

# Zur Rolle der Elektronenstruktur des heteronuklearen Oxidclusters $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ in der thermischen Aktivierung von Methan und Ethan: ein ungewöhnlicher Dotierungseffekt\*\*

Jilai Li, Xiao-Nan Wu, Maria Schlangen, Shaodong Zhou, Patricio González-Navarrete, Shiya Tang und Helmut Schwarz\*

**Abstract:** Der heteronukleare Oxidcluster  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ , der ein ungepaartes Elektron an einem verbrückenden Sauerstoffatom ( $\text{O}_b^-$ ) besitzt, wurde mittels Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS) auf seine Reaktivität gegenüber Methan und Ethan untersucht. In diesen Experimenten wird sowohl in der Reaktion mit Methan als auch mit Ethan die Übertragung eines Wasserstoffatoms (hydrogen-atom transfer, HAT) vom Substrat auf den Cluster beobachtet. Die Reaktionsmechanismen konnten durch quantenchemische Rechnungen aufgeklärt werden. Die durch die theoretischen Untersuchungen verdeutlichte Rolle von Spindichte und Ladungsverteilung für HAT-Prozesse vertieft das mechanistische Verständnis von C-H-Bindungsaktivierungen und stellt zudem eine wichtige Orientierung für das rationale Design von Katalysatoren unter besonderer Betonung von Dotierungseffekten dar.

Die Aktivierung einer C-H-Bindung von Methan unter Normalbedingungen ist nach wie vor ein Thema von größter Bedeutung,<sup>[1]</sup> nicht nur des großen ökonomischen Interesses wegen, sondern auch aufgrund der gegebenen wissenschaftlichen Herausforderungen, die mit dieser scheinbar trivialen Umsetzung verbunden sind.<sup>[1c,2]</sup> Durch intelligente und hochmoderne massenspektrometrische Experimente verbunden mit quantenchemischen (QC) Rechnungen ist es gelungen, elementare Schritte der Methanaktivierung auf molekularer Ebene zu bestimmen und damit zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beizutragen, dessen Kenntnis für das

rationale Design von niedermolekularen Katalysatoren eine wichtige Voraussetzung darstellt.<sup>[1a-d]</sup>

Bei der Übertragung eines Wasserstoffatoms (hydrogen-atom transfer, HAT) von Methan auf einen Oxidcluster spielt die Spindichte eine entscheidende Rolle.<sup>[3]</sup> Hierbei sind Metalloxide, die ein ungepaartes Elektron an einem terminalen Sauerstoffatom ( $\text{O}_t^-$ ) aufweisen, besonders reaktiv und ermöglichen tatsächlich die Aktivierung von Methan als dem am wenigsten reaktiven Kohlenwasserstoff.<sup>[4]</sup> Dagegen haben sich Metalloxide, die über ein radikalisches Zentrum an einem verbrückenden Sauerstoffatom verfügen, als viel weniger reaktiv erwiesen: Eine HAT-Reaktion findet mit diesen Oxidclustern nur in Reaktionen mit aktivierten Alkanen statt.<sup>[3a,4h,5]</sup> Abgesehen von der Spindichte beeinflusst auch die lokale Ladungsverteilung in direkter Nachbarschaft des  $\text{O}_t^-$ -Zentrums die kinetischen Eigenschaften einer Wasserstoffübertragung.<sup>[4i,6]</sup> Darüber hinaus hängt die energetische Barriere einer HAT-Reaktion mit der Energie zusammen, die für die Reorganisation der Reaktionspartner zur Aufnahme bzw. Abgabe des Wasserstoffatoms aufgebracht werden muss.<sup>[3b,6c,7]</sup>

Magnesiumoxide haben eine relative hohe Reaktivität gegenüber Methan<sup>[8]</sup> und sind in Gasphasenexperimenten als Modellsysteme für die Methanaktivierung untersucht worden. So ist diatomares  $[\text{MgO}]^+$  in der Lage, Methan unter thermischen Bedingungen in der Gasphase zu aktivieren,<sup>[9]</sup> während die Reaktivität von  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  als der einfachsten homonuklearen Clustereinheit von  $[\text{MgO}]^+$ <sup>[9,10]</sup> viel geringer ist, und  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  nur Propan und höhere Alkane aktiviert.<sup>[8b,9,11]</sup> Interessanterweise hat es sich herausgestellt, dass die Reaktivität von Magnesiumoxid oder von Zeolithen durch Dotierung mit anderen Metallen erhöht werden kann.<sup>[6a,11,12]</sup> Obwohl hierzu umfangreiche mechanistische Studien existieren und einige mechanistische Aspekte aufgeklärt werden konnten,<sup>[8b,9,11,13]</sup> existieren weiterhin viele Ungereimtheiten.<sup>[14]</sup> Hier berichten wir über die Ergebnisse experimenteller und theoretischer Untersuchungen zur Reaktivität des heteronuklearen Clusters  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  gegenüber Methan und Ethan in der Gasphase (zu den Details der experimentellen und theoretischen Methoden siehe Hintergrundinformationen).

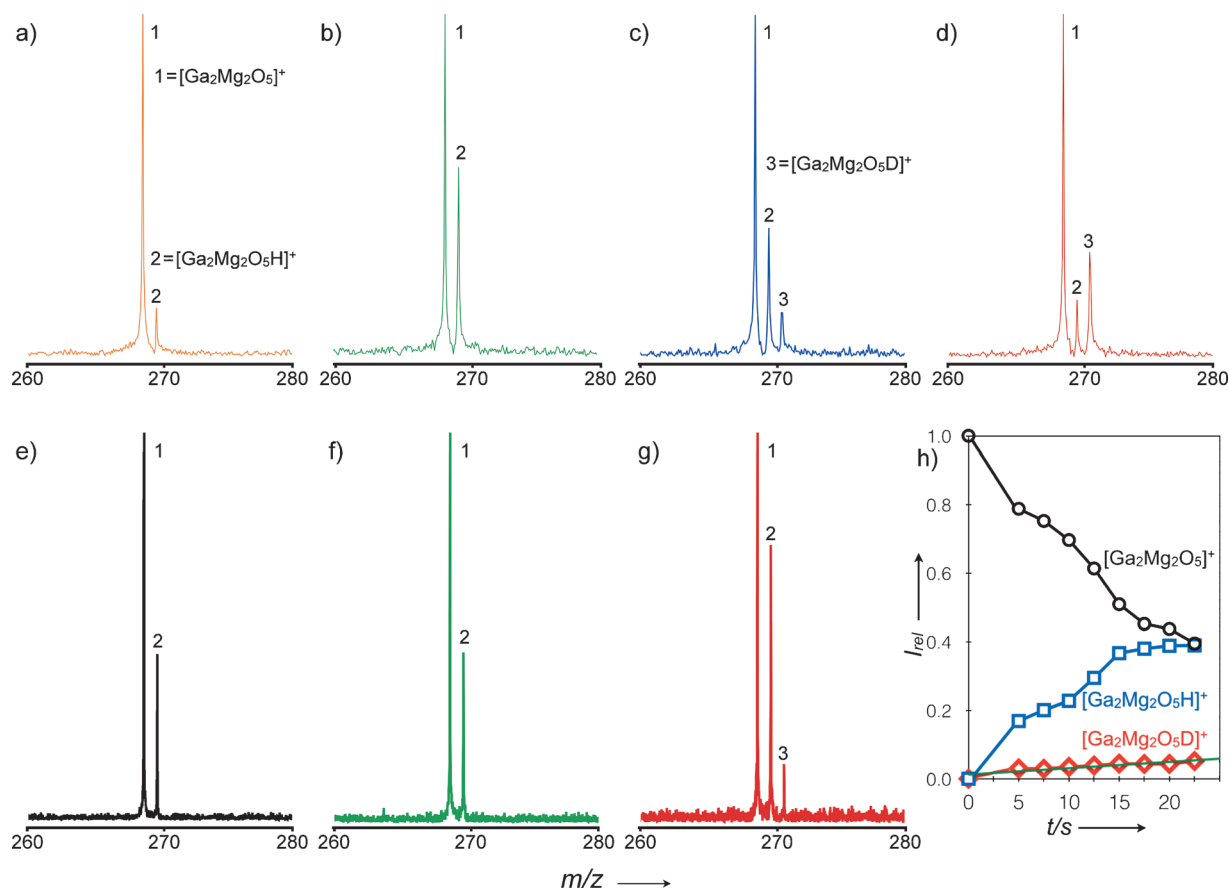
In Abbildung 1 ist das FT-ICR-Massenspektrum der Reaktion von massenselektierten und thermalisierten Ionen  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  mit Isotopomeren von Methan und Ethan gezeigt; die Spektren der Reaktionen mit Hintergrundverunreinigungen und mit Helium als inertem Substrat sind ebenfalls dargestellt und dienen als Referenzspektren. Wie aus

[\*] Dr. J. Li, Dr. X.-N. Wu, Dr. M. Schlangen, Dr. S. Zhou, Dr. P. González-Navarrete, Dr. S. Tang, 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. J. Li  
State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry  
Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University  
Changchun 130023 (V.R. China)

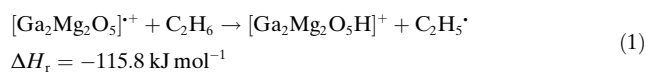
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ („Unicat“, EXC 314/1), finanziert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und verwaltet durch die Technische Universität Berlin und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J.L. dankt „Unicat“ für ein Postdoktorandenstipendium. X.-N.W. und P.G.-N. danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für Forschungsstipendien. Wir danken Dr. N. Rijs, Dr. R. Kretschmer und Dr. T. Weiske für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201412441> zu finden.



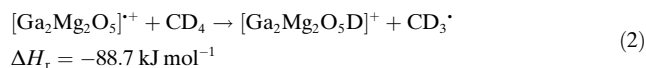
**Abbildung 1.** Massenspektren der Reaktionen von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  mit a) He, b)  $\text{C}_2\text{H}_6$ , c)  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  und d)  $\text{C}_2\text{D}_6$  bei einem Druck von  $3.0 \times 10^{-8}$  mbar und einer Reaktionszeit von 5 s sowie mit e) Hintergrundluft, f)  $\text{CH}_4$  und g)  $\text{CD}_4$  bei einem Druck von  $1.5 \times 10^{-9}$ ,  $1.0 \times 10^{-7}$  bzw.  $2.0 \times 10^{-7}$  mbar und Reaktionszeiten von 10 s, 10 s bzw. 20 s. In (h) sind die relativen Intensitäten des Vorläufer-Ions  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  sowie der Produkt-Ionen  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$  und  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{D}]^+$  in der Reaktion von  $\text{CD}_4$  als Funktion der Zeit dargestellt. Das Signal für  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$  beruht auf HAT-Reaktionen mit dem Substrat und/oder mit Hintergrundverunreinigungen, wie  $\text{H}_2\text{O}$ . Siehe Text für Details.

Abbildung 1a ersichtlich ist, wird das Produkt-Ion der Wasserstoffabstraktion auch schon dann gebildet, wenn ausschließlich Helium in die ICR-Zelle eingeleitet wird, d.h.  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  reagiert mit Wasser oder Kohlenwasserstoffen, die als Hintergrundgas stets in der ICR-Zelle vorhanden sind, im Sinne einer HAT-Reaktion. Die Wasserstoffabstraktion von Ethan (Reaktion (1)) ist jedoch eindeutig durch einen Vergleich der Spektren in den Abbildungen 1a und b zu erkennen: Die Intensität des Produkt-Ions  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$  ist unter Zuleitung von Ethan in die ICR-Zelle viel größer (Abbildung 1b), als wenn nur Helium mit dem gleichen stationären Druck in die Zelle eingeleitet wird (Abbildung 1a). Subtrahiert man den Anteil der Reaktionen mit dem Hintergrund von der Gesamtintensität des Produkt-Ions  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$ , ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante  $k([\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{C}_2\text{H}_6) = 1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , was einer Effizienz ( $\phi$ ) von 18 %, bezogen auf die Stoßrate, entspricht. Gemäß der Reaktion von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  mit  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  beträgt der intramolekulare kinetische Isotopeneffekt (KIE) 1.5 (Abbildung 1c).

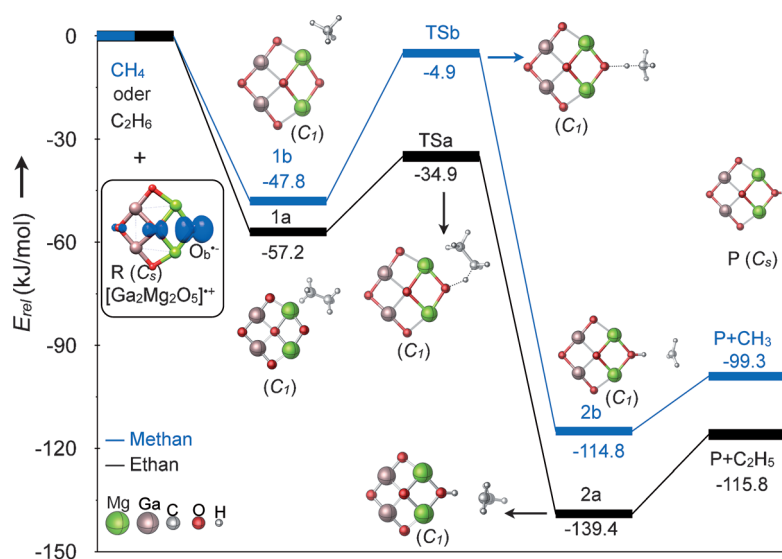


Die Einschätzung der Aktivität von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  gegenüber Methan ist aufgrund der erwähnten Hintergrundreaktionen schwieriger zu ermitteln. So werden HAT-Produkt-Ionen  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$  auch schon dann beobachtet, wenn die Vorläufer-Ionen  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  beispielsweise für 10 s in der ICR-Zelle gehalten werden, ohne dass ein Substrat eingeleitet wird (der Hintergrunddruck beträgt hier  $1.5 \times 10^{-9}$  mbar), wobei die Intensität der Produkt-Ionen starken Schwankungen unterliegt, wenn dieses Experiment unter den gleichen Bedingungen an verschiedenen Tagen durchgeführt wird. Werden nun  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ -Ionen bei einem stationären  $\text{CH}_4$ -Druck von  $1.0 \times 10^{-7}$  mbar in der Zelle isoliert (Abbildung 1f), so ist die Intensität der  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$ -Ionen nahezu unverändert (vgl. Abbildung 1e), sodass dieses Experiment keinen eindeutigen Beweis einer HAT-Reaktivität gegenüber Methan liefert. Die Wasserstoffabstraktion von Methan kann jedoch in einem Markierungsexperiment eindeutig belegt werden (Abbildung 1g): In der Reaktion von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  mit  $\text{CD}_4$  wird unter Eliminierung von  $\text{CD}_3^\cdot$  das Produkt-Ion  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{D}]^+$  gebildet, dessen Zusammensetzung durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt worden ist. Berücksichtigt man lediglich die Intensität von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{D}]^+$  unter Vernachlässigung der Bildung von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$  aufgrund von Hintergrundreaktionen, so

ergibt sich für Reaktion (2) eine Geschwindigkeitskonstante von  $4.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , was einer Effizienz  $\phi = 0.4\%$ , relativ zur Stoßrate, entspricht.



Um weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus der durch  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  vermittelten Wasserstoffabstraktion aus Methan und Ethan zu erhalten, wurden QC-Rechnungen durchgeführt;<sup>[15]</sup> die Potenzialhyperflächen (potential-energy surfaces, PESs) dieser Reaktionen sind in Abbildung 2 dargestellt. Die energetisch stabilste Struktur von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  ist quasi-planar, wobei die Spindichte ungleich über die beiden verbrückenden Sauerstoffatome der  $[\text{Mg}(\mu\text{-O})_2\text{Mg}]$ -Einheit verteilt ist (Abbildung S1 in den Hintergrundinfor-



**Abbildung 2.** PES ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) und ausgewählte Grundzustandsstrukturen der Reaktionen von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  mit Methan und Ethan berechnet auf dem G4MP2-6X-Niveau. Die Grundzustandsstruktur von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  ( $C_s$ -Symmetrie) ist umrahmt gezeichnet. Die blaue Iso-Oberfläche stellt die Verteilung der AIM-Spindichte dar.

mationen und Abbildung 2, **R**). Zu Beginn der Reaktion von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  (**R**) mit  $\text{C}_2\text{H}_6$  wird der Begegnungskomplex **1a** gebildet; dieser Schritt ist mit  $-57 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm. Es schließt sich die Aktivierung einer C-H-Bindung an, wobei das Wasserstoffatom auf die  $\text{O}_b^-$ -Einheit von **R** übertragen wird; die dazugehörige Übergangsstruktur **TSa** ist mit  $-35 \text{ kJ mol}^{-1}$  energetisch günstiger als die getrennten Reaktanten. Das intermediäre Produkt dieser Wasserstoffübertragung ist das Assoziationsprodukt **2a** ( $-139 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), in dem das Ethylradikal über das Wasserstoffatom der neugebildeten Hydroxygruppe schwach an den Cluster gebunden ist. Als letzter Schritt der Reaktion erfolgt die Abspaltung des Ethylradikals unter Erzeugung des Hydroxy-Clusters **P** als Produkt-Ion. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, ist **TSa** am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt; in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen kann die Reaktion unter thermischen Bedingungen ablaufen.

Analog zum Reaktionspaar  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{C}_2\text{H}_6$  findet man den gleichen Reaktionsmechanismus auch für die Reaktion von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  mit  $\text{CH}_4$ . Wie in Abbildung 2 belegt wird, liegt die mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt assoziierte Übergangsstruktur **TSb** allerdings nur  $-5 \text{ kJ mol}^{-1}$  unterhalb des Eintrittskanals. In Einklang mit dem Experiment ist diese Reaktion zwar ebenfalls unter thermischen Bedingungen möglich, allerdings unterscheiden sich die Reaktionen von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  mit Ethan [Reaktion (1)] und Methan [Reaktion (2)] ziemlich stark hinsichtlich der im Experiment ermittelten Effizienzen der Wasserstoffübertragung. Dies folgt unmittelbar aus dem großen energetischen Unterschied von  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  der jeweiligen Übergangsstrukturen **TSa** und **TSb**.

Um den Dotierungseffekt der  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Einheit genauer zu untersuchen, wurden die Reaktionsmechanismen der verwandten Systeme  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+/\text{CH}_4$  und  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+/\text{C}_2\text{H}_6$  im Rahmen dieser Studie mit denselben theoretischen Methoden als Vergleich untersucht.<sup>[8b]</sup> Hierbei stellte sich heraus, dass zwar der Reaktionsmechanismus der HAT-Reaktion des homonuklearen Magnesiumoxid-Clusters (Abbildung S2) dem oben beschriebenen Mechanismus des gemischten Oxidclusters entspricht, dass jedoch die energetischen Profile sehr verschieden sind. So sind die Wasserstoffabstraktionen aus Methan und Ethan durch den homonuklearen Oxidcluster durch Barrieren gehindert, die energetisch  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$  bzw.  $9 \text{ kJ mol}^{-1}$  oberhalb des Eintrittskanals der jeweils getrennten Reaktionspaare  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+/\text{CH}_4$  bzw.  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+/\text{C}_2\text{H}_6$  liegen. Darüber hinaus sind die Reaktionen der  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+/\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ -Systeme ungefähr  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  weniger exotherm im Vergleich zu den Reaktionspaaren  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n = 1, 2$ ).

Auch in den strukturellen Eigenschaften der Reaktionsintermediate zeigen sich bedeutende Unterschiede, wenn man die Systeme  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+/\text{CH}_4$  und  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$  vergleicht. In der Reaktion von  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  mit  $\text{CH}_4$  verlängern sich beispielsweise die beiden  $\text{Mg}-\text{O}_b^-$ -Bindungen des Reaktionszentrums sowie die C-H-Bindung von Methan von  $1.85 \text{ \AA}$  auf  $1.96 \text{ \AA}$  bzw. von  $1.10 \text{ \AA}$  auf  $1.20 \text{ \AA}$ , wenn man die Edukte mit den HAT-Übergangsstrukturen vergleicht. Dagegen sind die beiden  $\text{Mg}-\text{O}_b^-$ -Bindungen des Reaktionszentrums des  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$ -Systems in diesen Strukturen nahezu unverändert ( $1.94 \text{ \AA}$  bzw.  $1.93 \text{ \AA}$ ), und die C-H-Bindung in der Übergangsstruktur **TSb** ist im Vergleich zu freiem Methan um nur  $0.04 \text{ \AA}$  verlängert. Ferner beträgt die O-H-Bindungslänge in der HAT-Übergangsstruktur des  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+/\text{CH}_4$ -Systems  $1.38 \text{ \AA}$ , während sie für das  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$ -System mit  $1.59 \text{ \AA}$  viel länger ist (Tabelle 1). Diese strukturellen Eigenschaften weisen darauf hin, dass es sich bei den Übergangsstrukturen der  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$ - und  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+/\text{CH}_4$ -Systeme um frühe bzw. späte Übergangsstrukturen handelt.<sup>[16]</sup> Außerdem führt der Einbau der  $[\text{Ga}_2\text{O}_3]$ -Einheit in den  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$ -Cluster zu einer Verlängerung der  $\text{Mg}-\text{O}_b^-$ -Bindungen  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  (Tabelle 1) mit entsprechend niedrigeren Kraftkonstanten: Die berech-

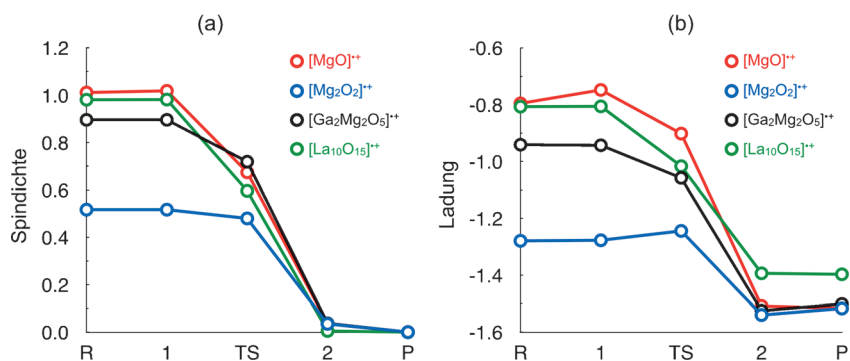
**Tabelle 1:** Geometrische Parameter der Intermediate und Übergangsstrukturen der Reaktionen von  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  und  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  mit Methan, berechnet auf dem BMK/6-31+G(2df,p)-Niveau. Bindungslängen in Å, Bindungswinkel in °.

	$[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$						$[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$					
	$R_{\text{Mg-O}}$	$R_{\text{O-H}}$	$R_{\text{C-H}}$	$R_{\text{Mg-Mg}}$	$R_{\text{O-O}}$	$\angle \text{O-H-C}$	$R_{\text{Mg-O}}$	$R_{\text{O-H}}$	$R_{\text{C-H}}$	$R_{\text{Mg-Mg}}$	$R_{\text{O-O}}$	$\angle \text{O-H-C}$
<b>R</b> + $\text{CH}_4$	1.85	–	1.10	2.75	2.48	–	1.93	–	1.10	3.13	2.4	–
<b>1b</b>	1.86	3.36	1.11	2.76	2.48	109.40	1.94	2.96	1.10	3.17	2.4	109.3
<b>TSb</b>	1.96	1.38	1.20	2.64	2.63	178.10	1.93	1.59	1.14	3.03	2.5	177.3
<b>2b</b>	1.93	0.97	2.18	2.56	2.72	173.89	1.93	0.97	2.18	2.88	2.6	171.7
<b>P</b> + $\text{CH}_3$	1.94	0.96	–	2.58	2.71	–	1.93	0.96	–	2.90	2.6	–

neten Frequenzen der  $\text{Mg-O}_b^-$ -Streichschwingung betragen  $\nu_{\text{sym}}(\text{Mg-O}_b^-) = 340 \text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  und  $\nu_{\text{sym}}(\text{Mg-O}_b^-) = 271 \text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ . Daraus resultiert wiederum eine niedrigere Reorganisationsenergie für das  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$ -System im Vergleich zu  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+/\text{CH}_4$ .<sup>[3a,6c]</sup> Aufgrund der geringeren strukturellen Veränderungen und der kleineren Bindungskonstanten des  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$ -Systems liegt dementsprechend auch die Barriere für die Selbstaustauschreaktion für  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+ / [\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$  niedriger als die für  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+ / [\text{Mg}_2\text{O}_2\text{H}]^+$  (Abbildung S3).

Weitere Erkenntnisse hinsichtlich der Unterschiede der beiden Oxide liefert eine Bader-Populationsanalyse.<sup>[17]</sup> Die AIM-Ladungen (Atoms-in-Molecules) der beiden verbrückenden Sauerstoffatome des homonuklearen Magnesiumoxids  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  betragen  $-1.279e$ , während die  $\text{O}_b^-$ -Einheit des reaktiven Zentrums von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  eine Ladung von nur  $-0.941e$  aufweist (Tabelle S1). Auch die Spindichte ist in beiden Systemen unterschiedlich verteilt: Während sie in  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  delokalisiert ist und für jedes O-Atom 0.517 beträgt, erhöht sie sich auf dem verbrückenden Sauerstoffatom  $\text{O}_b^-$  des aktiven Zentrums im  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ -Cluster zu 0.896 und ist im zentralen Sauerstoffatom von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  zu 0.092 reduziert. Damit beeinflusst das  $[\text{Ga}_2\text{O}_3]$ -Fragment sowohl die Ladungs- als auch die Spindichteverteilung in der reaktiven  $[\text{Mg}(\mu\text{-O}_b)\text{Mg}]$ -Einheit. Wie schon in früheren Arbeiten beschrieben,<sup>[4i,6a]</sup> wirken sich eine erhöhte Spindichte und eine verminderte Ladung am reaktiven Sauerstoffatom  $\text{O}_b^-$  günstig auf die Reaktivität einer Spezies aus, was letztlich sogar die Aktivierung von Methan ermöglichen kann. Diese Effekte spiegeln sich eindrucksvoll in einem Vergleich der Spindichte- und Ladungsverteilung am Sauerstoffatom der aktiven Zentren der vier Oxide  $[\text{MgO}]^+$ ,<sup>[9]</sup>  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$ ,<sup>[8b]</sup>  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  und dem erst kürzlich untersuchten homonuklearen Cluster  $[\text{La}_{10}\text{O}_{15}]^{+18}$  wider, die abgesehen von  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  alle – mit unterschiedlichen Effizienzen – zur Methanaktivierung unter thermischen Bedingungen in der Lage sind. Diatomares  $[\text{MgO}]^+$  besitzt ein ungepaartes Elektron an einem terminalen Sauerstoffatom ( $\text{O}_t^-$ ) und aktiviert Methan mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $3.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; diese beträgt  $4.0 \times 10^{-13}$  bzw.  $1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für die Oxide  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  und  $[\text{La}_{10}\text{O}_{15}]^{+18}$ ; letztere besitzen

beide relativ hohe Spindichten an einem verbrückenden Sauerstoffatom. Wie in Abbildung 3a gezeigt, besitzt das terminale Sauerstoffatom von  $[\text{MgO}]^+$  die höchste Spindichte von fast 1, während die niedrigsten Werte für die verbrückenden Sauerstoffatome in  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  bei ungefähr 0.5 liegen. Auch bei  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  und  $[\text{La}_{10}\text{O}_{15}]^{+18}$  ist die Spindichte nur auf verbrückenden Sauerstoffatomen lokalisiert;



**Abbildung 3.** Verlauf der Spindichte (a) und der Ladungsverteilung (b) an den verbrückenden Sauerstoffatomen der reaktiven Zentren von  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  (blau),  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  (schwarz) und  $[\text{La}_{10}\text{O}_{15}]^{+18}$  (grün) sowie am terminalen Sauerstoffatom von  $[\text{MgO}]^+$  (rot) entlang der Reaktionskoordinate der Wasserstoffabstraktion aus Methan.

allerdings liegen die Werte hier viel höher als die für  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$  berechneten und erreichen fast die Spindichte des terminalen Sauerstoffatoms  $\text{O}_t^-$  in  $[\text{MgO}]^+$ . Da die Spindichte und die lokale Ladung am Sauerstoffatom nicht unabhängig voneinander sind,<sup>[1c]</sup> trifft Gleiches auch auf die Ladungsverteilung zu: Wie aus Abbildung 3b ersichtlich ist, befördert eine geringere negative Ladung am reaktiven Sauerstoffatom die HAT-Reaktivität.

Zusammenfassend zeigt diese Studie, dass ein verbrückendes Sauerstoffatom mit einem ungepaarten Elektron ( $\text{O}_b^-$ ), wie in  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ , das reaktive Zentrum für die C-H-Bindungsaktivierung von Methan und Ethan darstellt. Die auf QC-Rechnungen basierenden Erkenntnisse vertiefen nicht nur das Verständnis von C-H-Bindungsaktivierungen, sondern bieten auch eine Anleitung für das rationale Design von Katalysatoren. Unseres Wissens stellt die Abstrahierung eines Wasserstoffatoms aus  $\text{CH}_4$  durch  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$  das erste Beispiel einer thermischen Aktivierung von Methan durch ein verbrückendes Sauerstoffatom ( $\text{O}_b^-$ ) eines binären Hauptgruppenelement-Oxidclusters dar. Die erhöhte Reak-



tivität von  $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{++}$  beruht auf dem Dotierungseffekt der  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -Einheit auf dem ansonsten inerten Cluster  $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^{++}$ .

**Stichwörter:** C-H-Bindungsaktivierung · Computerchemie · Gasphasen-Reaktionen · Massenspektrometrie · Radikale

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5074–5078  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5163–5167

- [1] a) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 1413; b) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276; c) X.-L. Ding, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 382; d) D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114; e) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2599.
- [2] a) D. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 850; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 862; b) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154; c) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 820; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 837.
- [3] a) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638; b) W. Lai, C. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652; c) X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, W. Xue, Z.-C. Wang, S.-G. He, X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3984.
- [4] a) X.-N. Wu, X.-N. Li, X.-L. Ding, S.-G. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2444; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2504; b) Z.-C. Wang, J.-W. Liu, M. Schlangen, T. Weiske, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11496; c) Z.-C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, J. B. Ma, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3703; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3763; d) J.-B. Ma, Z.-C. Wang, M. Schlangen, S.-G. He, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5991; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6093; e) Z.-C. Wang, T. Weiske, R. Kretschmer, M. Schlangen, M. Kaupp, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16930; f) N. Dietl, R. F. Höckendorf, M. Schlangen, M. Lerch, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1430; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1466; g) K. Chen, Z.-C. Wang, M. Schlangen, Y.-D. Wu, X. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9619; h) Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, J.-B. Ma, S.-G. He, X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1925; i) Z.-Y. Li, Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11728; j) J.-B. Ma, X.-N. Wu, X.-X. Zhao, X.-L. Ding, S.-G. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12223; k) Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, Z.-C. Wang, S.-G. He, X.-L. Ding, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1736; l) X. Zhang, H. Schwarz, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1391; m) Z.-C. Wang, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, J.-B. Ma, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 25; n) X.-L. Ding, Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, Z.-C. Wang, J.-B. Ma, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11463; o) S. Feyel, J. Döbler, R. F. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1946; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1972; p) S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; q) D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215.
- [5] a) X.-N. Wu, B. Xu, J.-H. Meng, S.-G. He, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *310*, 57; b) X.-N. Wu, X.-L. Ding, S.-G. He, B. Xu, S.-G. He, Q. Shi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13329.
- [6] a) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15234; b) C. Geng, S. Ye, F. Neese, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6079; c) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36.
- [7] a) J. M. Mayer, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1481; b) C. T. Saouma, J. M. Mayer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 21.
- [8] a) P. Schwach, M. G. Willinger, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11381; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11591; b) K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 819; c) V. García, J. J. Fernández, W. Ruiz, F. Mondragón, A. Moreno, *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 240; d) R. Bouarab, O. Akdim, A. Auroux, O. Cherifi, C. Mirodatos, *Appl. Catal. A* **2004**, *264*, 161; e) C.-W. Hu, H.-Q. Yang, N.-B. Wong, Y.-Q. Chen, M.-C. Gong, A.-M. Tian, C. Li, W.-K. Li, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2316; f) R. H. Nibbelke, J. Scheerova, M. H. J. M. Decroon, G. B. Marin, *J. Catal.* **1995**, *156*, 106.
- [9] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835.
- [10] J. M. Recio, R. Pandey, A. Ayuela, A. B. Kunz, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4783.
- [11] K. Kwapien, J. Paier, J. Sauer, M. Geske, U. Zavyalova, R. Horn, P. Schwach, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8774; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8919.
- [12] a) P. Myrach, N. Nilius, S. V. Levchenko, A. Gonchar, T. Risse, K.-P. Dinse, L. A. Boatner, W. Frandsen, R. Horn, H.-J. Freund, R. Schlögl, M. Scheffler, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 854; b) C. H. Lin, T. Ito, J. Wang, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4808.
- [13] K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, M. Haertelt, A. Fielicke, G. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1716; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1754.
- [14] P. Schwach, M. G. Willinger, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11381; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11591.
- [15] B. Chan, J. Deng, L. Radom, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 112.
- [16] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
- [17] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1994**.
- [18] J. H. Meng, Y. X. Zhao, S. G. He, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17548.

Eingegangen am 29. Dezember 2014

Online veröffentlicht am 27. Februar 2015