



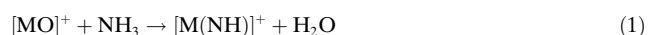
Einfache und doppelte N-H-Aktivierung in NH₃ durch [Al₂O₃]⁺: Erzeugung des Aminylradikals und von Nitren bei Raumtemperatur**

Robert Kretschmer, Zhe-Chen Wang, Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

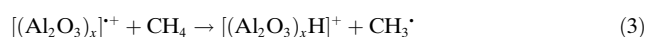
Der Firma Bayer zum 150. Jubiläum gewidmet

Die Schlüsselposition von stickstoffhaltigen Verbindungen in der Chemie spiegelt sich im Bestreben wider, das bestehende Repertoire der C-N-Kupplungsreaktionen auszubauen und zu erweitern.^[1] Leider setzen „klassische Methoden“ zur Erzeugung stickstoffhaltiger Verbindungen oftmals die Funktionalisierung der Substrate voraus, was den Syntheseaufwand stark erhöht.^[2] Die direkte katalytische Aminierung von C-H-Bindungen ist daher eine interessante und herausfordernde Alternative,^[3] und Ammoniak ist wegen der geringen Kosten und guten Verfügbarkeit eine ideale Ausgangsverbindung.^[3d] Obwohl die N-H-Aktivierung ein Schlüsselschritt bei der Derivatisierung von Aminen und Ammoniak ist, sind Studien, die Einblicke in die mechanistischen Aspekte dieser Aktivierung in Lösung liefern könnten, vergleichsweise rar.^[3c,4] Im Gegensatz dazu konnten in Gasphasenexperimenten, die sich besonders gut für die Untersuchung von Reaktionen auf strikt molekularer Ebene eignen,^[5] mehrere mechanistische Aspekte von C-H-^[6] und N-H-Aktivierungsprozessen behandelt werden.^[7] Kationische Metalloxide und Oxocluster wurden dabei als vielseitige Reagentien zur C-H-Aktivierung identifiziert.^[6a,b,8] Trotz dieser vielversprechenden Ergebnisse sind Studien zur Ammoniakaktivierung durch Metalloxide oder Metalloxydcluster vergleichsweise selten.^[7b,d,9] Es hat sich gezeigt, dass die kationischen 3d-Übergangsmetalloxide [MO]⁺ (Sc–Ni, Zn) mit Ammoniak hauptsächlich unter Wasserabspaltung oder Wasserstoffabstraktion (HAT) reagieren [Gl. (1) bzw.

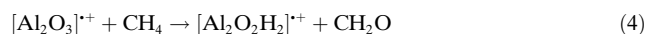
(2)];^[7d,9a,b,e] der letztere Prozess wird auch für die Erdalkalimetalloxide [CaO]⁺, [BaO]⁺ und [SrO]⁺ beobachtet.^[7b]



Die Reaktivität von Übergangsmetalloxydclustern gegenüber NH₃ wurde mehrfach untersucht: Während [OsO₃]⁺,^[9c] [MoO_m]⁺ (*m* = 1–3)^[9d] und [Mn₂O₂]⁺^[9f] keine Reaktion eingehen, reagieren Cluster des Typs [Co_nO_m]⁺ und [Fe_nO_m]⁺ (*n* = 3–6, *m* = 0–3) mit Ammoniak je nach Größe unterschiedlich, und zwar 1) unter Bildung des Addukts [M_nO_m(NH₃)]⁺, 2) unter Abspaltung von atomarem Metall und Bildung von [M_{n-1}O_m(NH₃)]⁺ sowie 3) in Form einer Dehydrierung, d. h. unter Erzeugung von [M_nO_m(NH)]⁺/H₂.^[9g] Ferner konnte in Studien zur katalytischen Reduktion von Stickoxiden durch Ammoniak in Multikollisionsexperimenten mit neutralen Vanadiumoxydclustern und Mischungen aus NO und NH₃ gezeigt werden, dass sowohl N₂ als auch H₂O entstehen.^[10] Die Reaktionen von NH₃ mit [OsO_m]⁺ (*m* = 1, 2)^[9c] und [Mo₃O₉]⁺^[9d] wiederum verlaufen unter Dehydratisierung, während [OsO₄]⁺ unter Wasserstoffabstraktion reagiert.^[9c] Kationische Aluminiumoxydcluster sind besonderes interessant,^[11] weil γ-Al₂O₃ als Katalysator oder als Trägermaterial in einer Reihe von industriellen Anwendungen eingesetzt wird.^[12] Für einige [(Al₂O₃)_x]⁺-Spezies (*x* = 1, 3–5) wurde in der thermischen Reaktion mit Methan eine Wasserstoffabstraktion beobachtet [G. (3)],^[11b,13] und



[Al₂O₃]⁺ liefert darüber hinaus unter Abspaltung von Formaldehyd [Al₂O₂H₂]⁺ [Gl. (4)].^[11b] [Al₂O₃]⁺ verfügt über



zwei besondere Eigenschaften, die im Hinblick auf die Aktivierung von NH₃ von Interesse sind: 1) eine hohe Spindichte am terminalen Sauerstoffatom, was für einen HAT-Prozess von Vorteil ist,^[6c,11b] und 2) die Fähigkeit beider Lewis-saurer Aluminiumzentren, mit dem ungepaarten Elektronenpaar von NH₃ in Wechselwirkung zu treten. Wird Al₂O₃ als Trägermaterial verwendet,^[14] so werden hohe katalytische Aktivitäten bei der Zersetzung von Ammoniak beobachtet, was im Zusammenhang mit der Erzeugung von Wasserstoff für Brennstoffzellen von Bedeutung sein könnte.^[15] Diese Beobachtungen werfen Fragen nach dem katalytischen Zentrum und den mechanistischen Aspekten der N-H-Aktivierung

[*] Dr. R. Kretschmer, 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: Helmut.Schwarz@tu-berlin.de

Dr. R. Kretschmer
University of California, San Diego, Department of Chemistry and Biochemistry (USA)

Dr. Z.-C. Wang
Colorado State University, Department of Chemistry (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und durch den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (EXC 314/1), finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und verwaltet durch die Technische Universität Berlin, unterstützt. R.K. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbands der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium und der Alexander von Humboldt-Stiftung (AvH) für ein Feodor-Lynen-Forschungsstipendium; Z.-C.W. dankt der AvH für ein Postdoktorandenstipendium. Wir danken Dr. Thomas Weiske für hilfreiche Diskussionen und dem Institut für Mathematik der TU Berlin für bereitgestellte Rechenressourcen.

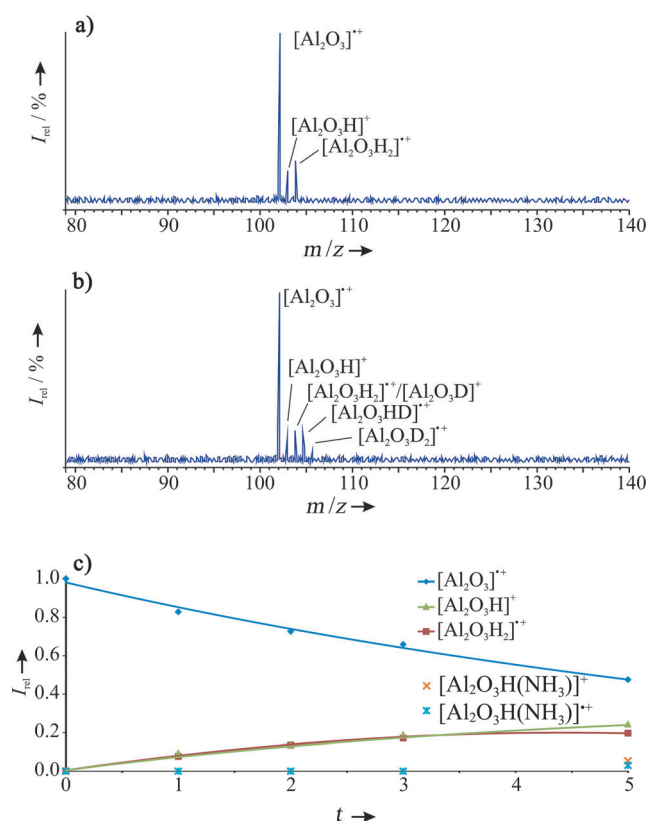


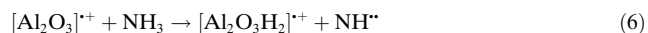
Abbildung 1. Ion/Molekül-Reaktion von massenselektierten $[Al_2O_3]^{+/-}$ -Clustern mit a) NH_3 ($p = 3.5 \times 10^{-9}$ mbar) und b) ND_3 ($p = 4.3 \times 10^{-9}$ mbar) bei einer Reaktionszeit von 3 s. c) Die relativen Intensitäten von $[Al_2O_3]^{+}$ und den Produkt-Ionen in der Reaktion mit NH_3 als Funktion der Zeit.

durch Aluminiumoxid auf. Deshalb haben wir die Reaktivität von $[Al_2O_3]^{+}$ gegenüber NH_3 in einer kombinierten experimentellen/theoretischen Studie untersucht.

In Abbildung 1a,b ist das Ergebnis der Reaktion von massenselektiertem $[Al_2O_3]^{+}$ mit NH_3 bzw. ND_3 unter thermischen Bedingungen zu sehen. Wie bereits für das $[Al_2O_3]^{+}/CH_4$ -Paar beschrieben^[11b] wird auch hier Wasserstoffabstraktion unter Bildung von $[Al_2O_3H]^+$ und Abspaltung eines Radikals beobachtet [Gl. (5)]. Außerdem tritt ein weiterer



Reaktionskanal auf: die doppelte Wasserstoffabstraktion, die zu $[Al_2O_3H_2]^{+}$ und Niten führt [Gl. (6)]. Da NH^{\bullet} bereits bei



Raumtemperatur mit Kohlenwasserstoffen, z.B. Ethylen, unter C-N-Bindungsknüpfung reagiert,^[16] ist seine Bildung von besonderem Interesse. Die Zeitabhängigkeit der Entstehung von $[Al_2O_3H_2]^{+}$ (Abbildung 1c) bestätigt eine Primärreaktion, und Doppelresonanzexperimente^[17] untermauern dies, da die Entstehung von $[Al_2O_3H_2]^{+}$ nicht beeinträchtigt ist, wenn $[Al_2O_3H]^+$ kontinuierlich aus der Reaktionszelle entfernt wird. Das Produktverhältnis beider Prozesse beträgt in etwa 1:1, und die Zuordnung wurde durch Mar-

kierungsexperimente unter Verwendung von ND_3 bestätigt; bedingt durch den leichten H/D-Austausch mit Hintergrundwasser wurden auch H-haltige Produkt-Ionen beobachtet (Abbildung 1b). Die Geschwindigkeitskonstante k ($[Al_2O_3]^{+} + NH_3$) beträgt $3.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pro Molekül und ist mit einem Fehler von $\pm 30\%$ behaftet; die Reaktion verläuft mit einer Effizienz von circa 19% relativ zur gaskinetischen Stoßrate.^[18]

Um weitere Einblicke in die mechanistischen Aspekte der Aktivierung gemäß den Gleichungen (5) und (6) zu gewinnen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Wie bereits früher beschrieben^[11b] entspricht das globale Minimum von $[Al_2O_3]^{+}$ einem viergliedrigen, planaren Al-O-Al-O-Ring, bei dem eines der Aluminiumatome (bezeichnet als Al(1)) ein terminales Sauerstoffatom trägt (Abbildung 2a). Geo-

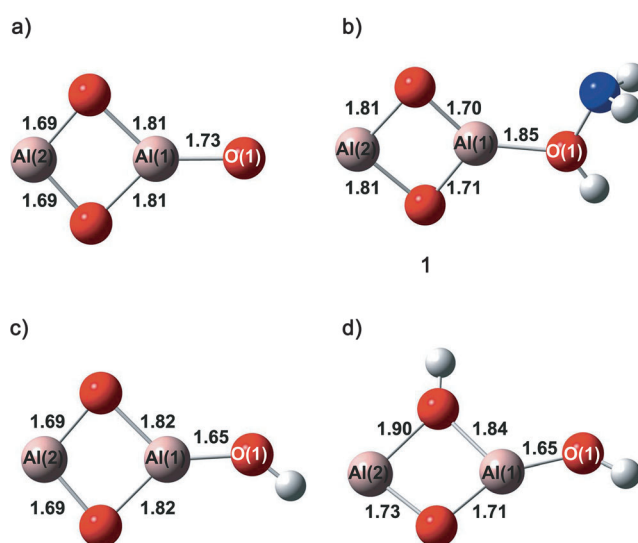


Abbildung 2. Berechnete Al-O-Bindungslängen (in Å) für a) $[Al_2O_3]^{+}$, b) $[Al-(\mu-O)_2-Al(HONH_2)]^{+}$ (1), c) $[Al_2O_3H]^+$ sowie d) $[Al_2O_3H_2]^+$. Aus Gründen der Übersicht sind keine Ladungen angegeben. Al (●), O (●), N (●), H (●).

metrieoptimierungen eines $[Al_2O_3]^{+}/NH_3$ -Begegnungskomplexes, in dem die Koordination von NH_3 am terminalen Sauerstoffatom erfolgt (bezeichnet als O(1)), führen in einem barrierelosen Prozess zu der Insertion von O(1) in eine N-H-Bindung unter Bildung des Hydroxylaminkomplexes $[Al-(\mu-O)_2-Al(HONH_2)]^{+}$ (1; Abbildung 2b). Dieser Prozess ist durch eine Exothermie von $-146.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ relativ zu den getrennten Reaktanten gekennzeichnet, und die Mulliken-Spindichte wird im Zuge der Bildung von 1 aus dem $[Al_2O_3]^{+}/NH_3$ -Paar nahezu vollständig von O(1) (1.00) auf Al(2) (0.84) übertragen; die formale Oxidationsstufe von Al(2) wird also von Al^{III} zu Al^{II} reduziert. Diese Reduktion geht einher mit einer Verlängerung der Al(2)-O-Bindungen um 0.12 Å . Wie im Falle des $[Al_2O_3]^{+}/CH_4$ -Systems^[11b] konnte auf der Potentialhyperfläche (PES) kein Radikalkomplex (hier: $[Al_2O_3H]^{+}(NH_2^{\bullet})$) als Minimum lokalisiert werden.

Die Bildung von $[Al_2O_3H]^{+}/NH_2^{\bullet}$ ist ausgehend von Intermediat 1 durch einen Bruch der O(1)-N-Bindung möglich, und die Exothermie von Reaktion (5) beträgt $-93.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Im Gegensatz dazu ist ein vollständiger Sauerstofftransfer auf NH_3 unter Bildung von $[\text{Al}_2\text{O}_2]^+/\text{NH}_2\text{OH}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_2/[\text{NH}_2\text{OH}]^+$ mit 89.4 kJ mol^{-1} bzw. $163.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ endotherm. Der Komplex $[\text{Al}-(\mu\text{-O})_2\text{-Al-OH}]^+$ mit einer terminalen Hydroxygruppe (Abbildung 2c) ist das einzige ionische Produkt, das unter den experimentellen Bedingungen energetisch zugänglich ist; die Bildung anderer denkbarer Isomere wie $[\text{Al}-(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{-Al-O}]^+$ und $[\text{H-Al}-(\mu\text{-O})_2\text{-Al-O}]^+$ ist mit $145.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $360.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ endotherm. Die Abspaltung von NH_2^- unter Bildung von $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]^+$ entspricht einer Oxidation des Al-O-Al-O-Rings, oder genauer von Al(2). Wie schon für das Edukt-Ion $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$ beschrieben haben beide Aluminiumatome in $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]^+$ die formale Oxidationsstufe +3; folglich ähneln die Al-O-Bindungslängen innerhalb des Rings den für $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$ berechneten.

Die Wasserstoffabstraktion ist auch ausgehend von den Lewis-Säure-Base-Komplexen **2** und **5** (Abbildung 3) möglich; diese dienen darüber hinaus als Ausgangspunkt für den zweiten Reaktionskanal, die doppelte Wasserstoffabstraktion. Komplex **5** ist gegenüber Komplex **2** energetisch um $129.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ bevorzugt, und der mit der intramolekularen Isomerisierung $2 \rightleftharpoons 5$ assoziierte Übergangszustand ($\text{TS}_{2/5}$; nicht gezeigt) befindet sich energetisch 29.0 kJ mol^{-1} unter dem isolierten $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+/\text{NH}_3$ -Reaktantenpaar.

Die Bildung des Intermediats **2** durch Koordination von NH_3 an das sterisch weniger zugängliche Aluminiumatom Al(1) ist ziemlich exotherm ($-223.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, Abbildung 3 oben). Ausgehend von **2** existieren zwei Reaktionswege: Das erste Wasserstoffatom kann entweder auf das terminale Sauerstoffatom O(1) (PES in Abbildung 3 oben in Blau) oder auf eines der beiden verbrückenden Sauerstoffatome (PES in Rot) übertragen werden. Die mit dem Wasserstofftransfer auf O(1) assoziierte Barriere ($\text{TS}_{2/3}$) ist 55.0 kJ mol^{-1} niedriger als die Barriere $\text{TS}_{2/3a}$, die zur μ -Hydroxospezies **3a** führt. Dieser Trend setzt sich für die zwei isomeren Spezies von $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{NH}_2)]^+$ fort, wobei **3** 99.8 kJ mol^{-1} energieärmer als **3a** ist.

Auch die mit dem zweiten Wasserstofftransfer verbundenen und zu $[\text{Al}-(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{-Al}(\text{OH})(\text{NH})]^+$ (**4**) führenden Übergangszustände unterscheiden sich; $\text{TS}_{3/4}$ weist eine um 21.3 kJ mol^{-1} geringere Energie als $\text{TS}_{3a/4}$ auf. **4** ist ein gemeinsames Intermediat beider Pfade und führt unter Abspaltung des nur schwach gebundenen Nitrins im Triplettgrundzustand zu $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2]^+$; die Bildung von Singulett NH ist, in Einklang mit Literaturdaten, deutlich weniger günstig.

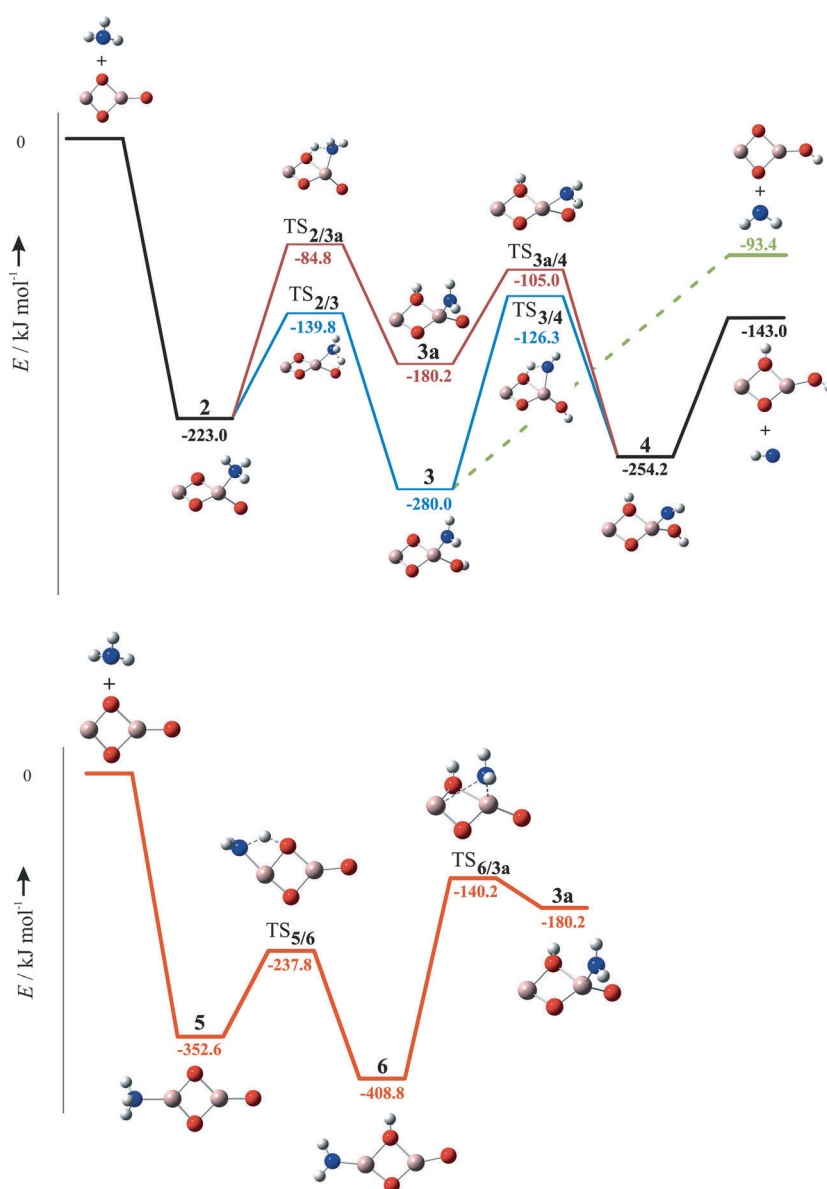


Abbildung 3. Potentialhyperflächen für die Reaktionen des $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+/\text{NH}_3$ -Paares über **2** (oben) und **5** (unten). Die Energien sind in kJ mol^{-1} angegeben. Aus Gründen der Übersicht sind keine Ladungen angegeben. Al (orange), O (rot), N (blau), H (grün).

Das energieärmste Isomer von $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2]^+$ ist in Abbildung 2d dargestellt und entspricht $[\text{Al}-(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{-Al-OH}]^+$; die Bildung anderer Isomere von $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2]^+$ ist endotherm ($[\text{H-Al}-(\mu\text{-O})_2\text{-Al-OH}]^+$ (7.4 kJ mol^{-1}), $[\text{H-Al}-(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{-Al-O}]^+$ (53.8 kJ mol^{-1}), $[\text{Al}-(\mu\text{-OH})_2\text{-Al-O}]^+$ ($111.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)) und kann somit unter thermischen Bedingungen ausgeschlossen werden. Wie bei **1** ist auch bei $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2]^+$ die Spindichte hauptsächlich auf Al(2) (0.89) lokalisiert, und die Reduktion von Al(2) von der formalen Oxidationsstufe Al^{III} zu Al^{II} geht, wie schon für den ersten Reaktionsschritt $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \mathbf{1}$ beobachtet, mit einer Verlängerung der Al(2)-O-Bindungen einher (Abbildung 2d).

Wie bereits erwähnt kann NH_3 alternativ auch an das freie Orbital von Al(2) koordinieren und so den Lewis-Säure-

Base-Komplex **5** bilden; die Exothermie dieses Prozesses beträgt $-352.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 3 unten). Im nächsten Schritt wird ein Wasserstoffatom auf eines der verbrückenden Sauerstoffatome übertragen ($\text{TS}_{5/6}$) und die μ -Hydroxospezies **6** gebildet, welche durch einen intramolekularen NH_2 -Transfer von Al(2) zu Al(1) via $\text{TS}_{6/3a}$ zum Komplex **3a** isomerisieren kann. Die Erzeugung von **3a** via $\text{TS}_{5/6}$ und $\text{TS}_{6/3a}$ ist energetisch günstiger als die Sequenz $2 \rightarrow \text{TS}_{2/3a} \rightarrow 3a$, da die entsprechenden Übergangsstrukturen mit einer um mindestens 55.4 kJ mol^{-1} geringeren Energie assoziiert sind.

$[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]^+$ kann nicht nur direkt über $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HONH}_2)]^+$ (**1**), sondern auch durch Abspaltung von NH_2 aus dem Intermediat **3** erzeugt werden (Abbildung 3 oben). In diesem Fall konkurriert die Reaktion jedoch mit der energetisch weniger anspruchsvollen Übergangsstruktur $\text{TS}_{3/4}$; ein alternativer Pfad für eine zweite N-H-Aktivierung ausgehend von **1** konnte auf den Potentialhyperflächen nicht lokalisiert werden. Vergleicht man die Thermochemie beider Prozesses, d. h. der Bildung von $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]^+$ und $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2]^+$, so ist Reaktion (6) gegenüber Reaktion (5) um 49.6 kJ mol^{-1} bevorzugt. Die Bildung von $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2]^+$ ist jedoch kinetisch anspruchsvoller, und das experimentell beobachtete Produktverhältnis von 1:1 ergibt sich daher aus dem Zusammenspiel von thermodynamischen und kinetischen Faktoren.

In dieser kombinierten experimentellen/theoretischen Studie beschrieben wir die erste einfache und doppelte N-H-Aktivierung von Ammoniak durch einen Hauptgruppenelementsauerstoffcluster, einhergehend mit der Bildung von Nitren aus NH_3 in einer Primärreaktion bei Raumtemperatur.^[19]

Experimentelles und Methoden

Die Ion/Molekül-Reaktionen wurden an einem FT-ICR-Massenspektrometer Spectrospin CMS 47X, ausgestattet mit einer externen Ionenquelle, durchgeführt.^[20] Die Clusterkationen $[\text{Al}_2\text{O}_7]^+$ wurden durch Laserverdampfung (Nd:YAG-Laser, 1064 nm) eines Aluminium-Targets unter Verwendung eines He/O_2 -Trägergases (ca. 1 % O_2) erzeugt.^[11a] Die entstandenen Ionen wurden durch elektrostatische Potentiale in die FT-ICR-Zelle eines 7.05-T-Magneten geleitet. Durch stoßinduzierten Zerfall von $[\text{Al}_2\text{O}_7]^+$ unter Verwendung von Xenon ($p(\text{Xe}) = 7 \times 10^{-9} \text{ mbar}$) und mit einer Kollisionszeit von 500 ms konnte $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$ erhalten werden.^[11a] Nach der Thermalisierung mit Argon (ca. $2 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) wurden die $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$ -Ionen massenselektiert^[21] und das Reaktantengas (NH_3 oder ND_3) bei konstantem Druck in die Zelle geleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten 2. Ordnung wurden unter Annahme einer Kinetik pseudoerster Ordnung bestimmt, wobei der Druck unter Berücksichtigung der veränderten Empfindlichkeit nach Kalibrierung der Druckmessröhre bestimmt wurde.^[22] Für die thermalisierten Clusterionen wurde eine Temperatur von 298 K angenommen.^[22] Zur Identifizierung und zum Ausschluss möglicher reaktiver Intermediate wurde die Doppelresonanzmethode genutzt.^[17]

Die Rechnungen wurden mit Gaussian09^[23] unter Verwendung von TZVP-Basisätzen^[24] und dem nichteingeschränkten Hybrid-dichtefunktional B3LYP^[25] durchgeführt. Dieses Protokoll hat sich bereits in Arbeiten über $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x]^+$ ($x = 1, 3-5$),^[11b,13] $[\text{Al}_2\text{O}_4]^+$ ^[26] und $[\text{Al}_2\text{O}_7]^+$ ^[11a] sowie deren Reaktionen mit kleinen Alkanen bewährt. Zur Klassifizierung stationärer Punkte als Minima oder als Übergangszustände wurden die Schwingungsfrequenzen analysiert. Die Energien (angegeben in kJ mol^{-1}) wurden um die (unkalibrierten) Nullpunktschwingungsenergien korrigiert. Intrinsische Reaktions-

koordinaten (IRC) wurden berechnet, um die Übergangszustände mit den zugehörigen Minima zu verbinden.^[27]

Eingegangen am 26. März 2013

Online veröffentlicht am 15. Mai 2013

Stichwörter: Ammoniak · N-H-Aktivierung · Nitren · Oxidcluster · Wasserstoffabstraktion

- [1] a) *Comprehensive Natural Products Chemistry*, 4. Band (Hrsg.: D. H. R. Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn), Elsevier, Oxford, **1999**; b) R. Hili, A. K. Yudin, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, *2*, 284–287; c) J. P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710; d) G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3054–3131; e) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [2] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6. Aufl., Wiley, Hoboken, **2007**.
- [3] a) P. Müller, C. Fruit, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2905–2919; b) A. R. Dick, M. S. Sanford, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2439–2463; c) J. I. van der Vlugt, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2302–2322; d) J. L. Klinkenberg, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 88–98; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 86–95.
- [4] T. Braun, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5138–5140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5012–5014.
- [5] a) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121–1177; b) A. A. Viggiano, S. T. Arnold, R. A. Morris, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *17*, 147–184; c) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388–2406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354; d) D. K. Böhme, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 177–198.
- [6] a) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170–1211; b) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276–10297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096–10115; c) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638–5650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544–5555.
- [7] a) M. Ončák, Y. L. Cao, R. F. Höckendorf, M. K. Beyer, R. Zahradník, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8465–8474; b) G. K. Koyanagi, V. Kapishon, D. K. Böhme, X. Zhang, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1516–1521; c) G. K. Koyanagi, P. Cheng, D. K. Böhme, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 241–246; d) R. Kretschmer, X. H. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3886–3892; e) R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 40–49; f) R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1214–1220.
- [8] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126–2150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973–1995.
- [9] a) S. W. Buckner, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4715–4716; b) S. W. Buckner, J. R. Gord, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6606–6612; c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75–85; d) E. F. Fialko, A. V. Kikhtenko, V. B. Goncharov, K. I. Zamaraev, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8607–8613; e) M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1176–1185; f) B. Chiavarino, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2740–2746; g) S. Hirabayashi, M. Ichihashi, T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13040–13044.
- [10] S. Heinbuch, F. Dong, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 1743141–1743141.
- [11] a) Z.-C. Wang, T. Weiske, R. Kretschmer, M. Schlangen, M. Kaupp, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16930–16937; b) Z.-C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, J.-B. Ma, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3763–3767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3703–3707.

- [12] M. Trueba, S. P. Trasatti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3393–3403.
- [13] S. Feyel, J. Döbler, R. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1972–1976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1946–1950.
- [14] H. Muroyama, C. Saburi, T. Matsui, K. Eguchi, *Appl. Catal. A* **2012**, 443, 119–124.
- [15] a) M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, *Int. J. Energy Res.* **2009**, 33, 943–959; b) F. Schüth, R. Palkovits, R. Schlögl, D. S. Su, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6278–6289.
- [16] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [17] M. B. Comisarow, V. Grassi, G. Parisod, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 57, 413–416.
- [18] Die Stoßrate (G. Gioumoussis, D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 294–299) wurde mit der ADO-Methode berechnet: T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 3027–3037.
- [19] Für aktuelle Arbeiten zur mehrfachen C-H-Aktivierung durch Metalloxydcluster siehe: a) G. de Petris, A. Cartoni, A. Troiani, V. Barone, P. Cimino, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6234–6242; b) X.-N. Wu, X.-N. Li, X.-L. Ding, S.-G. He, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2504–2508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2444–2448; c) N. Dietl, X. Zhang, C. van der Linde, M. K. Beyer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 3017–3028; d) Z.-C. Wang, S. Yin, E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 2294–2301, zit. Lit.
- [20] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, 93, 243–257; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 621–627.
- [21] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, 83, 23–44.
- [22] 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.
- [23] Gaussian09 (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. A. Montgomery, 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. Yazyev, 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. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2009**.
- [24] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [25] 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.
- [26] Z. C. Wang, X. N. Wu, Y. X. Zhao, J. B. Ma, X. L. Ding, S. G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 489, 25–29.
- [27] 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.