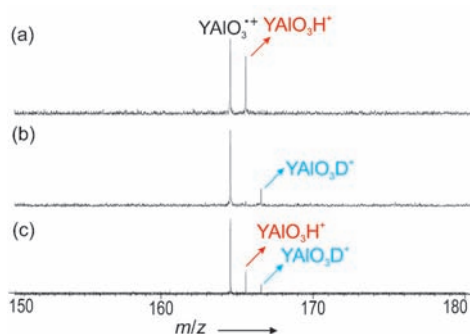
Die Geschwindigkeitskonstante  $k(\text{YAlO}_3^{+} + \text{CH}_4) = 1.05 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$  entspricht einer Reaktionseffizienz von 11 %.<sup>[26]</sup> Die Reaktion mit  $\text{CH}_2\text{D}_2$  liefert einen intramolekularen kinetischen Isotopeneffekt von  $\text{KIE} = 2.3 \pm 0.2$ . Offensichtlich ist  $\text{YAlO}_3^{+}$ , anders als das inerte  $\text{Y}_2\text{O}_3^{+}$ , zur Wasserstoffabstraktion in der Lage; darüber hinaus ist dieses Oxid mindestens so reaktiv wie  $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$ . Die Formaldehydbildung, die für das  $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}/\text{CH}_4$ -System beobachtet wird, unterbleibt im  $\text{YAlO}_3^{+}/\text{CH}_4$ -Reaktantenpaar.

[\*] J.-B. Ma, Dr. Z.-C. Wang, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: maria.schlange@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

J.-B. Ma, Prof. Dr. S.-G. He  
State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences  
100190, Beijing (P.R. China)  
E-Mail: shengguihe@iccas.ac.cn

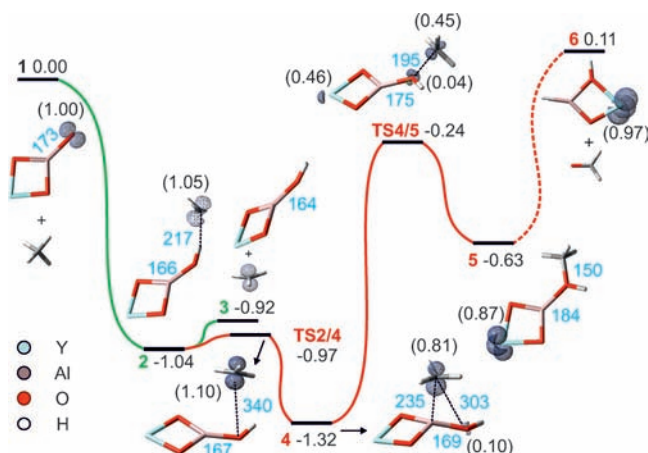
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, insbesondere durch den Exzellenzcluster „Unicat“ (finanziert von der DFG und verwaltet von der TU Berlin) unterstützt. Wir danken dem Institut für Mathematik der Technischen Universität Berlin für bereitgestellte Rechenleistungen und Dr. Xunlei Ding und Nicolas Dietl für hilfreiche Diskussionen.



**Abbildung 1.** Massenspektren der Reaktionen von  $\text{YAlO}_3^{++}$  mit a)  $\text{CH}_4$  bei einem Gasdruck  $4 \times 10^{-8}$  mbar und einer Reaktionszeit von 4 s, b)  $\text{CD}_4$  bei einem Druck von  $4 \times 10^{-8}$  mbar und einer Reaktionszeit von 4 s, c)  $\text{CH}_2\text{D}_2$  bei einem Druck von  $7 \times 10^{-8}$  mbar und einer Reaktionszeit von 2 s.

Weitere Einblicke in die mechanistischen Details der C-H-Aktivierung von Methan liefern DFT-Rechnungen; diese helfen auch, die unterschiedlichen Reaktivitäten der strukturell ähnlichen Cluster zu erklären. Sowohl die HAT-Reaktion als auch die Formaldehydbildung des  $\text{YAlO}_3^{++}/\text{CH}_4$ -Systems wurden berechnet und mit den Reaktionen der homonuklearen Cluster verglichen.

Wie bei  $\text{Al}_2\text{O}_3^{++}$  entspricht auch bei  $\text{YAlO}_3^{++}$  die energetisch stabilste Struktur einem Y-O-Al-O-Vierring mit einer aluminiumgebundenen  $\text{O}_i$ -Einheit (in **1** dargestellt durch die blaue Isooberfläche, Abbildung 2). Das entsprechende



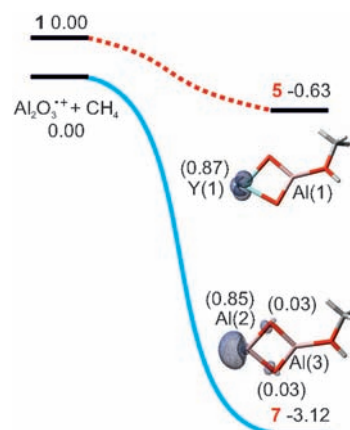
**Abbildung 2.** Energiediagramm für die Reaktionen von  $\text{YAlO}_3^{++}$  mit Methan. Die relativen Energien (in eV) sind um die Nullpunktschwingungsenergie korrigiert. Ausgewählte Bindungslängen sind in pm angegeben (in Blau), und die ungepaarte Spindichte wird durch die blaue Isooberfläche dargestellt ( $\mu_B$ -Werte in Klammern). Der Reaktionsweg  $5 \rightarrow 6$  wurde nicht berechnet.

Isomer mit einem yttriumgebundenen sauerstoffzentrierten Radikal ist 1.99 eV energiereicher; es bleibt in der folgenden Diskussion unberücksichtigt.

Der Wasserstoffatomtransfer von Methan zum  $\text{O}_i$ -Atom des  $\text{YAlO}_3^{++}$ -Cluster ( $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ) verläuft ohne signifikante Barriere. Im Intermediat **2** ist die Methylgruppe nur schwach an das Wasserstoffatom der neugebildeten Hydroxygruppe gebunden; ein Begegnungskomplex  $\text{YAlO}_3^{++} \cdot \text{CH}_4$  konnte auf

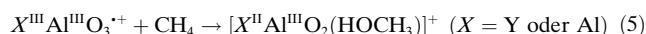
der Potentialhyperfläche (PES; potential-energy surface) nicht lokalisiert werden. Mit dem Verlust des Methylradikals unter Bildung von  $\text{YAlO}_3\text{H}^+$  (**3**) wird die Reaktion abgeschlossen.

Diese Ergebnisse werfen natürlich die Frage auf, warum die Gegenwart von Yttrium einen so bedeutenden Einfluss auf die Selektivität von  $\text{YAlO}_3^{++}$  im Vergleich zum  $\text{Al}_2\text{O}_3^{++}$ -Cluster hat, obwohl in beiden Systemen die Reaktion am aluminiumgebundenen  $\text{O}_i$ -Atom stattfindet. Im  $\text{Al}_2\text{O}_3^{++}/\text{CH}_4$ -System wird der für die Folgereaktion relevante Methanolkomplex  $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HOCH}_3)]^+$  (Intermediat **7**, Abbildung 3) durch die direkte Insertion des terminalen Sauerstoffatoms von  $\text{Al}_2\text{O}_3^{++}$  in die C-H-Bindung von Methan er-



**Abbildung 3.** Energiediagramm für die Reaktion (5). Die relativen Energien (in eV) sind um die Nullpunktschwingungsenergie korrigiert. Die Mulliken-Spindichten an den Al- und Y-Atomen in  $[\text{XAlO}_2(\text{HOCH}_3)]^+$  ( $X = \text{Y}$  oder  $\text{Al}$ ) werden durch die blaue Isooberfläche dargestellt ( $\mu_B$ -Werte in Klammern). Die Bildung von **5** aus **1** wird durch die rotgepunktete Linie angedeutet und beinhaltet: den Wasserstoffatomtransfer ( $1 \rightarrow 2$ ), die Übertragung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $2 \rightarrow \text{TS2/4} \rightarrow 4$ ) und die Bildung der C-O-Bindung ( $4 \rightarrow \text{TS4/5} \rightarrow 5$ ); siehe Abbildung 2 für Details.

zeugt [Gl. (5),  $X = \text{Al}$ ]; die dabei freiwerdende Energie ( $-3.12$  eV im Vergleich zum Eintrittskanal) ist mehr als ausreichend, um die anschließenden Barrieren zur Formaldehydbildung zu überwinden.<sup>[25]</sup> Dagegen liegt das entsprechende Intermediat **5** des Y-dotierten Clusters nur 0.63 eV unterhalb des Eintrittskanals (Abbildung 3); außerdem ist **5** nur über den energetisch anspruchsvolleren Übergangszustand **TS4/5** ( $-0.24$  eV) zu erreichen, der deutlich über dem entropisch begünstigten Austrittskanal der HAT-Reaktion liegt. Die unterschiedliche Stabilität der beiden Intermediate **5** und **7** spiegelt sich auch in der Bildung von  $\text{Y}(\mu\text{-O})_2\text{Al}^+$  und  $\text{Al}(\mu\text{-O})_2\text{Al}^+$  wider: Letztere entstehen aus **5** und **7** durch die Eliminierung von Methanol; dieser Schritt ist für **5** mit 2.83 eV energetisch deutlich anspruchsvoller als für **7** (1.02 eV).



Diese drastischen Unterschiede finden ihren Ursprung in den unterschiedlichen intrinsischen Eigenschaften von Yttrium und Aluminium. Wie in Abbildung 3 gezeigt, ist das unge-

paarte Elektron in  $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HOCH}_3)]^+$  und  $[\text{YAlO}_2(\text{HOCH}_3)]^+$  jeweils auf dem Al(2)-Atom bzw. Y(1)-Atom lokalisiert; dementsprechend werden diese Atome im Verlauf der Reaktion  $[\text{XAlO}_3]^{*+} + \text{CH}_4 \rightarrow [\text{XAlO}_2(\text{HOCH}_3)]^+$  (5) reduziert. In Anbetracht der zweiten und dritten Ionisierungsenergien (IE) von Y (12.24/20.82 eV) und Al (18.83/28.45 eV)<sup>[27]</sup> wird bei der Reduktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3^{*+}$  mehr Energie freigesetzt als in der entsprechenden Reaktion (5) von  $\text{YAlO}_3^{*+}$ ; die Bildung von  $[\text{YAlO}_2(\text{HOCH}_3)]^+$  (5) ist somit energetisch ungünstiger als die Bildung von  $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HOCH}_3)]^+$  (7). Dies führt letztlich dazu, dass die freigesetzte Energie bei der Bildung von **5** nicht ausreicht, um die anschließenden Aktivierungsbarrieren zur Bildung von Formaldehyd zu überwinden (Abbildung 2).<sup>[28]</sup>

Nach unseren Kenntnissen ist  $\text{YAlO}_3^{*+}$  der kleinste heteronukleare Oxidcluster, der in der Lage ist, Methan bei Raumtemperatur zu aktivieren. Die hier beschriebenen experimentellen und theoretischen Befunde belegen, dass durch die Dotierung des inerten Yttriumoxid-Clusters  $\text{Y}_2\text{O}_3^{*+}$  mit einem Aluminiumatom eine reaktive Spezies für die Aktivierung von Methan bei Raumtemperatur erzeugt wird. Gleichzeitig führt dieser Dotierungseffekt dazu, dass die Selektivität sich im Vergleich zum reaktiven  $\text{Al}_2\text{O}_3^{*+}$ -Cluster deutlich unterscheidet. Zusammenfassend zeigt der heteronukleare Oxidcluster  $\text{YAlO}_3^{*+}$  eine höhere Reaktivität und Selektivität gegenüber Methan als die homonuklearen Analoga  $\text{Y}_2\text{O}_3^{*+}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3^{*+}$ .

## Experimentelles und Methoden

Die Ionen/Molekül-Reaktionen wurden an einem FTICR-Massenspektrometer Spectrospin CMS 47X, ausgestattet mit einer externen Ionenquelle,<sup>[29]</sup> durchgeführt. Die Clusterkationen  $\text{YAlO}_3^{*+}$  wurden durch Laserverdampfung (Nd:YAG-Laser, 1064 nm) eines Yttrium/Aluminium-Ziels (im Verhältnis 1:1) unter Verwendung eines  $\text{He}/\text{O}_2$ -Trägergases (ca. 1 %  $\text{O}_2$ ) erzeugt. Die entstandenen Ionen wurden durch elektrostatische Potentiale in die FTICR-Zelle eines 7.05-T-Magneten geleitet. Durch die Reaktion von  $\text{YAlO}_3^{*+}$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  (ca.  $2 \times 10^{-6}$  mbar) wurde  $\text{YAlO}_3^{*+}$  in situ in der Zelle erzeugt. Nach Thermalisierung mit Argon (ca.  $2 \times 10^{-6}$  mbar) wurden die  $\text{YAlO}_3^{*+}$ -Ionen massenselektiert, und Methan wurde über ein Leckventil bei konstantem Druck in die Zelle eingeleitet. 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,<sup>[30]</sup> und für die thermalisierten Clusterionen wurde eine Temperatur von 298 K angenommen.<sup>[30]</sup>

Die Rechnungen wurden mit Gaussian09<sup>[31]</sup> unter Verwendung des Hybriddichtefunktional B3LYP durchgeführt.<sup>[32]</sup> Triple- $\zeta$ -Basisätze wurden für alle Atome verwendet, d. h. TZVP<sup>[33]</sup> für C, H und O, sowie Def2-TZVP<sup>[34]</sup> für Al und Y. Die Geometrieoptimierung erfolgte unter vollständiger Relaxation aller Freiheitsgrade. Zur Klassifizierung der stationären Punkte als Minima oder Übergangszustände wurden Schwingungsfrequenzen berechnet und analysiert. Die relativen Energien (angegeben in eV) wurden um die Nullpunktschwingungsenergien korrigiert. Rechnungen zu den intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) wurden durchgeführt, um die Übergangszustände mit den zugehörigen Minima zu verbinden.<sup>[35]</sup>

Eingegangen am 2. März 2012

Online veröffentlicht am 4. Mai 2012

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung · Gasphasenreaktionen · Massenspektrometrie · Methan · Radikale

- [1] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636.
- [2] a) R. Q. Long, H. L. Wan, *Appl. Catal. A* **1997**, *159*, 45; b) H. Launay, S. Lorient, D. L. Nguyen, A. M. Volodin, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *Catal. Today* **2007**, *128*, 176.
- [3] J. G. Larson, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3080.
- [4] R. Wischert, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3202.
- [5] J. J. Zhu, J. G. van Ommen, H. J. M. Bouwmeester, L. Lefferts, *J. Catal.* **2005**, *233*, 434.
- [6] a) X.-L. Ding, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 382; b) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096; c) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170; d) G. E. Johnson, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 1; e) D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114; f) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336.
- [7] a) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1035; b) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165; c) M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471.
- [8] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705.
- [9] D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215.
- [10] I. Kretschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252.
- [11] M. K. Beyer, C. B. Berg, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1840.
- [12] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75.
- [13] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681.
- [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] Z.-C. Wang, T. Weiske, R. Kretschmer, M. Schlangen, M. Kaupp, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16930.
- [16] Y. X. Zhao, X. N. Wu, Z. C. Wang, S. G. He, X. L. Ding, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1736.
- [17] G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248.
- [18] N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4861.
- [19] Z.-C. Wang, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, J.-B. Ma, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 25.
- [20] a) J.-B. Ma, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, X.-L. Ding, S.-G. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12223; 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.
- [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] Z.-Y. Li, Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11728.
- [23] Für jüngste Aufsätze über HAT siehe: a) Lit. [6a]; b) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, *10.1002/ange.201108363*; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *10.1002/anie.201108363*.
- [24] Y. X. Zhao, X. L. Ding, Y. P. Ma, Z. C. Wang, S. G. He, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 449.
- [25] Z.-C. Wang, R. Kretschmer, N. Dietl, J.-B. Ma, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3763–3767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3703–3707.
- [26] T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3027.

- [27] <http://www.webelements.com/aluminium/atoms.html> und <http://www.webelements.com/yttrium/atoms.html>.
- [28] Die Struktur des  $\text{YAlO}_2\text{H}_2^{+}$ -Clusters in Abbildung 2 entspricht der stabilsten, mit DFT berechneten Struktur; die entsprechenden Isomere  $[\text{HY}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Al}]^+$  und  $[\text{Y}(\mu\text{-OH})_2\text{Al}]^+$  liegen energetisch um 0.73 bzw. 0.68 eV höher.
- [29] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, 93, 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 621; c) M. Engeser, D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2855.
- [30] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 161, 175.
- [31] Gaussian09 (Revision A.02), M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [32] 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.
- [33] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [34] a) D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta.* **1990**, 77, 123; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297.
- [35] 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, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4161; e) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363.