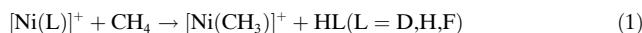


Isomerenabhängige, thermische Aktivierung von Methan durch $[HMO]^+$ und $[M(OH)]^+$ ($M = Ti$ und V) in der Gaspause**

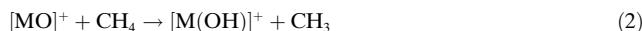
Robert Kretschmer, Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

Dr. Heike Schreer zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Forschungserfolge auf dem Gebiet der Übergangsmetallkatalysierten Aktivierung von C-H-Bindungen haben wiederholt das enorme Potenzial der Organometallchemie unter Beweis gestellt.^[1] Als mögliche Antwort auf die globalen Energieprobleme wurden dabei besonders die Aktivierung und Funktionalisierung von Methan in den Fokus der Forschung gestellt.^[2] Geeignete Verfahren unter umweltfreundlichen und ökonomisch vertretbaren Bedingungen sind bislang nicht entwickelt worden, jedoch ist die besondere Rolle der Elektronenkonfiguration von Übergangsmetallkomplexen in den Elementarschritten dieser Bindungsaktivierungsprozesse intensiv untersucht worden.^[3] Gasphasenexperimente stellen ideale Rahmenbedingungen bereit, um die mechanistischen Aspekte auf molekularer Ebene zu untersuchen.^[4] Während „nackte“ 3d-Übergangsmetallkationen im Grundzustand nicht in der Lage sind, die C-H-Bindung von Methan unter thermischen Bedingungen zu aktivieren,^[5] bilden die ligierten Ni^{II}-Spezies $[NiD]^+$,^[6] $[NiH]^{+7}$ sowie $[NiF]^{+8}$ den $[Ni(CH_3)]^+$ -Komplex unter Ligandenaustausch gemäß Gleichung (1).



Die thermische Aktivierung von Methan kann außerdem durch 1) Wasserstoffabstraktion [Gl. (2)],^[4j] 2) Dehydrierung [Gl. (3)] oder 3) Sauerstofftransfer [Gl. (4)] ausgehend von 3d-Übergangsmetallocidkationen, $[MO]^+$ ($M = Mn-Cu$), erfolgen.^[9] Die Produktverhältnisse dieser Reaktionen werden dabei maßgeblich durch die elektronische Struktur von $[MO]^+$ beeinflusst.

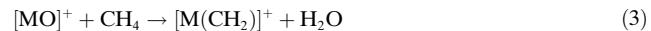


[*] Dr. R. Kretschmer, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: Helmut.Schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

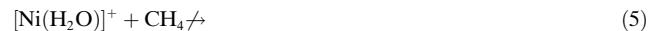
Dr. R. Kretschmer
Department of Chemistry and Biochemistry,
University of California San Diego
La Jolla, CA 92093-0343 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (EXC 314/1), finanziert von der DFG und verwaltet durch die TU Berlin, unterstützt. R.K. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des VCI für ein Kekulé-Stipendium und der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Feodor Lynen-Forschungsstipendium für Postdoktoranden. Wir danken dem Institut für Mathematik der TU Berlin für die bereitgestellten Rechenressourcen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201300900> zu finden.



Außer den zuvor genannten Ionen sind auch die bisligierten 3d-Kationen $[CrO_2]^{+10}$, $[FeO(OH)]^{+11}$ sowie $[NiH(OH)]^{+12}$ in der Lage, Methan zu aktivieren, und zeigen so eindrucksvoll die entscheidende Rolle der formalen Oxidationsstufe des Metallzentrums auf. Dies zeigt sich unter anderem anhand der unterschiedlichen Reaktivität der Isomere von $[Ni(OH)_2]^+$: Wie vermutet, zeigt der Ni^I-Aqua-komplex $[Ni(H_2O)]^+$ keine Reaktivität gegenüber Methan [Gl. (5)], während das entsprechende Ni^{III}-Isomer $[NiH(OH)]^+$ das Ligandenaustauschprodukt $[Ni(CH_3)(OH)]^+$ unter Verlust von H_2 bildet [Gl. (6)].^[12]



Im Unterschied zu diesen sich auf mittlere und späte 3d-Übergangsmetalle beschränkenden Beispielen ist für kationische Komplexe von Sc, Ti oder V bislang keine Methanaktivierung beschrieben worden.^[4g,h] Hier stellen wir unsere Befunde zur C-H-Bindungsaktivierung von Methan durch die isomeren Spezies $[M(OH)]^+$ und $[HMO]^+$ ($M = Ti$ und V) in den formalen Oxidationsstufen II und IV vor.^[13] Die jeweiligen Ionen wurden in einer Elektrospray-Ionisierungsquelle erzeugt (zu den Details siehe Experimentelles und Methoden) und in einem Multipol-basierten Massenspektrometer bei Raumtemperatur untersucht.

Bedingt durch die starke Metall-Sauerstoff-Bindung in $[MO]^+{14}$ und $[M(OH)]^+{15}$ sowie die weniger stark ausgeprägten Wasserstoffaffinitäten von $[MO]^+$ ($M = Ti, V$)^[16] ist eine Unterscheidung zwischen $[M(OH)]^+$ und $[HMO]^+$ auf Grundlage stoßinduzierter Zerfallsexperimente (collision induced dissociation, CID) nicht aufschlussreich, da für beide Spezies ein Wasserstoffverlust erwartet werden kann. Um dennoch Strukturinformationen über diese isomeren Komplexe zu erhalten, wurden dessen Vorläuferionen untersucht. Für die aus Methanolösungen von $TiCl_4$ und VCl_3 gebildeten $[M,H,O]^+$ -Ionen ($M = Ti, V$), konnte $[M,O_2,C,H_3]^+$ als Vorstufe identifiziert werden, für das drei isomere Formen denkbar sind: 1) $[OM(OCH_3)]^+$ (1), 2) $[M(OH)(CH_2O)]^+$ (2) sowie 3) $[HMO(CH_2O)]^+$ (3). Energieaufgelöste CID-Experimente von $[M,O_2,C,H_3]^+$ zeigen für beide Metalle ($M = Ti$ und V) zwei ausgeprägte Fragmentierungen, bei denen die Verluste von $\Delta m = 30$ und $\Delta m = 31$ den Abspaltungen der

Neutralteilchen CH_2O bzw. CH_3O entsprechen. Während der Verlust von OCH_3 auf die Struktur $[\text{OM}(\text{OCH}_3)]^+$ (**1**) hinweist, lässt die Eliminierung von Formaldehyd auf das Auftreten der Strukturen **2** und/oder **3** schließen. Bei geringen Kollisionsenergien überwiegt der CH_2O -Verlust den von OCH_3 , während sich dieses Verhältnis bei höheren Energien umkehrt. Daraus kann man schließen, dass die Eliminierung von OCH_3 durch einen direkten, entropisch begünstigten M-O-Bindungsbruch erfolgt, während die Eliminierung von Formaldehyd über einen komplexen, jedoch energetisch weniger anspruchsvollen Umlagerungsprozess erfolgt, in dem ein Wasserstoffatom von der Methylgruppe in $[\text{OM}(\text{OCH}_3)]^+$ (**1**) auf den Oxo-Liganden oder auf das Metallzentrum unter Bildung von $[\text{M(OH)}(\text{CH}_2\text{O})]^+$ (**2**) bzw. $[\text{HMO}(\text{CH}_2\text{O})]^+$ (**3**) transferiert wird. β -Wasserstoffverschiebungen sind ein klassisches Beispiel für die Bildung von Metallhydriden in der Organometallchemie,^[17] und sie spielen auch eine wichtige Rolle in der Gasphasenchemie von $[\text{M}(\text{OCH}_3)]^+$ -Spezies.^[18] Wie früher gezeigt wurde,^[18d, 19] ist keine endgültige Unterscheidung zwischen $[\text{M}(\text{OCH}_3)]^+$ - und $[\text{HM}(\text{CH}_2\text{O})]^+$ -Ionen mittels CID- und Neutralisations-Reionisations-Experimenten möglich; dies trifft folglich auch auf das vorliegende, komplexere System zu. Da quantenchemische Studien Einblicke in die zugrundeliegenden Reaktionspfade liefern können,^[20] haben wir die beiden Isomerisierungsprozesse $[\text{OM}(\text{OCH}_3)]^+ (\mathbf{1}) \rightarrow [\text{M(OH)}(\text{CH}_2\text{O})]^+ (\mathbf{2})$ und $[\text{OM}(\text{OCH}_3)]^+ (\mathbf{1}) \rightarrow [\text{HMO}(\text{CH}_2\text{O})]^+ (\mathbf{3})$ berechnet; die schematischen Potentialhyperflächen (PESs) sind in Abbildung 1 dargestellt.

Die energetischen Minima der Potentialhyperflächen unterscheiden sich für die beiden untersuchten Systeme: Für Titan entspricht der Singulettzustand von $[\text{OM}(\text{OCH}_3)]^+$ (**1**) ($\text{M} = \text{Ti}$) dem globalen Minimum; für Vanadium ist $[\text{M(OH)}(\text{CH}_2\text{O})]^+ (\mathbf{2})$ im Quartettzustand die energetisch günstigste Struktur, die relativ zu Isomer **1** ($\text{M} = \text{V}$) im Dublettzustand um 32.9 kJ mol^{-1} stabiler ist. Ausgehend von **1** kann der Wasserstofftransfer entweder als γ -Verschiebung ($\text{TS}_{1/2}$) unter Bildung von Komplex **2** (Pfad I) oder als β -Verschiebung ($\text{TS}_{1/3}$) mit $[\text{HMO}(\text{CH}_2\text{O})]^+ (\mathbf{3})$ als Intermediat erfolgen (Pfad II). Die High-Spin-Zustände von $\text{TS}_{1/2}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) und $\text{TS}_{1/3}$ ($\text{M} = \text{Ti}$), in Rot dargestellt, weisen eine höhere Energie als die entsprechenden Low-Spin-Zustände auf (der Quartettzustand von $\text{TS}_{1/3}$ für $\text{M} = \text{V}$ konnte jedoch nicht lokalisiert werden). Auf den Low-Spin-Potentialhyperflächen ist $\text{TS}_{1/3}$ gegenüber $\text{TS}_{1/2}$ energetisch begünstigt; somit ist die Bildung von **3** kinetisch um 48.6 und 79.0 kJ mol^{-1} für Ti bzw. V bevorzugt. Zur Bildung des Produkt-Ions $[\text{M(OH)}]^+$ im Grundzustand entlang des Pfades **1** → **2** → $[\text{M(OH)}]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}$ und V ; Pfad I, Abbildung 1) muss ein Spinwechsel erfolgen (Zweizustandsreakтивität),^[7, 21] während ein solches Szenario für die Bildung von $[\text{HMO}]^+$ via **1** → **3** → $[\text{HMO}]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}$ und V ; Pfad II, Abbildung 1) keine Rolle spielt. Da die Spin-Bahn-Kopplung für Elemente der ersten Übergangsreihe^[22] – besonders für die frühen Vertreter – verhältnismäßig klein ist, ist die Wahrscheinlichkeit eines Spinwechsels dementsprechend gering. Betrachtet man ausschließlich den Low-Spin-Grundzustand von **1**, ist die mit der Bildung von $[\text{Ti(OH)}]^+$ und $[\text{HTiO}]^+$ assoziierte Thermochemie nahezu identisch; demnach sollten ungefähr äquivalente Mengen an $[\text{Ti(OH)}]^+$

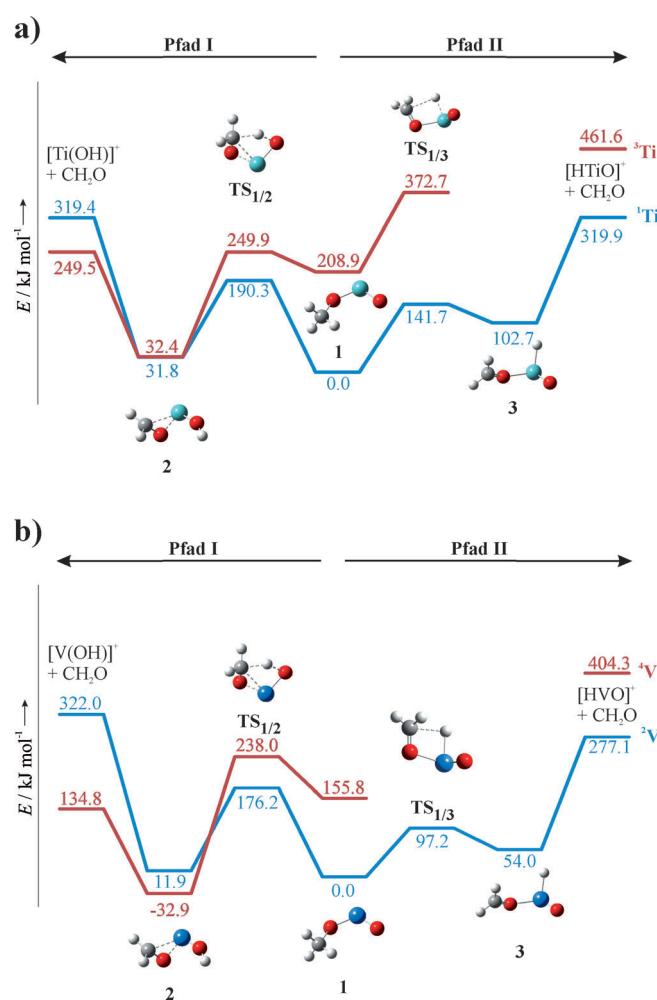


Abbildung 1. Schematische Potentialhyperflächen der Dissoziationskanäle von $[\text{MO}(\text{OCH}_3)]^+$ (**1**) für a) $\text{M} = \text{Ti}$ und b) $\text{M} = \text{V}$ für die Low-Spin- (blau) und High-Spin-Zustände (rot). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C dunkelgrau, H hellgrau, O rot, Ti türkis, V blau. TS = Übergangszustand.

und $[\text{HTiO}]^+$ gebildet werden. Für Vanadium hingegen ist die Bildung von $[\text{HVO}]^+$ um 44.9 kJ mol^{-1} günstiger als die von $[\text{V(OH)}]^+$, sofern kein Spinwechsel in den High-Spin-Quartettzustand erfolgt. Gegenüber der Bildung der beiden $[\text{M}, \text{H}, \text{O}]^+$ -Spezies unter Formaldehydabspaltung benötigt die Dissoziation von **1** zu $[\text{TiO}]^+$ bzw. $[\text{VO}]^+$ und CH_3O [Gl. (7)] mehr Energie, d.h. $377.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($679.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) und $427.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($326.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) relativ zu **1** für Ti und V in deren Low-Spin-Zustand (High-Spin-Zustand), in Einklang mit den CID-Experimenten.



Für die selektive Bildung der $[\text{M(OH)}]^+$ -Isomere gibt es folgende Alternativen: Während $[\text{V(OH)}]^+$ auf einfache Weise aus wässrigen Lösungen von VCl_3 generiert werden kann,^[23] ist diese Methode für Titan nicht anwendbar, da sich TiCl_4 zu unlöslichem TiO_2 zersetzt.^[24] Ti^{IV} -Ionen reagieren jedoch in saurer Lösung mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von $[\text{Ti(O}_2\text{)}(\text{OH})]^+$ -Ionen, in denen die Peroxogruppe

side-on an das Titanzentrum gebunden ist^[24] und somit $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ durch Verlust schwachgebundenen Sauerstoffs im Zuge der Elektrospray-Ionisierung gebildet werden kann. $[\text{HMO}]^+$ -Ionen ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) entstehen dabei nicht, wie sich durch die ausbleibende Reaktion der $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Ionen mit Methan zeigen lässt und im Folgenden diskutiert werden soll.

Die so generierten Ionen wurden mit Methan unter thermischen Bedingungen zur Reaktion gebracht; die Ergebnisse sind am Beispiel von $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ und $[\text{HTiO}]^+$ in Abbildung 2 dargestellt. Für beide $[\text{M}(\text{OH})]^+/\text{CH}_4$ -Paare ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) konnte keine Reaktion im Rahmen des Detektionslimits festgestellt werden; diese Ergebnisse sind in Einklang mit bekannten thermodynamischen Parametern.^[15,25] Im Unterschied dazu werden bei der Reaktion der $[\text{HMO}]^+$ -Ionen mit Methan die entsprechenden $[(\text{CH}_3)\text{MO}]^+$ -Komplexe unter Dehydrierung gebildet. Die Geschwindigkeitskonstanten betragen 1.5×10^{-10} sowie $1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1}$ für $[\text{HTiO}]^+$ bzw. $[\text{HVO}]^+$ ^[26] und entsprechen einer Effizienz von 15 bzw. 11 % bezogen auf die gaskinetische Stoßrate.^[27] Wegen der isobaren Überlagerung von $[\text{HMO}]^+$ mit gleichzeitig generierten unreaktiven $[\text{M}(\text{OH})]^+$ -Ionen entsprechen diese Werte jedoch lediglich unteren Grenzen (siehe oben).

Markierungsexperimente unter Verwendung von CD_4 und CH_2D_2 bestätigen die Zuordnung der Reaktionsprodukte; für die $[\text{HMO}]^+/\text{CH}_2\text{D}_2$ -Paare ergeben sich zudem intramolekulare kinetische Isotopeneffekte (KIEs) von 1.8 (Ti) und 1.4 (V). Ferner wurden sehr intensitätsschwache Signale (< 1 %) eines ineffizienten H/D-Austauschs des Hydridoliganden mit dem Deuterium-markierten Kohlenwasserstoff beobachtet [Gl. (8)].



Um weitere Einblicke in die mechanistischen Aspekte der C-H-Bindungsaktivierung zu gewinnen und um die Ursache(n) für das Ausbleiben der Methanaktivierung durch $[\text{M}(\text{OH})]^+$ aufzuklären, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Abbildung 3 zeigt die Potentialhyperflächen für den Low-Spin-Grundzustand, d.h. ${}^1\text{Ti}$ und ${}^2\text{V}$; die Energien der

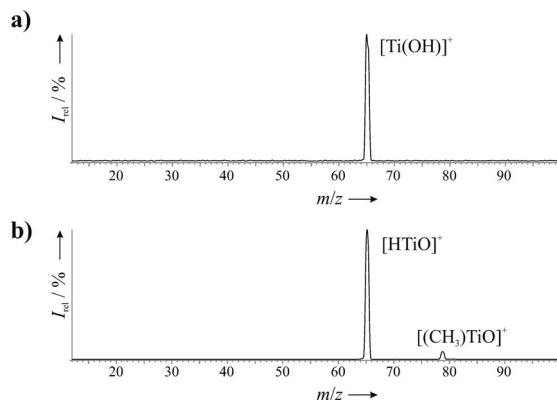


Abbildung 2. Ionen/Molekül-Reaktionen von massenselektiertem a) $[\text{Ti}(\text{OH})]^+$ und b) $[\text{HTiO}]^+$ mit Methan ($p = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mbar}$). Ähnliche Spektren wurden für $[\text{V}(\text{OH})]^+$ und $[\text{HVO}]^+$ erhalten (siehe Abbildung S3 der Hintergrundinformationen).

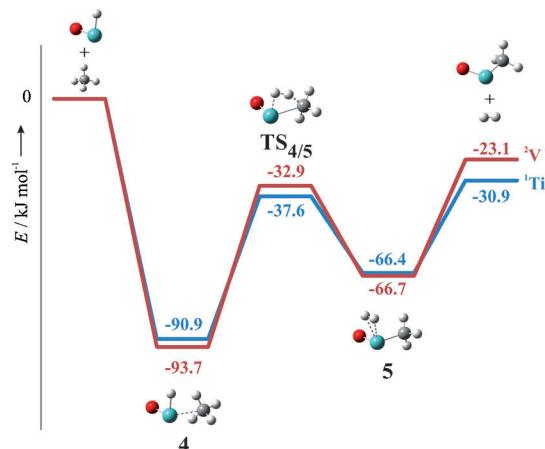


Abbildung 3. Schematische Potentialhyperflächen für die Reaktionen von $[\text{HTiO}]^+$ (Singulettzustand, blau) und $[\text{HVO}]^+$ (Dublettzustand, rot) mit Methan. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Ladungen angegeben. C dunkelgrau, H hellgrau, O rot, M türkis.

entsprechenden High-Spin-Zustände (${}^3\text{Ti}$ und ${}^4\text{V}$) sind deutlich höher (z.B. ${}^3[\text{HTiO}]^+$: $141.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, ${}^4[\text{HVO}]^+$: $127.2 \text{ kJ mol}^{-1}$), sodass sie unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht erzeugt werden sollten. Im ersten Schritt bilden $[\text{HMO}]^+$ und CH_4 den Begegnungskomplex $[\text{HMO}(\text{CH}_4)]^+$ (4), wobei die Exothermie dieses Prozesses für beide Metalle nahezu identisch ist (Ti: $-90.9 \text{ kJ mol}^{-1}$; V: $-93.7 \text{ kJ mol}^{-1}$). Anschließend wird ein Wasserstoffatom in einem konzertierten Prozess von Methan auf den Hydridoliganden übertragen, d.h., es kommt bei der Bildung des Intermediates $[(\text{CH}_3)\text{MO}(\text{H}_2)]^+$ (5) via $\text{TS}_{4/5}$ zeitgleich zum Bruch der M-H- und C-H-Bindungen sowie zur Bildung der H-H- und M-C-Bindungen; dieser Prozess entspricht einer σ -Bindungsmetathese. Durch Abspaltung des schwach gebundenen H_2 werden schließlich die entsprechenden $[(\text{CH}_3)\text{MO}]^+$ -Komplexe generiert; die Thermochemie des Gesamtprozesses ist für Titan um 7.8 kJ mol^{-1} gegenüber der für Vanadium begünstigt und ist somit in Einklang mit den experimentellen Befunden.

Die M-O-Bindungslängen bleiben im Zuge der Bildung von $[(\text{CH}_3)\text{MO}(\text{H}_2)]^+$ (5) aus $[\text{HMO}]^+$ unverändert, und $d_{\text{M}-\text{O}}$ entspricht 1.57 und 1.54 Å für Ti bzw. V; lediglich bei der Bildung des Produkt-Ions $[(\text{CH}_3)\text{MO}]^+$ wird eine geringfügige Verlängerung der M-O-Bindung um 0.1 Å beobachtet. $\text{TS}_{4/5}$ liegt energetisch unterhalb des Austrittskanals; somit findet auch der beobachtete H/D-Austausch [Gl. (8)] eine naheliegende Erklärung. Andere denkbare Prozesse, z.B. ein Wasserstofftransfer auf das Sauerstoffzentrum, können ausgeschlossen werden, da dieser Prozess gemäß den Rechnungen um $380.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($190.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) und $256.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($372.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) für Ti bzw. V in deren High-Spin-Zuständen (Low-Spin-Zuständen) endotherm ist. Obwohl das Sauerstoffatom in $[\text{HMO}]^+$ nicht direkt an Bindungsbruch und -bildung beteiligt ist – ihm also die Rolle eines Zuschauerliganden zukommt –, ist seine Gegenwart für die Aktivierung von Methan unter thermischen Bedingungen unabdingbar, da dieser Prozess gemäß den literaturbekannten Bindungsdissoziationsenergien (BDEs)^[25b,28] für die $[\text{MH}]^+/\text{CH}_4$ -Paare

[Gl. (9)] endotherm ist. Der Sauerstoffligand bewirkt entsprechend den Rechnungen eine Schwächung der M-H- und M-CH₃-Bindungen in [HMO]⁺ und [(CH₃)MO]⁺ gegenüber denen in [MH]⁺ und [M(CH₃)⁺]. Dieser Effekt ist jedoch in [HMO]⁺ stärker ausgeprägt als in [(CH₃)MO]⁺; BDE(OM⁺-H) ist hier um 63.5 und 54.5 kJ mol⁻¹ niedriger als BDE(M⁺-H) für M = Ti bzw. V, während BDE(OM⁺-CH₃) lediglich um 45.6 kJ mol⁻¹ (Ti) und 5.6 kJ mol⁻¹ (V) gegenüber BDE(M⁺-CH₃) abgesenkt wird. Dies äußert sich auch in den an der M-H-Bindung beteiligten Orbitalen: Gemäß der Analyse der natürlichen Bindungsorbitale (NBOs)^[29] ist die Elektronendichte des 4s-Orbitals für [HMO]⁺ (Ti: 22.4 %, V: 22.8 %) gegenüber der für [MH]⁺ (Ti: 38.8 %, V: 29.4 %) verringert; dies bewirkt eine bessere Verfügbarkeit des diffusen 4s-Orbitals als Elektronenakzeptor bezüglich der C-H-Bindung von Methan im Übergangszustand **TS_{4/5}**.^[7a]



Das Ausbleiben einer C-H-Bindungsaktivierung für die [M(OH)]^{+/CH₄-Paare schließlich beruht nicht nur auf einer ungünstigen Thermochemie, was schon vorher durch den Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien gezeigt wurde;^[15, 25] darüber hinaus ist die Bildung von [M(CH₃)⁺] und H₂O unter thermischen oder quasi-thermischen Bedingungen durch eine kinetische Barriere (57.8 und 72.6 kJ mol⁻¹ für den High-Spin-Grundzustand von Titan bzw. Vanadium) gehindert.}

In dieser experimentellen und theoretischen Arbeit präsentieren wir das erste Beispiel für die Aktivierung von Methan durch frühe 3d-Übergangsmetallkationen und beleuchten die Bedeutung des offenbar unbeteiligten Sauerstoffliganden für den Reaktionsprozess. Während [MH]⁺- und [M(OH)]⁺-Ionen (M = Ti, V) keine Reaktivität gegenüber Methan zeigen [Gl. (9) und (10)], sind die isomeren [HMO]⁺-Spezies in der Lage, die C-H-Bindung von Methan zu aktivieren [Gl. (11)].



Experimentelles und Methoden

Die Experimente wurden mit einem VG-Bio-Q-Massenspektrometer mit QHO-Konfiguration (Q: Quadrupol, H: Hexapol) durchgeführt, das mit einer Elektrospray-Ionisierungsquelle (ESI) ausgestattet ist und im Detail schon vorher beschrieben wurde.^[30] Millimolare Lösungen von TiCl₄ und VCl₃ in reinem Methanol, von VCl₃ in Wasser oder von TiO(SO₄) in H₂O/H₂O₂ wurden über eine Quarzkapillare mithilfe einer Spritzenpumpe (ca. 4 μL min⁻¹) in die ESI-Quelle eingeleitet. Die maximalen Intensitäten der zu untersuchenden Komplexe lieferten Konusspannungen (U_0) zwischen 70 und 80 V; als Zerstäubungs- und Trocknungsgas wurde Stickstoff verwendet. Die gemessenen Ionenintensitäten wurden mit den zu erwartenden Isotopenmustern überprüft.^[31] Für die Ionen/Molekül-Reaktionen wurde die Stoßenergie im Hexapol (E_{lab}) nominell auf 0 eV gesetzt, was die Untersuchung von quasi-thermischen Reaktionen ermöglicht und bereits in anderen Arbeiten ausführlich dargestellt worden ist.^[20c, 32]

Die Rechnungen wurden mithilfe des Programms Gaussian 09^[33] unter Verwendung von def2-QZVP-Basisätzen^[34] und der Hybrid-

dichtefunktionalmethode B3LYP durchgeführt;^[35] in einer vergleichenden Studie über [M-OH_n]⁺-Ionen ($n = 0-2$) lieferte B3LYP unter den acht untersuchten Funktionalen die besten Ergebnisse bezüglich Genauigkeit und Fehlerverteilung.^[16] Des Weiteren stimmt der Energieunterschied zwischen [Ti(OH)]⁺ und [HTiO]⁺ ($\Delta E = 70.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) gut mit auf MRCL-Niveau berechneten Werten ($\Delta E = 68.2 \text{ kJ mol}^{-1}$) überein.^[36] Zur Klassifizierung von Übergangszuständen und Minima wurden Schwingungsfrequenzen berechnet. Alle Energien sind in kJ mol⁻¹ angegeben und wurden um die (unskalierten) Nullpunktschwingungsenergien korrigiert. Die intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) wurden berechnet, um die Übergangszustände mit den zugehörigen Minima zu verbinden.^[37]

Eingegangen am 1. Februar 2013
Online veröffentlicht am 25. April 2013

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Gasphasenreaktionen · Ligandeneffekte · Metallkomplexe · Oxidationsstufen

- [1] a) B. L. Conley, W. J. Tenn, K. J. H. Young, S. Ganesh, S. Meier, V. Ziatdinov, O. Mironov, J. Oxgaard, J. Gonzales, W. A. Goddard, R. A. Periana, *Methane Functionalization*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) W. B. Tolman, *Activation of Small Molecules: Organometallic and Bioinorganic Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [2] a) J. R. Webb, T. Bolano, T. B. Gunnoe, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 37–49; b) G. A. Olah, A. Goepert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; c) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 112–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 104–107.
- [3] a) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932; b) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *110*, 2298–2311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2180–2192; c) C. G. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 633–639; d) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514; e) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4083–4091; f) K. Godula, D. Sames, *Science* **2006**, *312*, 67–72; g) R. G. Bergman, *Nature* **2007**, *446*, 391–393; h) H. M. L. Davies, J. R. Manning, *Nature* **2008**, *451*, 417–424; i) Y. Boutadla, D. L. Davies, S. A. Macgregor, A. I. Poblador-Bahamonde, *Dalton Trans.* **2009**, 5820–5831; j) G. B. Shul'pin, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4217–4228, k) die gesamte Ausgabe von *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 575, widmet sich thematisch der selektiven C-H-Bindungsaktivierung; l) T. Newhouse, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3422–3435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3362–3374.
- [4] a) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121–1177; b) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388–2406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354; c) D. K. Böhme, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 177–198; d) G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18108–18113; e) J. Roithová, D. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 666–677; f) M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2009**, 10155–10165; g) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170–1211; h) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276–10297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096–10115; i) R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 40–49; j) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638–5650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544–5555.
- [5] a) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 315–321; b) J. C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 213–219; c) P. B. Armentrout, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 430–436; d) H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2319–2332.
- [6] T. J. Carlin, L. Sallans, C. J. Cassady, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6320–6321.

- [7] a) Q. Zhang, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9755–9761; b) M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5711–5715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5614–5617.
- [8] M. Schlangen, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 2203–2210.
- [9] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1468–1469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1433–1434; b) M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schroeder, H. Schwarz, *Organometallics* **1994**, *13*, 4072–4081; c) Y.-M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7815–7826; d) M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2033–2040; e) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126–2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973–1995; f) D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Böhme, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175–191; g) N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5068–5072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4966–4969.
- [10] A. Fiedler, I. Kretzschmar, D. Schroder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9941–9952.
- [11] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 987–989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 991–993.
- [12] a) M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1667–1671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1641–1644; b) O. Lakuntza, J. M. Matxain, F. Ruiperez, M. Besora, F. Maseras, J. M. Ugalde, M. Schlangen, H. Schwarz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9306–9310; c) Rechnungen auf hohem Niveau zeigen, dass $[\text{NiH}(\text{OH})]^+$ eher als $(\text{H})\text{Ni}^{\text{II}}-(\text{OH})^-$ denn als $(\text{H})\text{Ni}^{\text{III}}-(\text{OH})^-$ -Spezies zu charakterisieren ist: Y. Dede, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12634–12642.
- [13] Die atomare Mulliken-Spindichteverteilung für $[\text{M}(\text{OH})]^+$ und $[\text{HMO}]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$) ist konsistent mit einer Zuordnung zu den formalen Oxidationsstufen II bzw. IV.
- [14] a) E. R. Fisher, J. L. Elkind, D. E. Clemmer, R. Georgiadis, S. K. Loh, N. Aristov, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2676–2691; b) D. E. Clemmer, J. L. Elkind, N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3387–3393.
- [15] D. E. Clemmer, N. Aristov, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 544–552.
- [16] X. H. Zhang, H. Schwarz, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 389–399.
- [17] a) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Aufl., B. G. Teubner, Wiesbaden, **2005**; b) *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis* (Hrsg.: J. F. Hartwig), University Science Book, Sausalito, **2010**.
- [18] a) R. Houriet, L. F. Halle, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1983**, *2*, 1818–1829; b) G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4561–4563; c) G. Czekay, T. Drewello, K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *Organometallics* **1989**, *8*, 2439–2446; d) A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, B. L. Tjelta, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5047–5055; e) D. Schröder, H. Schwarz, S. Polarz, M. Driess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1049–1053; f) P. Gruene, C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4546–4552; g) M. Schlangen, H. Schwarz, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 799–802.
- [19] C. J. Cassady, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1566–1573.
- [20] a) S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353–406; b) A. J. Bell, A. Citra, J. M. Dyke, F. Ferrante, L. Gagliardi, P. Watts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1213–1218; c) D. Schröder, M. Engeser, H. Schwarz, E. C. E. Rosenthal, J. Döbler, J. Sauer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6235–6245.
- [21] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145.
- [22] a) M. Blume, R. E. Watson, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1962**, *270*, 127–143; b) G. M. Cole, B. B. Garrett, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1898–1902; c) M. Vijayakumar, M. S. Gopinathan, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1996**, *361*, 15–19.
- [23] a) Z. L. Cheng, K. W. M. Siu, R. Guevremont, S. S. Berman, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1992**, *3*, 281–288; b) D. Vukomanovic, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *202*, 251–259; c) M. K. Beyer, *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 517–541.
- [24] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [25] a) P. B. Armentrout, R. Georgiadis, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1573–1581; b) *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), Kluwer, Dordrecht, **1996**.
- [26] Die absoluten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen können mit der vorhandenen Multipolkonfiguration nicht direkt gemessen werden. Daher wurden sie unter Verwendung des Referenzsystems $[\text{Pt}]^+/\text{CH}_4$ ermittelt: D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1936–1940, zit. Lit.
- [27] Die Kollisionsrate (G. Gioumousis, D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 294–299) wurde mit der Methode von Langevin bestimmt: M. P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **1905**, *8*, 245–288.
- [28] a) J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 259–284; b) J. L. Elkind, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5626–5636.
- [29] F. Weinhold, C. R. Landis, *Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals*, Wiley, Hoboken, **2012**.
- [30] C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 619–627.
- [31] Scientific Instrument Services: Isotope Distribution Calculator and Mass Spec Plotter. <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.html>.
- [32] a) D. Schröder, H. Schwarz, S. Schenk, E. Anders, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5241–5244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5087–5090; b) C. Trage, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2454–2464.
- [33] Gaussian 09 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazeyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Ciosowski, D. J. Fox, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2009**.
- [34] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [35] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [36] E. Miliordos, J. F. Harrison, K. L. C. Hunt, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144111.
- [37] a) K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161–4163; b) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363–368; c) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523–5527; d) D. G. Truhlar, M. S. Gordon, *Science* **1990**, *249*, 491–498.