

Dotierungseffekte bei Cluster-vermittelten Bindungsaktivierungen

Helmut Schwarz*

Bindungsaktivierung · Dotierung · Gasphasenreaktionen · Oxidcluster · Reaktionsmechanismen

Professor Jürgen Troe gewidmet

Gasphasenuntersuchungen sinnvoll dotierter Oxidcluster erlauben es, sich Herausforderungen wie der Tieftemperaturoxidation von CO oder der selektiven Umwandlung von Kohlenwasserstoffen zu stellen. Die gezielte Modifikation von Größe und Zusammensetzung freier Cluster ermöglicht es, lokale Ladungseffekte und den Spinzustand systematisch zu beeinflussen, und die Kombination von Rechnungen und Spektroskopie kann helfen, das aktive Zentrum eines Katalysators zu identifizieren und mechanistische Details von Reaktionen aufzudecken. Zudem ist es möglich, das Zusammenspiel von Trägermaterial und aktiver Komponente eines mehrkomponentigen, katalytisch aktiven Clusters zu untersuchen. Beispiele sollen zeigen, wie und warum die Gasphasenreaktivität heteronuklearer Cluster in Bezug auf kleine und üblicherweise recht inerte Moleküle gegenüber derjenigen ihrer homonuklearen Analoga erhöht oder vermindert sein kann.

1. Einleitung

Das ultimative Ziel in der heterogenen Katalyse ist es, jedes Atom eines trägerfixierten (Metall-)Katalysators zu nutzen, im Extremfall also Katalyse mit einzelnen Atomen (SAC, single-atom catalysis) zu betreiben. Während die Lösung dieser Aufgabe in der „realen Welt“ alles andere als trivial ist,^[1] kann SAC in der Gasphase durch Experimente mit massenselektierten Spezies unter (nahezu) Einzelstoßbedingungen in unkomplizierter Weise realisiert werden.^[2–5] Insbesondere bieten Gasphasenuntersuchungen an „isolierten“ Reaktanten eine ideale Plattform, sowohl die Energetik als auch die Kinetik einer chemischen Reaktion ohne weitere Einflüsse auf strikt molekularer Ebene experimentell zu studieren, wo weder die in Lösung oft schwierig zu kontrollierende und schlecht definierte Solvation eine Rolle spielt, noch Aggregationseffekte, Gegenionen oder andere Phänomene stören. Folglich erlauben es Gasphasenstudien, das SAC-Konzept genauer unter die Lupe zu nehmen und insbesondere aktive Zentren von Single-Site-Katalysatoren direkt zu identifizieren, was für die heutige Katalyseforschung

von grundlegender Bedeutung ist.^[6–8] Außerdem ermöglichen es Gasphasenexperimente, Reaktionen im Detail zu analysieren, also Reaktionsmechanismen aufzuklären und die Frage zu beantworten, inwiefern Faktoren wie Clustergröße, Dimensionalität, Stöchiometrie, Oxidationsstufe, Spin- und Ladungszustand, der koordinative Sättigungsgrad usw. den Verlauf eines

chemischen Prozesses beeinflussen.^[5,9,10] Auch wenn dieser Ansatz grundsätzlich niemals alle Aspekte, die auf Oberflächen oder in Lösung eine Rolle spielen, berücksichtigen kann, haben sich Gasphasenuntersuchungen innerhalb der letzten beiden Jahrzehnte doch als äußerst nützlich erwiesen, wenn sie durch adäquate Rechnungen sowie spektroskopische Untersuchungen ergänzt werden; nicht zuletzt liefert dieser systematische Ansatz einen konzeptionellen Rahmen zur Behandlung solcher Probleme. Dies wurde beispielsweise anhand des DEGUSSA-Prozesses demonstriert, der großtechnischen Platin-vermittelten Kupplung von CH₄ und NH₃ zu HCN. Es waren zunächst massenspektrometrische Studien, die entscheidende Einblicke in die Elementarschritte lieferten und die katalytischen Eigenschaften verbesserten;^[11,12] später gelang es, die Vorhersagen durch In-situ-Photoionisationsexperimente zu bestätigen.^[13] Es dürfte kein Zweifel daran bestehen, dass jede noch so kleine Information höchst willkommen ist, die hilft, die oft auf reinem Probieren basierenden Strategien in der Katalysatorentwicklung zu verbessern.^[8,10]

Ein wichtiger Aspekt, der den Ansatz, kleine Systeme als Modelle für Katalysatoren zu verwenden, rechtfertigt, ist, dass chemische Reaktionen ein *lokales* Phänomen darstellen: Bindungsbruch und Bindungsknüpfung finden an katalytisch aktiven Zentren statt. Daher hat es sich für das Verständnis vieler Facetten von einigen heterogen katalysierten Prozessen

[*] Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 115, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: helmut.schwarz@tu-berlin.de

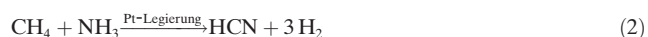
als äußerst hilfreich erwiesen, die Chemie und Physik freier Cluster zu studieren.^[2–5,9,10,14,15] Besonders interessant sind jene Systeme, in denen die Größe des Clusters und Dotierungseffekte die Reaktion kontrollieren. So ändern sich beispielsweise die Eigenschaften von Clustern drastisch durch das Hinzufügen oder Entfernen einzelner Atome oder deren Austausch durch andere Elemente; kurz: Jedes Atom zählt!^[3,16] Die Fülle an Beispielen, die die Leistungsfähigkeit von Mikro- und Nanolegierungen^[17] in der realen Katalyse veranschaulichen, ist zu groß, um diese an dieser Stelle umfassend zu behandeln; daher mag es genügen, beispielhaft vier Systeme zu erwähnen:

- 1) Ein einzelnes Platinatom auf einer Eisenoxidoberfläche vermittelt die effiziente Oxidation von CO.^[18]
- 2) Das katalytisch aktive Zentrum bei der heterogen katalysierten, industriellen Methanolherstellung besteht aus Kupferstufen, die mit Zinkatomen bedeckt sind.^[19]
- 3) Zink-dotierte Zeolithe ermöglichen die direkte Kupplung von CH₄ und CO₂ zu Essigsäure.^[20]
- 4) Es ist ein gemischter Au-Pd-Katalysator, der die außergewöhnliche Synthese von Wasserstoffperoxid aus O₂ und H₂ vermittelt.^[21]

Daher überrascht es nicht, dass dotierte Gasphasencluster – deren Chemie das Thema dieses Aufsatzes ist – ebenfalls außerordentliche Eigenschaften haben. Zum Beispiel weist der anionische Cluster [PtZnH₅][–] eine ungewöhnliche, pentagonal-pyramidale Koordination des Platinzentrums und einen σ -aromatischen Charakter auf,^[22] und die heterolytische Spaltung von H₂ gemäß Gleichung (1) ist insofern bemerkenswert,^[23] als dass der goldfreie, homonukleare Cluster [CeO₂]⁺ nicht in der Lage ist, die thermische Aktivierung von H₂ zu vermitteln.^[23,24] Wie durch DFT-Rechnungen gezeigt wurde, erfüllt das Goldatom in [AuCeO₂]⁺ zwei Aufgaben: Es dient einmal zur Adsorption des H₂-Moleküls und erleichtert zudem die Reaktion.^[23]



Eines der frühesten Beispiele für eine Gasphasen-„Mikrolegierungskatalyse“ ist die Kupplung von CH₄ und NH₃ zu HCN [Gl. (2)].^[11] Während Platin für die Methanaktivierung



und für die initiale Bildung eines Platin-Carben-Komplexes entscheidend ist,^[9,25,26] so ist die Gegenwart eines Münzme-

talls M (M = Cu, Ag, Au) für die eigentliche Kupplung des Carbenfragmentes mit Ammoniak essenziell, wie durch Experimente und relativistische DFT-Studien gezeigt werden konnte.^[12,27–31] Wie in Abbildung 1 skizziert, vermittelt keines der homonuklearen Clusterionen [MM]⁺ (M = Cu, Ag, Au, Pt) die C-N-Knüpfung. Diese sind entweder gegenüber CH₄ unreaktiv (M = Cu, Ag, Au), oder der gebildete Carbenkomplex [Pt₂(CH₂)]⁺ wandelt sich in der anschließenden Reaktion mit NH₃ in einen Carbiddkomplex um, anstatt C-N-Kupplungsprodukte zu liefern.

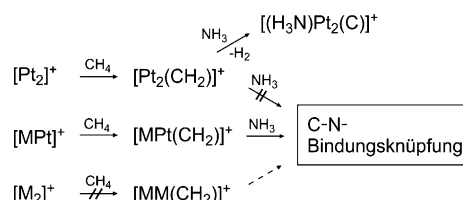
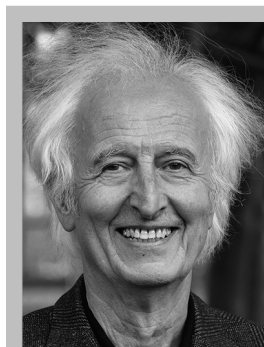


Abbildung 1. Methanaktivierung, C-N-Knüpfung mit Ammoniak oder Carbiddbildung in Abhängigkeit von der Clusterzusammensetzung für M = Cu, Ag, Au.

In diesem Kurzaufsatz wird analysiert, wie zwei verschiedene Reaktionstypen durch „dotierte“ Clusterionen beeinflusst werden können: 1) die CO-Oxidation unter milden Bedingungen und 2) die Konkurrenz zwischen H-Atomtransfer auf den Cluster und O-Atomtransfer vom Metalloxyd auf den Kohlenwasserstoff. Während Themen wie die Rolle von Ladungs- und Spinzustand, die Natur des aktiven Zentrums im Cluster sowie mechanistische Aspekte diskutiert werden, sei der Leser bezüglich der Details zu Experimenten und Rechnungen auf die Originalliteratur verwiesen. Ebenso werden gasphasenspektroskopische Studien an ionischen Clustern im Kontext der selektiven Bindungsaktivierung^[26,32–35] nicht ausführlich diskutiert; stattdessen mag es genügen, an einem Beispiel zu veranschaulichen, wie leistungsfähig diese Methoden sind, wenn sie mit entsprechenden Rechnungen kombiniert werden.

Der homonukleare Oxidcluster [V₂O₄]⁺ zeigt keine oder eine nur geringe Reaktivität gegenüber kleinen Kohlenwasserstoffen wie CH₄, C₂H₆, C₃H₈, *n*-C₄H₁₀ und C₂H₄.^[36] wird jedoch eines der Vanadiumatome durch Phosphor ersetzt, erhält man das hochreaktive Oxid [VPO₄]⁺ (**1**), und dieser Cluster ist in der Lage, gesättigte Alkane oxidativ zu dehydrieren oder unter Hydridabstraktion mit diesen zu reagieren sowie C₂H₄ unter thermischen Bedingungen zu CH₃CHO umzuwandeln.^[37] Das Infrarot-Photodissoziationsspektrum (IRPD-Spektrum) von [VPO₄]⁺ (Abbildung 2) enthüllt, in Kombination mit Rechnungen zur Elektronenstruktur, den Ursprung dieses deutlich unterschiedlichen Verhaltens sowie zusätzliche mechanistische Aspekte. In [V₂O₄]⁺ befindet sich das ungepaarte Elektron an einem der beiden Vanadiumatome, was einem gemischivalenten Cluster der Zusammensetzung [V^{IV}V^VO₄]⁺ entspricht. Im heteronuklearen Cluster **1** hingegen ist, anders als im strukturverwandten [V₂O₄]⁺-Ion,^[37,38] die P-O-Einheit das aktive Zentrum, und die oben geschilderten Reaktionen werden durch den günstigen Reduktionsprozess P^V → P^{III} (für die Umwandlung C₂H₄ →



Helmut Schwarz ist Professor für Chemie an der Technischen Universität Berlin. Seit 2008 ist er der Präsident der Alexander von Humboldt-Stiftung. Im Laufe seiner akademischen Karriere war er Gastwissenschaftler an 15 Forschungseinrichtungen weltweit, hielt mehr als 1000 eingeladene oder Namensvorlesungen und hat über 950 Publikationen zu verschiedensten Aspekten der Gasphasen-Ionenchemie sowie -Physik veröffentlicht.

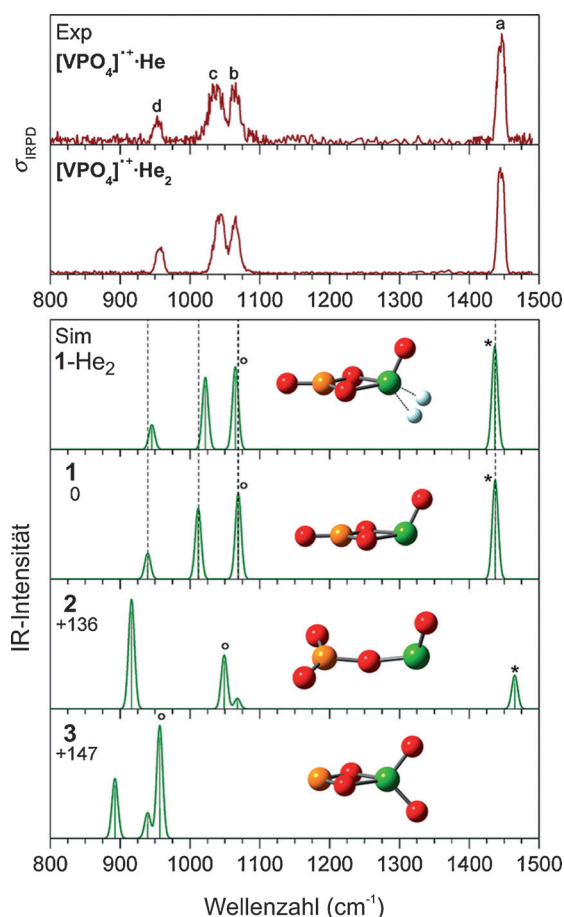


Abbildung 2. Experimentelle IRPD-Spektren (oben) der Heliumkomplexe $[\text{VPO}_4]^{4+} \cdot \text{He}_{1,2}$ im Vergleich mit den berechneten (B3LYP + D/TZVPP) linearen Absorptionsspektren der drei nackten Isomere (1–3) sowie des Heliumkomplexes 1- He_2 . Die angegebenen Werte entsprechen den Nullpunktsschwingungs-korrigierten relativen Energien (in kJ mol^{-1}) der optimierten Strukturen (gelb P, grün V, rot O, grau He). Die V=O-Streckschwingungsmoden sind mit einem Kreis markiert und P=O-Moden mit einem Sternchen (entlehnt aus Lit. [37]).

CH_3CHO) sowie durch die Tatsache, dass das Phosphoratom ein besserer Hydridakzeptor als das Vanadiumatom ist, vorangetrieben. Die $[\text{VPO}_4]^{4+}$ -Isomere 2 und 3 liegen energetisch viel zu hoch, um eine Rolle zu spielen (Abbildung 2), und werden auch nicht im Experiment beobachtet.

2. CO-Oxidation unter Normalbedingungen

Eine der am häufigsten sowohl an Oberflächen^[39] als auch in der Gasphase^[40] studierten Reaktionen betrifft die Metallvermittelte Umwandlung von CO zu CO_2 . In den letzten Jahren hat sich das Interesse von der Untersuchung homonuklearer hin zu dotierten Clustern verschoben, da sogar scheinbar einfache Phänomene, wie Adsorptionsenergien, dissoziative gegenüber physikalischer Adsorption und Clusterreorganisation sowie Fragmentierung des Clustergerüsts als Folge von CO-Adsorption, entscheidend von der Zusammensetzung der heteronuklearen Cluster abhängen.^[41–44] In diesem Abschnitt legen wir den Schwerpunkt auf die Dis-

kussion mechanistischer Aspekte von Redoxprozessen, die durch heteronukleare Metalloxide vermittelt werden (eine umfassende Übersicht über homonukleare Oxidcluster findet sich in Lit. [40]).

Am Beispiel des Paares $[\text{AlVO}_3]^{3+}/[\text{AlVO}_4]^{4+}$ sollen die redoxkatalytischen Eigenschaften sowie die Bestimmung des aktiven Zentrums eines Metalloxidclusters bei der Oxidation von CO durch N_2O bei Raumtemperatur veranschaulicht werden.^[45] Wie in Abbildung 3 dargestellt, wird $[\text{AlVO}_4]^{4+}$ in

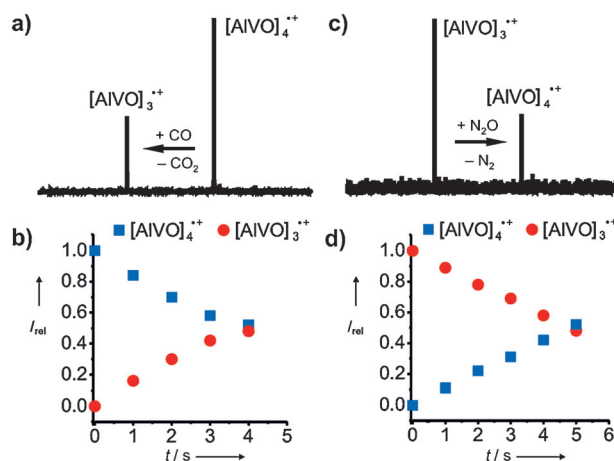


Abbildung 3. Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz (FT-ICR)-Massenspektren der thermischen Reaktionen von a) $[\text{AlVO}_3]^{3+}$ mit CO ($t=3$ s) und c) $[\text{AlVO}_3]^{3+}$ mit N_2O ($t=2$ s). Die relativen Intensitäten von $[\text{AlVO}_4]^{4+}$ und $[\text{AlVO}_3]^{3+}$ für längere Reaktionszeiten sind in (b) und (d) dargestellt (entlehnt aus Lit. [45]).

der Gegenwart von CO zu $[\text{AlVO}_3]^{3+}$ reduziert, und mit N_2O erfolgt die Regenerierung von $[\text{AlVO}_4]^{4+}$. Beide Reaktionen verlaufen ohne die Bildung von Nebenprodukten und mit einer Effizienz von von 59 bzw. 65 % relativ zur Kollisionsrate. Im Prinzip ist die Turnover-Zahl des entsprechenden Katalysezyklus unbegrenzt.

DFT-Rechnungen erhellen den Mechanismus und beantworten die Frage nach dem aktiven Zentrum in $[\text{AlVO}_4]^{4+}$.^[45] Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, liegt der Übergangszustand TS1 für die unkatalysierte Reaktion energetisch viel zu hoch, um unter Umgebungsbedingungen von Bedeutung zu sein. Die katalytische Umwandlung (aus dem Dublett-Grundzustand von $[\text{AlVO}_4]^{4+}$) erfolgt stattdessen durch die barrierefreie Bindung des CO-Kohlenstoffatoms an das radikalische Sauerstoffatom der Al-O_t -Einheit (O_t =terminales Sauerstoffatom) unter Erzeugung des Intermediates 4. Dieses Intermediat liegt energetisch 298 kJ mol^{-1} unterhalb des Eintrittskanals, und da die Energie eines „isolierten“ Systems nicht an ein Wärmebad abgegeben werden kann, findet die Freisetzung von CO_2 (aus dem „heißen“ Intermediat 4) spontan statt; sie erfordert lediglich 121 kJ mol^{-1} . Der Katalysezyklus wird dann durch die barrierefreie Reoxidation von $[\text{AlVO}_3]^{3+}$ mit N_2O geschlossen.

Interessanterweise kann der Katalysezyklus dieses Redoxpaares nicht über das nichtradikalische Sauerstoffatom der V=O_t -Einheit von $[\text{AlVO}_4]^{4+}$ vermittelt werden. Rechnungen

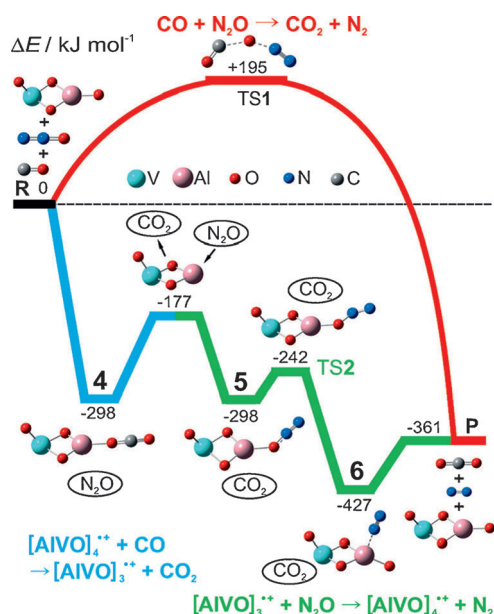


Abbildung 4. Potentialenergieflächen (B3LYP/TZVP) für die Oxidation von CO durch N₂O in Ab- (roter Graph) und Anwesenheit von [AlVO₄]⁺ (blauer/grüner Graph). Die relativen Energien ΔE sind Nullpunktsschwingungs-korrigiert. Die blauen und grünen Profile entsprechen den Reaktionen von [AlVO₄]⁺ mit CO und von [AlVO₃]⁺ mit N₂O. TS = Übergangszustand; R = Reaktanten = CO + N₂O + [AlVO₄]⁺; P = Produkte = CO₂ + N₂ + [AlVO₄]⁺ (entlehnt aus Lit. [45]).

belegen, dass dieser Pfad sowohl kinetisch als auch thermodynamisch wesentlich ungünstiger wäre als jener, der durch die Al-O_i-Einheit vermittelt wird (Abbildung 5). Dieses Beispiel belegt, dass bereits an einem recht kleinen heteronuklearen Cluster die Existenz und die Arbeitsweise des aktiven Zentrums eines Katalysators bestimmt werden können.

Vergleicht man die Reaktivität des heteronuklearen Paares [AlVO₄]⁺/[AlVO₃]⁺ mit jener des homonuklearen Analogons [Al₂O₃]⁺/[Al₂O₂]⁺, stellt man fest, dass die übertragende Effizienz des heterobimetallischen Systems davon

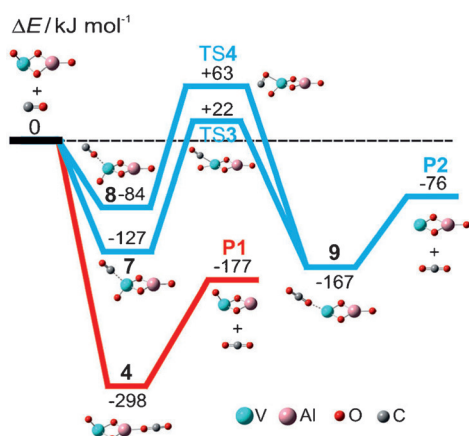


Abbildung 5. Die Reaktion [O₃V(μ-O)₂AlO]⁺ + CO → [O₃V(μ-O)₂AlO]⁺ + CO₂ (blaue Graphen) ist kinetisch gehindert und thermodynamisch bedeutend ungünstiger als der Prozess [O₃V(μ-O)₂AlO]⁺ + CO → [O₃V(μ-O)₂Al]⁺ + CO₂ (roter Graph) (entlehnt aus Lit. [45]).

herrührt, dass durch den Austausch eines Al-Atoms gegen eine V=O_i-Einheit die unerwünschte Clusterfragmentierung unter Bildung von Al⁺, die die Reaktion von [Al₂O₃]⁺ mit CO dominiert,^[46] komplett unterdrückt wird.

Dotierung eines Clusters führt jedoch nicht zwangsläufig zur Verbesserung der katalytischen Eigenschaften. Beispielsweise sind alle Schritte des in Abbildung 6 gezeigten

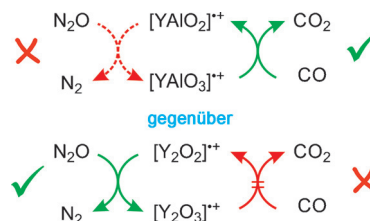


Abbildung 6. Engpässe im Cluster-vermittelten Redoxprozess CO + N₂O → CO₂ + N₂.

Zyklus stark exotherm; dennoch verhindern kinetische Barrieren einen effizienten Redoxzyklus.^[47] Während für das System [YAlO₂]⁺/N₂O/CO die Oxidation durch N₂O den Engpass darstellt, verläuft die Oxidation von [Y₂O₂]⁺ mit N₂O glatt; allerdings ist die Reduktion von [Y₂O₃]⁺ durch CO aufgrund der Tatsache gehindert, dass dem homonuklearen Cluster eine hohe Spindichte am terminalen Sauerstoffatom fehlt. In [Y₂O₃]⁺ ist das ungepaarte Elektron eher gleichmäßig auf die beiden verbrückenden Yttriumatome verteilt, und das Fehlen eines „präparierten Zustandes“ ist die Ursache für die Barriere beim O-Atomtransfer (OAT).^[48]

Die Rolle des Ladungszustandes von Oxidclustern im Kontext der CO/N₂O-Umwandlung wurde von den Arbeitsgruppen Castleman und Bonačić-Koutecký genauer untersucht.^[14,49–51] Es wurde gefunden, dass die stöchiometrischen Oxidcluster [ZrO₂]_n⁺ und [Zr_nO_{2n+1}]⁺ (n=1–4) in der Lage sind, CO zu oxidieren. Sowohl die Kationen als auch die Anionen enthalten terminale, radikalische Sauerstoffzentren, an denen die Reaktionen beginnen, jedoch sind die Kationen generell reaktiver; dies lässt darauf schließen, dass der Ladungszustand in der Anfangsphase der Bildung eines Begegnungskomplexes mit CO eine herausgehobene Rolle spielt. Außerdem wurde auf Basis einer theoretischen Analyse vorgeschlagen, dass auch die Herstellung neutraler bimetallischer Oxidcluster mit einem reaktiven M-O_i-Zentrum möglich sein sollte, indem die geladenen Zirkoniumoxide, also [Zr₂O₄]⁺ und [Zr₂O₅]⁺, mit einem Metall dotiert werden, das ein Elektron mehr oder weniger hat (also Sc oder Y).^[51] DFT-Rechnungen lassen darauf schließen, dass diese Systeme (Abbildung 7) die selektive CO/N₂O-Umwandlung unter milden Bedingungen katalysieren sollten.

Die bahnbrechende Entdeckung von Haruta et al., dass Goldnanopartikel die Tieftemperaturoxidation von CO vermitteln,^[52] hat eine Flut experimenteller und theoretischer Studien ausgelöst, die sich mit den Fragen beschäftigen, welchen Einfluss beispielsweise die Partikelgröße, die Koordinationszahl und die Oxidationsstufe der Goldatome haben oder welche Rolle das Trägermaterial spielt.^[53] Viele dieser und anderer Fragen wurden auch in Gasphasenexperimenten

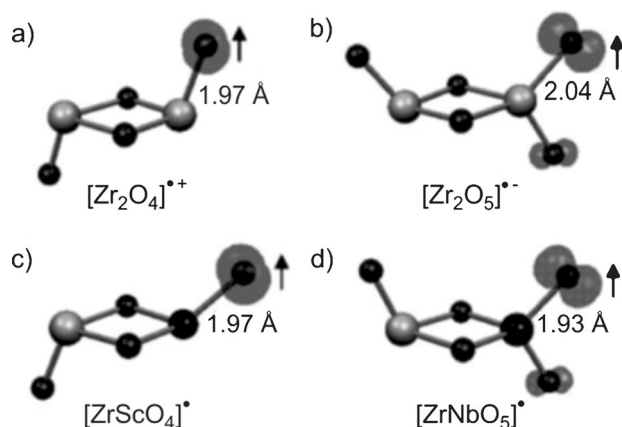


Abbildung 7. Berechnete Minimumenergiestrukturen für a) $[\text{Zr}_2\text{O}_4]^+$, b) $[\text{Zr}_2\text{O}_5]^+$, c) $[\text{ZrScO}_4]^+$ und d) $[\text{ZrNbO}_5]^+$. Die Sauerstoffradikalzentren sind jeweils mit einem Pfeil markiert, und die Isoflächen stellen lokale Spindichten dar (entlehnt aus Lit. [51]).

an freien Goldclustern studiert, und die Ergebnisse wurden mehrfach zusammengefasst.^[3,5,10,14,54,55] An dieser Stelle soll der von He und Mitarbeitern sowohl experimentell als auch durch Rechnungen studierte, bemerkenswerte Effekt eines einzelnen Goldatoms erwähnt werden, das jeweils an drei verschiedene ionische Metalloxydcluster gebunden ist.^[56–58]

Die Oxidation von CO gemäß Gleichung (3) erfolgt mit



einer Effizienz von 23 % relativ zur Kollisionsrate.^[56] Laut DFT-Rechnungen bindet das CO-Molekül zunächst schwach an das Goldatom (Abbildung 8). Eine CO-Oxidation ohne die direkte Beteiligung von Gold in $[\text{AuFeO}_3]^-$ oder in goldfreiem $[\text{FeO}_3]^-$ kann auf Grundlage energetischer Erwägungen ausgeschlossen werden. Im Zuge der Reaktion findet wegen der Bildung einer Au-C-Bindung ein Elektro-

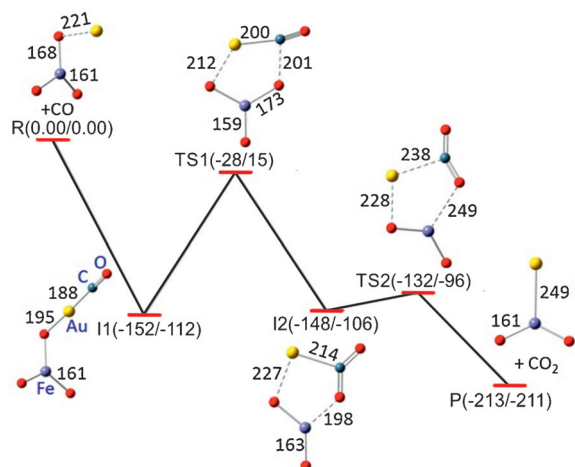


Abbildung 8. DFT-berechnete Potentialenergieflächen für die Reaktion $[\text{AuFeO}_3]^- + \text{CO} \rightarrow [\text{AuFeO}_2]^- + \text{CO}_2$. Die Nullpunktsschwingungskorrigierten Energien und die freien Gibbs-Energien bei 298 K ($\Delta H_{0\text{K}}/\Delta G_{298\text{K}}$ in kJ mol^{-1}) sind relativ zu den getrennten Reaktanten und Bindungslängen in pm angegeben (entlehnt aus Lit. [56]).

nenfluss vom ursprünglich nahezu neutralen Goldatom auf die FeO_3 -Einheit statt. Bei der anschließenden CO-Oxidation wird das goldgebundene CO-Molekül auf den benachbarten Gitter-Sauerstoff übertragen; im so erzeugten Intermediat I2 weist das Goldatom eine negative Ladung auf. Dieser Mechanismus stützt die Hypothese eines goldassistenten Marsvan-Krevelen-Mechanismus, der sowohl für die kondensierte^[59,60] als auch für die Gasphase^[57] angenommen wird. Die Gasphasenstudien von He et al. unterstreichen außerdem die bedeutende Rolle von struktureller Flexibilität des aktiven Zentrums bei katalytischen Prozessen sowie die Fähigkeit von Gold, als Elektronenrelais zu fungieren, indem es seinen Ladungs- und Oxidationszustand abhängig von seiner chemischen Umgebung verändert. Dieses chamäleonhafte Verhalten ist eine direkte Konsequenz starker relativistischer Effekte, die für einen großen Teil der bemerkenswerten Chemie von Gold verantwortlich sind.^[61,62]

Auch in den recht effizienten Reaktionen Au-dotierter Aluminiumoxydcluster mit CO und O_2 (Abbildung 9) wird die katalytische Oxidation durch die reversible Verschiebung von

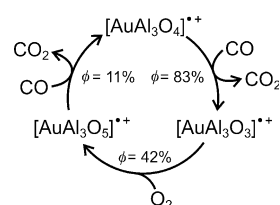


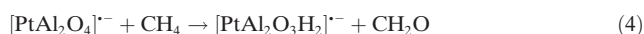
Abbildung 9. Katalytische Oxidation von CO durch O_2 . Effizienzen (ϕ) sind relativ zur Kollisionsrate angegeben (entlehnt aus Lit. [58]).

Elektronen bei der Erzeugung oder der Spaltung von Au-Al-Bindungen vorangetrieben. Rechnungen belegen, dass einige der Spezies, die am Katalysezyklus beteiligt sind, einzigartige Bindungsmerkmale aufweisen. Beispielsweise enthält das Intermediat $[\text{AuAl}_3\text{O}_4]^+$ sowohl eine reduzierende Au-Al-Bindung als auch ein stark oxidierendes O^+ -Radikalzentrum. Auch im System $[\text{AuAl}_3\text{O}_n]^+$ ($n = 3-5$) ändert sich die Ladung des Goldatoms während der Reaktion drastisch, und dies ist wiederum auf relativistische Effekte zurückzuführen, die ihrerseits die signifikanten Unterschiede der Au-Al-Bindungsstärke für $[\text{AuAl}_3\text{O}_4]^+$ und $[\text{AuAl}_3\text{O}_5]^+$ verursachen. Dieses bimetallische $[\text{Au}, \text{Al}, \text{O}]$ -System scheint das erste Beispiel für die thermische CO-Oxidation durch molekularen Sauerstoff zu sein, wobei der Redoxprozess im Gasphasencluster durch ein einziges Goldatom vermittelt wird, das als aktives Zentrum wirkt.

3. Wie kann die Konkurrenz zwischen O- und H-Atomtransfer kontrolliert werden?

Während Gasphasenreaktionen von Kohlenwasserstoffen mit homonuklearen Metalloxydclustern gut dokumentiert sind,^[3–9,14,25,63–68] soll in diesem Abschnitt dargelegt werden, welche oft drastischen Effekte durch die Dotierung eines Clusters ausgelöst werden können.^[69,70] Zunächst soll die industriell relevante, direkte Umwandlung von CH_4 zu CH_2O

erwähnt werden. Die homonuklearen Oxide $[\text{PtO}_2]^{+}$,^[71] $[\text{CrO}_2]^{+}$,^[72] $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{+}$ ^[73] und $[\text{ReO}_4]^{+}$ ^[74] vermitteln diesen Prozess zwar bei Raumtemperatur, allerdings ist sowohl die Chemoselektivität als auch die Effizienz oft schlecht, und für das Paar $[\text{Y}_2\text{O}_3]^{+}/\text{CH}_4$ wird gar keine Methanaktivierung beobachtet.^[75,76] Dagegen ist unter thermischen Bedingungen das heteronukleare Oxid $[\text{YAlO}_3]^{+}$ bei der Reaktion mit CH_4 reaktiver als $[\text{Y}_2\text{O}_3]^{+}$ und selektiver als $[\text{Al}_2\text{O}_3]^{+}$.^[77] Ebenso übt ein zusätzliches Platinatom im anionischen Cluster $[\text{Al}_2\text{O}_4]^{-}$ einen starken Effekt auf die Oxidation von CH_4 aus [Gl. (4)]; sie erfolgt bei Raumtemperatur mit einer Effizienz von 7%.^[78a]



Die Analyse der in Gleichung (4) beschriebenen Reaktion offenbart eine besonders ausgeprägte Kooperativität. Die Reaktion beginnt mit einer Pt-vermittelten C-H-Bindungsaktivierung, wobei der Trägercluster $[\text{Al}_2\text{O}_4]^{-}$ jedoch kein unbeteiligter Zuschauer bleibt. Wie auch bei anderen sauerstoffreichen Spezies^[70,79,80] abstrahiert sein O^{-} -Zentrum ein Wasserstoffatom von der nun Sauerstoff-gebundenen CH_3 -Gruppe und ebnet damit den Weg für die abschließende Freisetzung von CH_2O .^[78]

3.1. Struktureffekte beim H-Atomtransfer (HAT)

Das Netzwerk Metalloxid-vermittelter Oxidationsprozesse von Kohlenwasserstoffen ist in Abbildung 10 dargestellt.^[81] Beginnen möchten wir mit der Diskussion von HAT-Reaktionen. Lit. [68–70] liefern einen Überblick über die verschiedensten Aspekte dieses fundamentalen Prozesses aus Gasphasensicht, besonders über die Rolle, die die ungepaarte Spindichte an Sauerstoffatomen beim homolytischen C-H-Bindungsbruch bei Raumtemperatur spielt [Gl. (5)]. Für $\text{R} = \text{CH}_3$ wird dieser Bindungsbruch als erster und entscheidender Schritt bei der Metalloxid-vermittelten oxidativen Kupplung von Methan angesehen [Gl. (6)].^[82]



Alternative mechanistische Vorstellungen, besonders die Möglichkeit der heterolytischen Aktivierung der C-H-Bindung von Methan an MgO -Oberflächen oder in Zn-dotierten Zeolithen, werden in Lit. [83] und [84] beschrieben. Der Konsens über die generellen Merkmale von effizienten, Metalloxid-vermittelten Gasphasen-HAT lautet:^[68]

- 1) Es ist entscheidend, dass an einem bevorzugt terminalen Sauerstoffatom der M-O_i -Einheit eine hohe Dichte ungepaarten Spins vorliegt.
- 2) Kationische Systeme sind generell reaktiver als die neutralen oder anionischen Analoga.
- 3) Je nach der Natur des Metalloxidclusters gibt es zwei mechanistische Szenarien: Der direkte HAT-Prozess findet bevorzugt für offenschalige Oxidcluster mit Metallzentren in relativ hohen Oxidationsstufen statt, in denen die Wechselwirkung von RH mit dem Metallzentrum wegen der Koordinationsumgebung gehindert ist. Ein klassisches, gut untersuchtes System ist dabei das Paar $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}/\text{CH}_4$.^[85] Der indirekte, metallvermittelte Mechanismus ist auf kleine, zweiatomige Oxide beschränkt, die freie Koordinationsstellen für die Präkoordination von RH an das Metallzentrum aufweisen. Das Metall ist ferner dafür verantwortlich, was mit RH geschieht, beginnend mit der einleitenden Koordination, über den C-H-Bindungsbruch, bis hin zur abschließenden Freisetzung von R^{\bullet} . Für beide mechanistischen Szenarien gibt es zahlreiche Beispiele,^[68] und ein jüngerer, interessanter Fall für den indirekten Prozess liefert das Paar $[\text{CuO}]^{+}/\text{CH}_4$.^[86]

Während die oben genannten, generellen Reaktivitätsmuster sowohl für homo- als auch für heteronukleare Oxidcluster gelten, ermöglicht die sinnvolle Wahl von Dotieratomen die Beeinflussung entscheidender Eigenschaften, wie der Spindichte oder der lokalen Ladungsverteilung am Reaktionszentrum. Die Reaktivität der Cluster $[\text{MgO}]_n^{+}$ ($n = 1-7$)

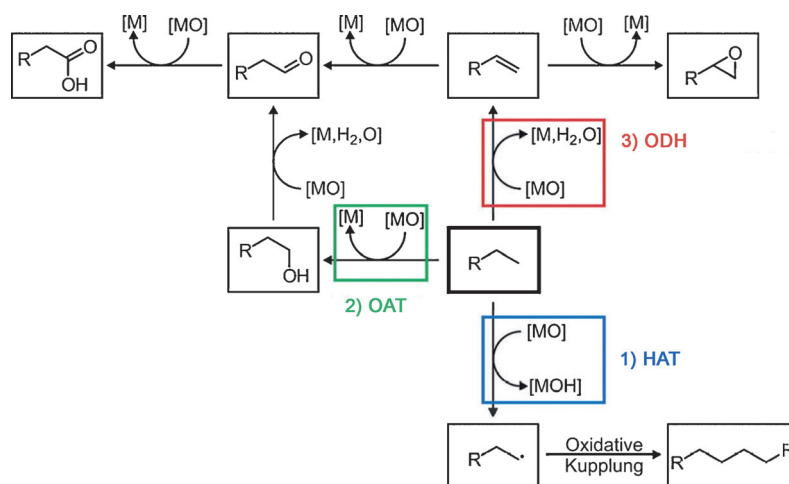


Abbildung 10. Die drei Metalloxid-vermittelten Oxidationsprozesse von Kohlenwasserstoffen, die jeweils mit einer C-H-Bindungsaktivierung beginnen: H-Atomtransfer (HAT), O-Atomtransfer (OAT) und oxidative Dehydrierung (ODH) (entlehnt aus Lit. [81]).

gegenüber Kohlenwasserstoffen mag veranschaulichen, wie die Spindichte an dem für die H-Abstraktion verantwortlichen Sauerstoffatom durch Dotierung verändert werden kann. Während zweiatomiges $[\text{MgO}]^{+}$ bei Raumtemperatur mit CH_4 unter HAT reagiert, sind die Cluster mit $n \geq 2$ vollkommen inert gegenüber Methan und dies, obwohl die Reaktion exotherm ist. Aber warum? Im Unterschied zum zweiatomigen $[\text{MgO}]^{+}$ ist in $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^{+}$ der Spin gleichmäßig über die beiden verbrückenden Sauerstoffatome des Clusters verteilt; der Transfer von Spindichte innerhalb des Clusters führt zu einer energetischen Barriere für den HAT von CH_4 , die zu hoch ist, um unter thermischen Bedingungen überwunden werden zu können. Folglich wird HAT lediglich für Substrate mit schwächeren C-H-Bindungen beobachtet, wie Propan oder Butan.^[87,88] Die Dotierung des $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^{+}$ -Clusters mit Ga_2O_3 hingegen verändert seine Reaktivität vollständig, und HAT von C_2H_4 und sogar von CH_4 findet bei Raumtemperatur statt.^[89] Dies ist der Tatsache geschuldet, dass im $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ -Cluster die Spindichte eines im aktiven Zentrum befindlichen, verbrückenden O-Atoms auf 0.896 gestiegen ist, während diese nur 0.517 für die O-Atome in $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^{+}$ sowie 0.092 für das zentrale O-Atom von $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ beträgt. Gleichzeitig ist die negative Ladung am aktiven Zentrum des heteronuklearen Clusters auf -0.941 e gesunken, verglichen mit -1.279 e in $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^{+}$. Daraus resultieren Potentialenergieflächen für die HAT-Reaktionen, die die Aktivierung von RH ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) durch $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ bereits bei Raumtemperatur ermöglichen (Abbildung 11).

He und Mitarbeiter haben untersucht, wie sich Dotierung auf die lokale Ladungsverteilung am aktiven O-Zentrum auswirkt.^[69,70,90] Abbildung 12 veranschaulicht, dass die relativen Geschwindigkeitskonstanten, k_{rel} , für den HAT von CH_4 sehr gut mit den lokalen positiven Ladungen (Q_L) an den M-

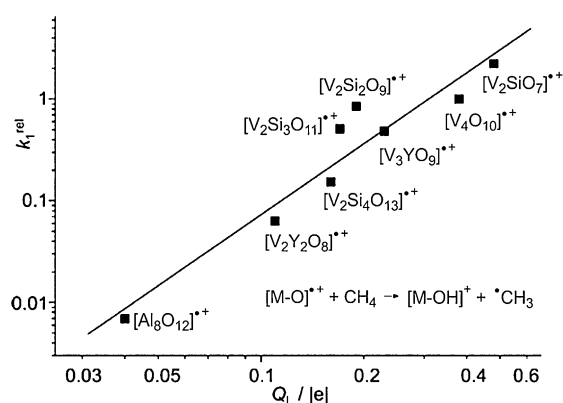


Abbildung 12. Variation der experimentell bestimmten relativen Geschwindigkeitskonstanten (k_{rel}) mit den berechneten lokalen Ladungen (Q_L) mit: $k_{\text{rel}} = k_1(\text{X} + \text{CH}_4)/k_1([\text{V}_4\text{O}_{10}]^{2+} + \text{CH}_4)$; $\text{X} = [\text{Al}_6\text{O}_{12}]^{2+}$, $[\text{V}_2\text{O}_5(\text{SiO}_2)_{1-4}]^{2+}$ und $[\text{V}_{4-n}\text{Y}_n\text{O}_{10-n}]^{2+}$, $n = 0-2$ (entlehnt aus Lit. [90]).

O-Zentren korrelieren. Alle Systeme in Abbildung 12 haben gemeinsam, dass die Ladung der ionischen Cluster $+1$ beträgt und dass sich im aktiven Zentrum der Cluster terminale O-Radikale befinden. Die enormen Reaktivitätsunterschiede lassen darauf schließen, dass Änderungen der Ladungsverteilung in kleinen Clustern durch Dotierung – und interessanterweise sogar durch das Anlegen externer elektrischer Felder^[91,92] – mit einem signifikanten Einfluss auf die HAT-Barrieren einhergehen.

Wie bereits erwähnt, kann der Ladungszustand eines Clusters bei HAT-Prozessen eine große Rolle spielen. Dies wird offensichtlich, wenn man beispielsweise die Ladungs- und Spindichte-Verteilungen der in Abbildung 13 gezeigten isoelektronischen Oxidcluster vergleicht.^[93] Alle drei Systeme haben eine hohe Spindichte am terminalen Sauerstoffatom, was sie zu guten Kandidaten für thermischen HAT macht. Tatsächlich vermittelt $[\text{VAIO}_4]^{+}$ den effizienten C-H-Bindungsbruch von CH_4 bei Raumtemperatur,^[94] was in Einklang mit der Potentialenergiefläche des Systems $[\text{VAIO}_4]^{+}/\text{CH}_4$ ist.^[93,94] Im Unterschied dazu weisen die Potentialenergieflächen der strukturell verwandten Oxidcluster $[\text{TiAlO}_4]^{+}$ und $[\text{ScAlO}_4]^{+}$ Barrieren entlang der Reaktionskoordinate auf, die verhindern, dass HAT unter milden Bedingungen stattfinden kann. Offensichtlich ist die Annäherung des elektronenreichen Kohlenwasserstoffs an eine negativ geladene Metalloxydoberfläche nicht besonders vorteilhaft.

Gasphasenuntersuchungen an heteronuklearen Oxidclustern haben ebenfalls neue Einblicke in die Rolle von Trägermaterialien, wie Phosphaten, Silicaten oder Aluminiumoxiden, in der heterogenen Katalyse gegeben. Diese Materialien werden üblicherweise als katalytisch unbeteiligte Verbindung zwischen dem aktiven Metalloxydzentrum und dem Träger angesehen, beispielsweise in VPO-Katalysatoren, die bei der großtechnischen Umwandlung von *n*-Butan zu Maleinsäureanhydrid Verwendung finden.^[95] Diese Vermutung wurde jedoch durch Gasphasenexperimente mit metallfreien Oxidclustern infrage gestellt; z. B. aktiviert $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$ Methan bei Raumtemperatur mit einer Effizienz von 66 % relativ zur Kollisionsrate.^[96] Auch oligomere Aluminiumoxydcluster $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_n]^{+}$ ($n = 3-5$) mit einer geraden Anzahl

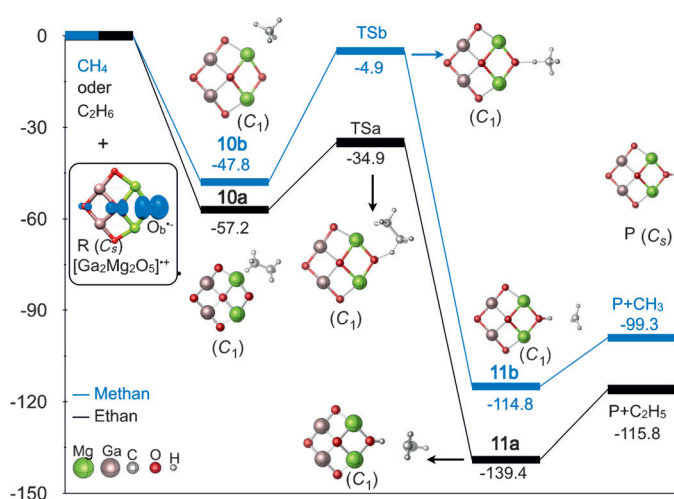


Abbildung 11. Die Potentialenergieflächen (in kJ mol^{-1}) zusammen mit den wichtigsten Grundzustandsstrukturen für die Reaktionen von $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ mit a) C_2H_6 und b) CH_4 , berechnet auf dem G4MP2-6X-Niveau. Im Einschub ist die Grundzustandsstruktur von $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ abgebildet, und die blauen Isoflächen veranschaulichen die mittels „Atoms in Molecules“ (AIM) berechneten Spindichteverteilungen (entlehnt aus Lit. [89]).

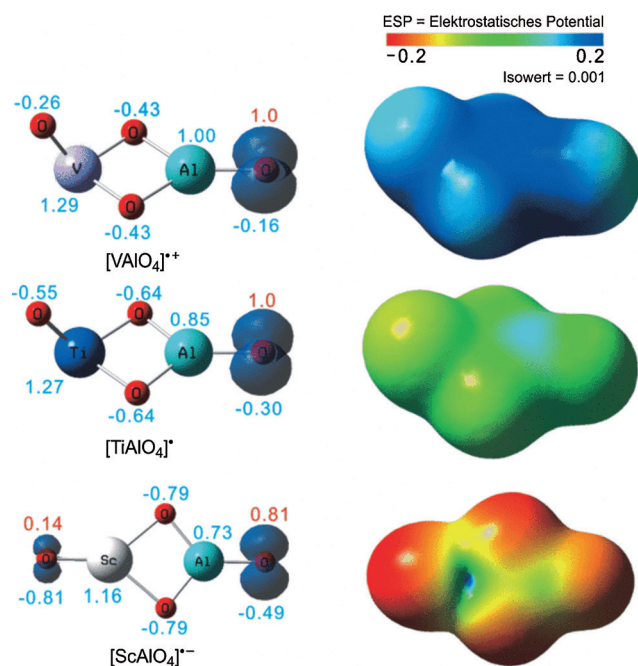


Abbildung 13. Ladungs- und Spindichte-Verteilungen in den isoelektronischen Clustern $[\text{VAIO}_4]^+$, $[\text{TiAlO}_4]^+$ und $[\text{ScAlO}_4]^+$. Für die Strukturen auf der linken Seite sind die Mulliken-Ladungswerte für die jeweiligen Atome in Blau und die Mulliken-Spinverteilungen in Rot angegeben (entlehnt aus Lit. [93]).

von Aluminiumatomen sind in der Lage, CH_4 bei Raumtemperatur zu aktivieren.^[97] Wirft man einen Blick auf die heteronuklearen Cluster $[\text{V}_{4-n}\text{P}_n\text{O}_{10}]^{+}$,^[80] $[(\text{V}_2\text{O}_5)_n(\text{SiO}_2)_m]^{+/-}$ ($n=1, 2$; $m=1-4$)^[98] oder $[\text{V}_n\text{Al}_m\text{O}_x]^{+/-}$,^[99] stellt man fest, dass sie alle eine hohe Spindichte am terminalen Sauerstoffatom aufweisen, das aber gerade *nicht* an das Übergangsmetall Vanadium, sondern an das Hauptgruppenatom gebunden ist, also P-O_t , Si-O_t und Al-O_t . Die V=O_t -Einheit hingegen verhält sich vollkommen inert. Dies wirft erneut die Frage auf, wie das aktive Zentrum in heteronuklearen Oxoclustern beschaffen ist und welche spezifische Rolle die verschiedenen Bestandteile eines heterogenen Katalysators eigentlich spielen.

3.2. Das Rätsel um die Reaktivität des Systems $[\text{V}_n\text{P}_{4-n}\text{O}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_x$ ($n=0-4$; $x=4, 6$)

Gemeinsam ist den thermischen Reaktionen aller Cluster $[\text{V}_n\text{P}_{4-n}\text{O}_{10}]^{+}$ gegenüber CH_4 , dass der C-H-Bindungsbruch leicht und mit einer Effizienz von $> 60\%$ relativ zur Kollisionsrate erfolgt.^[85,96,100] Ferner, unabhängig von der Zusammensetzung des Clusters, findet der HAT von CH_4 über einen direkten Pfad statt, wie in Abbildung 14 exemplarisch für den Jahn-Teller-verzerrten, tetraedrischen Käfig $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$ dargestellt ist.^[68,96] Wie hingegen aus Tabelle 1 hervorgeht, wird bei der Reaktion dieser Cluster mit C_2H_x ($x=4, 6$) ein völlig anderes Szenario beobachtet,^[81,100-102] und angesichts dieser unerwarteten Produktverteilungen stellen sich folgende Fragen:

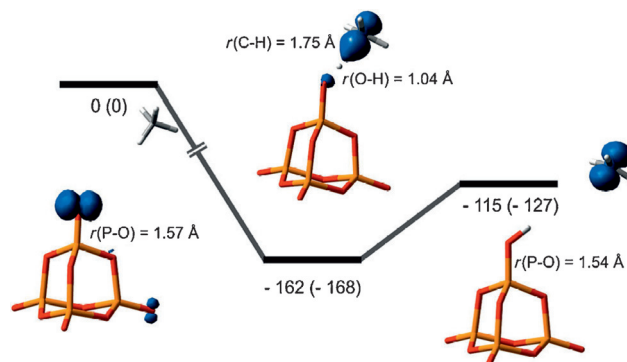


Abbildung 14. Potentialenergiefläche für die Reaktion von $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$ mit CH_4 (gelb P, rot O); die relativen Energien aus DFT- und CCSD(T)-Rechnungen (letzte in Klammern) sind Nullpunktsschwingungskorrigiert (unskaliert) in kJ mol^{-1} , und ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; die blauen Isoflächen veranschaulichen die Spindichten (entlehnt aus Lit. [68]).

Tabelle 1: Produktverteilung in den Reaktionen von $[\text{V}_n\text{P}_{4-n}\text{O}_{10}]^{+}$ ($n=0, 2-4$).^[81]

	OAT	C_2H_4 HAT	ODH	OAT	C_2H_6 HAT	ODH
$[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$	100	–	–	–	–	100
$[\text{V}_3\text{PO}_{10}]^{+}$	–	36	64	–	79	21
$[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^{+}$	–	38	62	–	83	17
$[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$	–	100	–	–	100	–

- 1) Welche Reaktionsmechanismen kommen für die Reaktionen dieser VPO-Cluster mit diesen Substraten infrage?
- 2) Warum findet für das System $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_4$ ausschließlicher O-Atomtransfer statt, während bei Gegenwart eines einzigen Phosphoratoms kein OAT mehr beobachtet wird?
- 3) Warum vermittelt der homonukleare Cluster $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$ keine oxidative Dehydrierung (ODH) von C_2 -Kohlenwasserstoffen?

Ganz offensichtlich gilt für die Reaktionen dieser Oxidclusterionen das Motto: Die Zusammensetzung ist entscheidend.^[3,16,28] Mithilfe von DFT-Studien wurde versucht, Erklärungen zu liefern und Einblicke zu gewinnen,^[81] und für das System $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_4$ soll hier ein Teil der Ergebnisse zusammengefasst werden.

Dass für $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_4$ bevorzugt OAT beobachtet wird, während dieser Prozess für Systeme, die Phosphor enthalten, völlig ausbleibt, ist auf die unterschiedlichen Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) der terminalen V-O_t - und P-O_t -Bindungen zurückzuführen. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, steigt $\text{BDE}(\text{V-O}_t)$ an, wenn Phosphoratom im Cluster vorhanden sind. In $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$ beträgt $\text{BDE}(\text{V-O}_t)$ lediglich 280 kJ mol^{-1} , und dieser Wert ist um 71 kJ mol^{-1} geringer als der für $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^{+}$ berechnete; im Unterschied dazu betragen die BDEs der terminalen P-O_t -Bindungen in den heteronuklearen Clustern ca. 400 kJ mol^{-1} . Diese Daten sind im Einklang mit der Tatsache, dass die Grundzustandsstrukturen der Cluster mit P-Atomen eine P-O_t -Bindung aufweisen; ledig-

Tabelle 2: Auf dem B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/TZVP-Niveau berechnete BDEs (kJ mol^{-1}) der terminalen V-O_i- und P-O_i-Bindungen.^[81]

	$[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{4+}$	$[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^{4+}$	$[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{4+}$
BDE(V-O _i)	280	351	–
BDE(P-O _i)	–	396	399

lich $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{4+}$ enthält eine V-O_i-Bindung. Folglich ist in den P-dotierten Systemen zusätzlich zu den 280 kJ mol^{-1} noch weitere Energie nötig, um die inerte V=O-Bindung zu brechen. Während es für die heteronuklearen Cluster energetisch günstiger ist, ein Elektron aus der P=O- als eines aus der V=O-Bindung zu entfernen, sind die BDEs für einen P-O_i-Bindungsbruch aber immer noch so hoch, dass kein OAT aus heteronuklearen VPO-Clustern energetisch möglich ist.

Die Produktverteilungen in den miteinander konkurrierenden HAT- und ODH-Prozessen hängen von den relativen Energien ab, die erforderlich sind, um die entsprechenden Produkt-Ionen $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}\text{H}]^{3+}$ bzw. $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}\text{H}_2]^{2+}$ zu generieren. HAT führt zur Bildung eines geschlossenschaligen Produkt-Ions; parallel dazu erfolgt ein Spintransfer vom Cluster auf das entstehende Kohlenwasserstoffradikal. Im Zuge des zweiten H-Atomtransfers hingegen, der mit der Reduktion eines Vanadium- oder Phosphoratoms auf die Oxidationsstufe +IV einhergeht, entstehen wieder offenschalige Systeme. Da die Oxidationsstufe +IV für Phosphor ungünstig ist, findet für $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{4+}$ eher HAT als ODH statt. Die Gegenwart eines redoxaktiven Vanadiumatoms hingegen ermöglicht im Falle der heteronuklearen Oxidcluster die ODH-Reaktivität.

DFT-Rechnungen haben recht detaillierte mechanistische Einblicke geliefert (Abbildung 15).^[81] Der zunächst gebildete Begegnungskomplex **13** wirkt als Scheidepunkt für zwei verschiedene Reaktionskanäle A (OAT) und B (HAT und ODH). Auf Pfad A, der für das System $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{4+}/\text{C}_2\text{H}_4$ bereits von Castleman und Mitarbeitern identifiziert worden ist,^[103] führt eine 1,2-Wanderung (**TS13/14**) eines Wasserstoffatoms von der Sauerstoff-gebundenen Methylengruppe zur Bildung von Intermediat **14**.

Einige Unterschiede der untersuchten VPO-Cluster stehen in Zusammenhang mit den Spinverteilungen in **TS13/14** und Intermediat **14**. Da für Phosphor eine hohe Spindichte und die damit verbundene Reduktion $\text{P}^{+V} \rightarrow \text{P}^{+IV}$ energetisch ungünstig sind, ist der Spin in $^{14}\text{P}_4$ (also dem Intermediat, das nur Phosphoratome hat) an der C₂-Einheit lokalisiert, und die C-O-Bindung in der CH₃CHO-Einheit ist mit 1.472 \AA recht lang. Diese Eigenschaft sorgt dafür, dass **TS13/14** für das Vanadium-freie System energetisch ungünstig ist. Für die Spezies mit Vanadium ist die Bindungssituation hingegen ganz anders: 1) Die entsprechende C-O-Bindungslänge in **14** beträgt ca. 1.25 \AA , und 2) die Spindichte in **TS13/14** ist auf das Vanadiumatom des Clusters verschoben; folglich entspricht für diese Systeme die Wasserstoffverschiebung einer energetisch günstigeren 1,2-Hydridwanderung innerhalb einer kationischen, geschlossenschaligen C₂-Einheit (Abbildung 16).

Pfad B führt entweder zu HAT oder zu ODH, und beiden Prozessen gemeinsam ist Intermediat **16**. Entweder wird aus **16** das Vinylradikal $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$ unter Bildung von **17** freigesetzt, oder $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$ bindet erneut an das Sauerstoffatom der neu gebildeten Hydroxygruppe (**16** → **18**). Für Systeme mit Vanadium ist die Spindichte ausschließlich an einem der Vanadium-

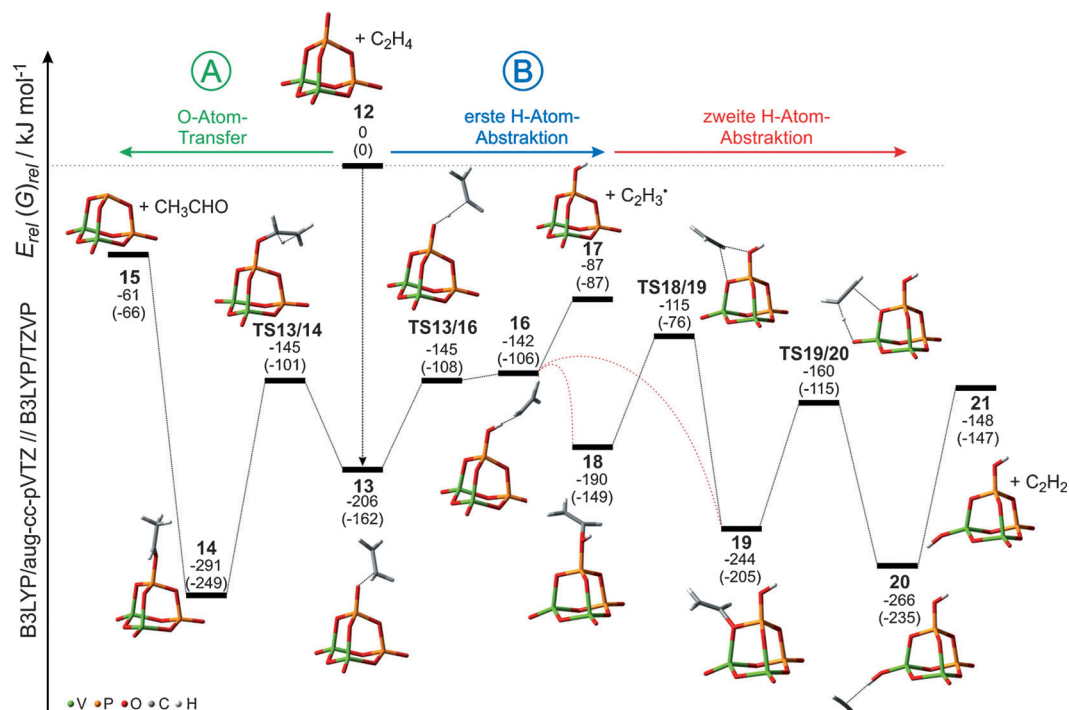


Abbildung 15. Potentialenergiefläche (PES) für die Reaktion von $[\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_{10}]^{4+}$ (**12**) mit C_2H_4 , berechnet auf dem B3LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/TZVP-Theorieniveau (grün V, gelb P, rot O, grau C, weiß H). Die elektronischen sowie die freien Gibbs-Energien (in Klammern) sind in kJ mol^{-1} gegeben und sind Nullpunktsschwingungs-korrigiert (entlehnt aus Lit. [81]).

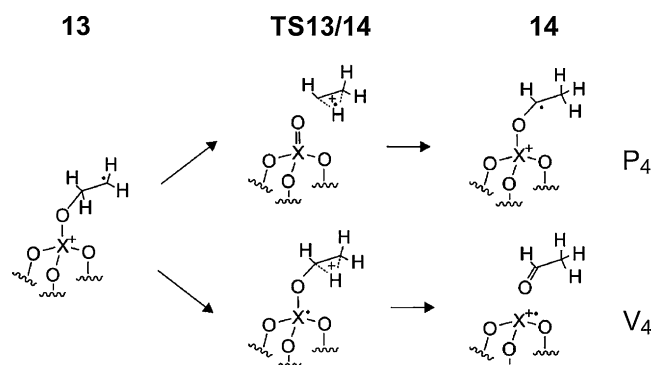


Abbildung 16. Der Prozess $13 \rightarrow \text{TS}_{13/14} \rightarrow 14$ für die homonuklearen Paare $[\text{X}_4\text{O}_{10}]^+/\text{C}_2\text{H}_4$ mit $\text{X} = \text{P}, \text{V}$ (entlehnt aus Lit. [81]).

atome innerhalb des Clustergerüsts lokalisiert, und die Reaktion wird durch den Transfer des C_2H_3 -Fragmentes auf ein verbrückendes, Vanadium-gebundenes Sauerstoffatom fortgesetzt ($18 \rightarrow 19$). Der ODH-Prozess wird durch den Transfer eines weiteren Wasserstoffatoms von der terminalen CH_2 -Einheit auf das benachbarte $\text{V}=\text{O}$ -Zentrum abgeschlossen, und C_2H_2 kann aus dem letztlich gebildeten Intermediat **20** freigesetzt werden. Dass während des ODH-Prozesses $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ formal eine 1,2-Eliminierung stattfindet, konnte durch Markierungsexperimente belegt werden; bei der Reaktion mit $\text{CH}_2=\text{CD}_2$ erfolgt spezifisch der Transfer von HD auf das Clusterion.^[100]

Die Reaktivitätsmuster der gut untersuchten homonuklearen Cluster $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$ und $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$ bezüglich C_2H_4 sind in Einklang mit den berechneten Potentialenergieflächen.^[81] Für $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}$ ist der OAT sowohl kinetisch als auch thermodynamisch bevorzugt, und das Gleiche gilt für den HAT-Pfad im Falle von $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}$. Die Produktverteilung hinsichtlich OAT gegenüber HAT/ODH wird hauptsächlich durch die relativen Energien der Barrieren **TS13/14** und **TS13/16** in Abbildung 15 bestimmt. Beispielsweise ist die OAT-Übergangsstruktur **TS13/14** für das Paar $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_4$ energetisch am geringsten und steigt durch die Dotierung des Clusters mit Phosphoratomen. In Bezug auf den HAT-Pfad hat die Substitution eines Vanadiumatoms durch Phosphor jedoch nur eine geringe Auswirkung auf die Energie von **TS13/16**. Die Tatsache, dass im homonuklearen Fall $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^{+}/\text{C}_2\text{H}_4$ der zweite H-Atomtransfer nicht beobachtet wird, ist durch die ungünstige energetische Situation der entsprechenden Übergangsstruktur **TS19/20** zu erklären: Enthält der Cluster ausschließlich Phosphoratome, dominiert der Widerstand des Phosphors gegen die Oxidationsstufe +IV. Offensichtlich führt die Kombination eines Hauptgruppenelements (Phosphor) mit einem Nebengruppenelement (Vanadium) in diesen strukturell verwandten, Adamantan-ähnlichen, heteronuklearen Oxidclustern zu neuen Produktverteilungen verglichen mit ihren homonuklearen Analoga; außerdem offenbaren die heteronuklearen Cluster die Existenz bemerkenswerter kooperativer Effekte zwischen Metallen und Nichtmetallen in komplexen Oxostrukturen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In einem beeindruckenden Aufsatz zu fundamentalen Aspekten metallorganischer Chemie in der Gasphase bemerkten Armentrout und Beauchamp „... it remains a source of frustration to know so much about the reactions of transition-metal ions with hydrocarbons and yet have so many questions remain unanswered“.^[104] Komplexere Prozesse, die beispielsweise „freie“ Cluster umfassen, wurden als „largely shrouded in mystery“ angesehen,^[104] blieben damals also recht rätselhaft. Allerdings haben sich in den letzten beiden Jahrzehnten die Dinge gewandelt – und zwar glücklicherweise zum Besseren! Dies ist nicht zuletzt den atemberaubenden instrumentellen Entwicklungen geschuldet, die noch ein viertel Jahrhundert zuvor als schier unmöglich galten; auch die Fortschritte in der theoretischen Chemie und die Einführung neuer Konzepte, z. B. der Rolle elektronisch angeregter Zustände in thermischen Prozessen,^[105] stellen einen enormen Beitrag dar.

In diesem Kurzaufsatz wurde gezeigt, dass das enge Zusammenspiel aus Experiment und Theorie hervorragend geeignet ist, wichtige Probleme zu behandeln, die weit über die traditionelle Gasphasenchemie und -physik hinausgehen. Die Untersuchung dotierter Oxidcluster ermöglicht es konzeptionell, Eigenschaften wie die Ladungs- und Spinzustände eines Systems zu modifizieren, das aktive Zentrum eines Katalysators zu identifizieren, die Zusammenhänge zwischen dem Trägermaterial und der aktiven Komponente in einem mehrkomponentigen System aufzudecken sowie die Produktverteilungen konkurrierender Prozesse zu einem gewissen Grad zu beeinflussen und zu kontrollieren.

Abschließend ist festzuhalten, dass die Hoffnung gewachsen ist, einige der mechanistischen Vorgänge, die mit der Aktivierung kleiner Moleküle (beispielsweise Kohlendioxid, Wasserstoff, Methan oder Wasser) einhergehen, auf strikt molekularer Ebene verstehen zu können. Die Annahme scheint nicht vermessen, dass die Kluft, die zwischen der Chemie in der Gasphase und dem komplexen Verhalten auf Oberflächen oder in Lösung besteht, überwunden werden kann^[3,8,10,15] – vorausgesetzt, dass Wissenschaftler Gerhard



Abbildung 17. Vom Einfachen und Komplexen (von G. Ertl, Berlin, zur Verfügung gestellt.)

Ertls dezenten Hinweis über den Zusammenhang zwischen dem Einfachen und dem Komplexen beherzigen (Abbildung 17).^[106]

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Ich danke Andrea Beck, Dr. Maria Schlangen-Ahl und Dr. Nicole Rijs für die technische Unterstützung bei der Erstellung des Manuskripts und Dr. Burkhard Butschke für die Übersetzung ins Deutsche. Meinen derzeitigen und früheren Mitarbeitern schulde ich Dank für konzeptionelle, intellektuelle und praktische Beiträge sowie vielen verehrten Kollegen für steten Zuspruch und Kritik.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10090–10100
Angew. Chem. **2015**, 127, 10228–10239

- [1] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1740.
- [2] R. A. J. O'Hair, G. N. Khairalla, *J. Cluster Sci.* **2004**, 15, 331.
- [3] D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2336; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2388.
- [4] S. Yin, E. R. Bernstein, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, 321, 49.
- [5] M. Schlangen, H. Schwarz, *Catal. Lett.* **2012**, 142, 1265.
- [6] G. Ertl, T. Gloyna, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **2003**, 217, 1207.
- [7] J.-M. Thomas, R. Raja, D. W. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6456; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6614.
- [8] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3578.
- [9] H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, 54, 1413.
- [10] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 9255.
- [11] M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10614.
- [12] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2004**, 23, 1132.
- [13] R. Horn, G. Meste, M. Thiede, F. C. Jentoft, P. M. Schmidt, M. Bewersdorf, R. Weber, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4514.
- [14] G. E. Johnson, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman Jr., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 475, 1.
- [15] J. Sauer, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2015**, 145, 109.
- [16] A. W. Castleman Jr., K. H. Bowen, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12911.
- [17] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 845.
- [18] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Ciu, J. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 634.
- [19] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Petersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Jurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* **2012**, 336, 893.
- [20] J.-F. Wu, S.-M. Yu, W. D. Wang, Y.-X. Fan, S. Bai, C.-H. Zhang, Q. Gao, J. Huang, W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13567.
- [21] J. K. Edwards, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9192; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9332.
- [22] X. Zhang, G. Liu, G. Ganteför, K. H. Bowen, A. N. Alexandrova, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1596.
- [23] J.-H. Meng, S.-G. He, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 3890.
- [24] C. Heinemann, H. H. Cornehl, D. Schröder, M. Dolg, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2463.
- [25] H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10096; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10276.
- [26] V. J. F. Lapoutre, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. Oomens, J. M. Bakker, A. Sweeney, A. Mookherjee, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 4115.
- [27] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3676.
- [28] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 1233.
- [29] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2003**, 22, 3809.
- [30] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 121; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 124.
- [31] F. Xia, J. Chen, Z. Cao, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 418, 386.
- [32] L. Jiang, T. Wende, P. Claes, S. Bhattacharyya, M. Sierka, G. Meijer, P. Lievens, J. Sauer, K. Asmis, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 11187.
- [33] K. R. Asmis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 9270.
- [34] B. Helmich, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 8441.
- [35] D. J. Harding, A. Fielicke, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3258.
- [36] R. Bell, K. A. Zemski, K. P. Kerns, H. T. Deng, A. W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1733.
- [37] N. Dietl, T. Wende, K. Chen, L. Jiang, M. Schlangen, X. Zhang, K. R. Asmis, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3711.
- [38] K. R. Asmis, G. Meijer, M. Brümmer, C. Kaposta, G. Santambrogio, L. Wöste, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6461.
- [39] H.-J. Freund, G. Meijer, M. Scheffler, R. Schlögl, M. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10064; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10242.
- [40] Q. Liu, S.-G. He, *Chem. J. Chin. Univ.* **2014**, 35, 665.
- [41] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe, M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 104308.
- [42] D. M. Popolan, M. Nöbler, R. Mitrić, T. M. Bernhardt, V. Bonačić-Koutecký, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 7865.
- [43] D. M. Popolan, M. Nössler, R. Mitrić, T. M. Bernhardt, V. Bonačić-Koutecký, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 951.
- [44] H. T. Le, S. M. Lang, J. de Haeck, P. Lievens, E. Janssens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 9350.
- [45] Z.-C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12351; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12559.
- [46] G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman Jr., *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 4732.
- [47] J.-B. Ma, Z.-C. Wang, M. Schlangen, S.-G. He, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1226; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1264.
- [48] W. Lai, C. Lui, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5556; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5652.
- [49] G. E. Johnson, R. Mitrić, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13912.
- [50] G. E. Johnson, R. Mitrić, M. Nössler, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5460.
- [51] M. Nöbler, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman Jr., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 407; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 417.
- [52] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, 115, 301.
- [53] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, 36, 153.
- [54] Y. D. Kim, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 238, 17.
- [55] T. M. Bernhardt, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 243, 1.
- [56] Z. Yuan, X.-N. Li, S.-G. He, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 1585.
- [57] X.-N. Li, Z. Yuan, S.-G. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3617.
- [58] Z.-Y. Li, Z. Yuan, X.-N. Li, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 14307.
- [59] D. Widmann, R. J. Behm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10241; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10424.

- [60] L. Li, A. Wang, B. Qiao, J. Lin, Y. Huang, X. Wang, T. Zhang, *J. Catal.* **2013**, 299, 90.
- [61] H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4442; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4580.
- [62] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4412; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4512.
- [63] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1973; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2126.
- [64] D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 18114.
- [65] G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 18108.
- [66] M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2009**, 10155.
- [67] J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1170.
- [68] N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5544; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5638.
- [69] Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, J.-B. Ma, S.-G. He, X.-L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 1925.
- [70] X.-L. Ding, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 382.
- [71] M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretschmar, H. Schwarz, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 142.
- [72] A. Fiedler, I. Kretschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9941.
- [73] 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.
- [74] M. K. Beyer, C. B. Berg, V. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1840.
- [75] Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, Z.-C. Wang, S.-G. He, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1736.
- [76] X.-X. Zhao, X.-L. Ding, Y.-P. Ma, Z.-C. Wang, S.-G. He, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, 127, 449.
- [77] 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.
- [78] a) Y.-X. Zhao, Z.-Y. Li, Z. Yuan, X.-N. Li, S.-G. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9482; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9636; b) zur Rolle eines Gold-Atoms in der durch $[\text{AuNbO}_3]^+$ vermittelten Umwandlung $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$: L. N. Wang, Z.-X. Zhou, X.-N. Li, T.-M. Mei, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 6957.
- [79] Z.-C. Wang, T. Weiske, R. Kretschmer, M. Schlangen, M. Kaupp, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16930.
- [80] L.-H. Tian, T.-M. Ma, X.-N. Li, S.-G. He, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11205.
- [81] N. Dietl, X. Zhang, C. van der Linde, M. K. Beyer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 3017.
- [82] S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, R. Schlögl, R. Schomäcker, *Catal. Rev.* **2011**, 53, 424.
- [83] 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.
- [84] A. Oda, H. Torigore, A. Itadani, T. Okhubo Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 15234.
- [85] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4681; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4797.
- [86] N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4966; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5068.
- [87] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5705; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5835.
- [88] 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.
- [89] J. Li, X.-N. Wu, M. Schlangen, S. Zhou, P. González-Navarrete, S. Tang, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 5074; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 5163.
- [90] Z.-Y. Li, Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11728.
- [91] W. Liu, Y. Zhao, R. Zhang, Y. Li, E. J. Lavernia, Q. Jiang, *ChemPhysChem* **2009**, 10, 3295.
- [92] H. Hirao, H. Chen, M. A. Carvajal, Y. Wang, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3319.
- [93] Z.-C. Wang, S. Yin, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **2013**, 139, 194313.
- [94] Z.-C. Wang, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, J.-B. Ma, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 489, 25.
- [95] K. Kourtakis, L. Wang, E. Thompson, P. L. Gai, *Appl. Catal. A* **2010**, 376, 40.
- [96] N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4861; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4955.
- [97] S. Feyel, J. Döbler, R. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1946; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1972.
- [98] X.-L. Ding, Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, Z.-C. Wang, J.-B. Ma, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11463.
- [99] Z.-C. Wang, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, J.-B. Ma, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 3449.
- [100] 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.
- [101] N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 11100.
- [102] N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4452.
- [103] D. R. Justes, R. Mitrić, N. A. Moore, V. Bonačić-Koutecký, W. A. Castleman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6289.
- [104] P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 315.
- [105] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 139.
- [106] G. Ertl, *Bohlmann Lecture*, Technische Universität Berlin, 4.12.2009.

Eingegangen am 23. Januar 2015
Online veröffentlicht am 18. Juni 2015