

Methanaktivierung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201607864
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201607864Thermische Methanaktivierung durch $[\text{Si}_2\text{O}_5]^+$ und $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$:
Reaktivitätssteigerung durch Hydrierung

Xiaoyan Sun, Shaodong Zhou, Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

Professor K. C. Nicolaou zum 70. Geburtstag gewidmet

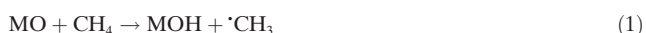
Abstract: Die thermischen Reaktionen von Methan mit den sauerstoffreichen Cluster-Kationen $[\text{Si}_2\text{O}_5]^+$ und $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ wurden mit Fourier-Transformations-Ionencyclotronresonanz-(FT-ICR)-Massenspektrometrie und modernen quantenchemischen Rechnungen untersucht. Während $[\text{Si}_2\text{O}_5]^+$ gegenüber Methan inert ist, vermittelt das hydrierte Kation $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ die H-Abstraktion von Methan mit einer Effizienz von 28 % bezogen auf die Stoßrate. Der Mechanismus dieses Prozesses wurde eingehend untersucht, und die Ursachen der enorm unterschiedlichen Reaktivitäten beider Cluster konnten aufgeklärt werden.

Die Umwandlung von in der Natur reichlich vorhandenem Methan in höherwertige Produkte wie Methanol, Formaldehyd oder Ethylen ist nach wie vor von großem Interesse.^[1] So wird etwa eine die Reaktion einleitende $\text{H}_3\text{C-H}$ -Aktivierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der oxidativen Dehydrierung und Dimerisierung von Methan angesehen.^[2] Dieser Bindungsbruch erfordert normalerweise sehr hohe Temperaturen, konnte jedoch durch einige Metalloxide eingeleitet werden.^[2,3]

Siliciumoxide werden häufig als Trägersubstanz für Metalloxidkatalysatoren zur Methanaktivierung eingesetzt.^[4] Wohldefinierte Katalysatoren auf Siliciumoxidträgern können sich bei der C-H-Aktivierung von ähnlichen Katalysatoren auf anderen Trägermaterialien deutlich in der Aktivität, Selektivität und Stabilität unterscheiden.^[5] Darüber hinaus gibt es Studien, nach denen auch Siliciumoxide selbst die direkte Oxidation von Methan zu Formaldehyd katalytisch ermöglichen.^[6] Das Verständnis der mechanistischen Aspekte der C-H-Aktivierung durch Siliciumoxide ist jedoch trotz der Verwendung vieler Methoden zur Oberflächencharakterisierung immer noch ziemlich dürrig.^[7]

Durch die Untersuchung von Gasphasenreaktionen zwischen Oxidclustern und Methan konnten wichtige Erkenntnisse über die Elementarschritte katalytischer Prozesse gewonnen und damit grundlegende physikalische und chemische Eigenschaften katalytischer Materialien auf molekularer Ebene aufgedeckt werden.^[8] In zahlreichen Studien zur Reaktivität von Oxidclustern gegenüber Methan wurde beispielsweise eine hohe Spindichte an einem terminalen O-

Atom als Schlüsselmerkmal für eine effiziente Wasserstoffatomübertragung [hydrogen-atom transfer, HAT; Gl. (1)], unter thermischen Bedingungen identifiziert.^[8c,9]



Der Reaktivität von Siliciumoxidclustern gegenüber Methan wurde bisher eher geringe Beachtung geschenkt, obwohl solche Arbeiten helfen könnten, die Funktion von Siliciumoxiden als Trägermaterial aufzuklären oder ihre Rolle als genuin katalytische Spezies zu eruieren; in der kondensierten Phase dagegen sind einige dieser Fragen eingehend behandelt worden. Aus der Gasphase ist nur bekannt, dass $[\text{SiO}]^{+}$ ^[10] und $[\text{OSiOH}]^{+}$ ^[11] unter thermischen Bedingungen mit Methan reagieren; während $[\text{SiO}]^{+}$ ausschließlich eine HAT von CH_4 unter Bildung von $\cdot\text{CH}_3$ vermittelt,^[10] liefert $[\text{OSiOH}]^{+}$ nicht nur CH_3OH , sondern auch – unter Abspaltung von Wasser – das Produkt-Ion $[\text{SiOCH}_3]^+$.^[11] Im Folgenden berichten wir über experimentelle und theoretische Ergebnisse zur Reaktivität der Siliciumoxidcluster $[\text{Si}_2\text{O}_5]^+$ und $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ gegenüber CH_4 . Im Gegensatz zum inerten $[\text{Si}_2\text{O}_5]^+$ vermittelt der hydrierte Oxidcluster $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ unter thermischen Bedingungen eine effiziente HAT. Die Ursachen dieser stark unterschiedlichen Reaktivitäten wurden anhand von Berechnungen der elektronischen Strukturen aufgeklärt.

Lässt man $[\text{Si}_2\text{O}_5]^+$ mit CH_4 wechselwirken, lassen sich innerhalb der Nachweisgrenze keine Produkt-Ionen identifizieren. Das hydrierte Cluster-Ion $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ (m/z 138) entstand in der HAT-Reaktion von $[\text{Si}_2\text{O}_6]^+$ mit Wasser; weitere experimentelle und theoretische Details finden sich in den Hintergrundinformationen. Die FT-ICR-Massenspektren der Reaktion von massenselektierten und thermalisierten $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ -Ionen mit Methan wie auch mit Argon und Hintergrundverunreinigungen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Wie aus Abbildung 1 a hervorgeht, wird das Produkt-Ion $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_3]^+$ (m/z 139) auch dann gebildet, wenn nur Argon in die Zelle eingeleitet wird. Dies weist darauf hin, dass die $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ -Ionen mit Verunreinigungen, wie Wasser oder Kohlenwasserstoffen, reagieren; beide sind als Hintergrundgase in der ICR-Zelle vorhanden oder werden zusammen mit Argon eingeschleust. Ein Vergleich der Abbildungen 1 a und 1 b belegt jedoch eindeutig die HAT von Methan, denn die Intensität des Produkt-Ions $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_3]^+$ ist viel höher als im Experiment mit Argon bei gleichem Druck. Darüber hinaus wird die C-H(D)-Aktivierung durch Markierungsexperimente mit CD_4 und CH_2D_2 bestätigt (Abbildungen 1 c,d):

[*] Dr. X. Sun, Dr. S. Zhou, 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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201607864> zu finden.

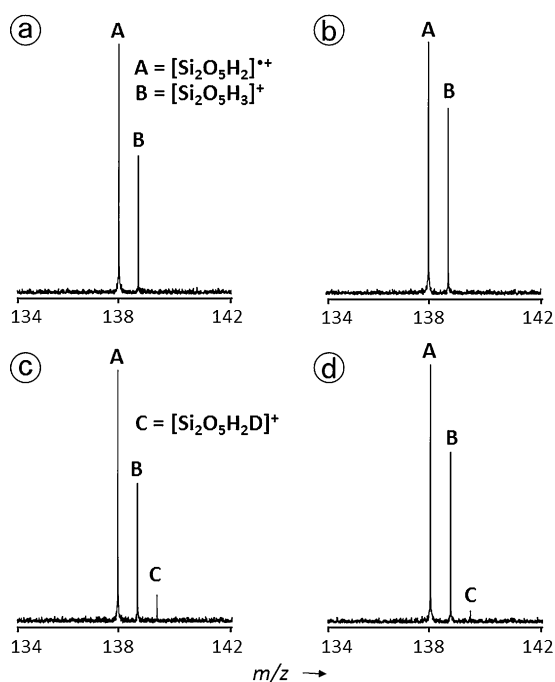


Abbildung 1. Massenspektren der thermischen Reaktion von $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ mit a) Ar, b) CH_4 , c) CD_4 und d) CH_2D_2 bei einem Druck von 5.0×10^{-10} mbar und einer Reaktionszeit von 10 s.

$[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2\text{D}]^+$ -Ionen entstehen unter Abspaltung von $\cdot\text{CD}_3$ bzw. $\cdot\text{CH}_2\text{D}$.

Die molekulare Geschwindigkeitskonstante k ($[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+/\text{CH}_4$) beträgt $1.82 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, was einer Effizienz von 28 % bezogen auf die Stoßrate entspricht.^[12] Nach einer älteren Arbeit^[13] sind diese Messungen aufgrund der Unsicherheit bei der Bestimmung des Absolutdrucks mit einem Fehler von $\pm 30\%$ behaftet. Die molekulare Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ mit CD_4 beträgt nur $k = 1.25 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; dies spricht für einen intermolekularen kinetischen Isotopeneffekt $\text{KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ von 1.5.

Mechanistische Einblicke in die einzelnen Schritte der C-H-Aktivierung durch $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ konnten durch quantenchemische Rechnungen gewonnen werden. Das globale Minimum des Vorläufer-Ions $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ entspricht einer rautenförmigen Struktur, in der

beide Si-Atome von terminalen OH-Gruppen koordiniert sind; darüber hinaus trägt ein Si-Atom ein terminales O-Atom, an dem die gesamte Spindichte lokalisiert ist (Abbildung 2 und Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Reaktion von $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ mit CH_4 beginnt, wie im schwarzen Energieprofil in Abbildung 2 gezeigt, mit der Bildung des Begegnungskomplexes **1**, in dem Methan an die terminale Oxogruppe von $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ koordiniert ist. Die sich anschließende C-H-Aktivierung liefert über den Übergangszustand **TS1/2** unter Übertragung des Wasserstoffatoms den Komplex **2** (-119 kJ mol^{-1}), in dem das Methylradikal über das Wasserstoffatom der neugebildeten OH-Gruppe schwach an den Cluster gebunden ist. Die C-H-Bindung in **TS1/2** ist nur 0.04 \AA länger als in freiem Methan, was auf eine frühe Übergangsstruktur hinweist.^[14] Die exotherme HAT-Reaktion (-95 kJ mol^{-1}) schließt mit der Freisetzung des $\cdot\text{CH}_3$ -Radikals aus **2** unter Bildung des Produkt-Ions $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_3]^+$ ab. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des Übergangszustands **TS1/2**, der unter thermischen Bedingungen erreichbar ist. Der alternative Rebound-Mechanismus zur Erzeugung von Methanol und $[\text{Si}_2\text{O}_4\text{H}_2]^+$ aus **2** ist kinetisch und entropisch viel weniger günstig (mit ca. 70 kJ mol^{-1} endotherm); er kann daher nicht mit der HAT-Reaktion konkurrieren.

Die hohe Lewis-Acidität von Silicium lässt erwarten, dass ein noch stabilerer Begegnungskomplex existieren sollte, in dem Methan an das dreifach koordinierte Si-Atom in $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ gebunden ist. Tatsächlich ist Addukt **3** energetisch günstiger als der Begegnungskomplex **1** (-61 kJ mol^{-1} für **3**, -12 kJ mol^{-1} für **1**). Methan koordiniert in **3** *cis* zur terminalen Oxogruppe des gegenüberliegenden Si-Atoms. Für die sich anschließende C-H-Aktivierung sind mehrere Szenarien

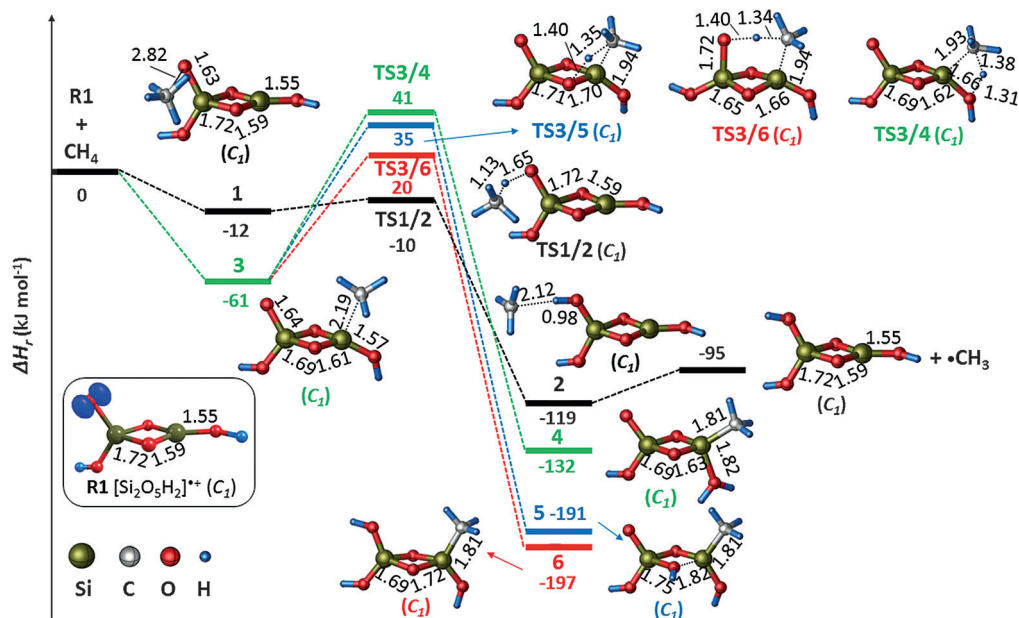


Abbildung 2. Vereinfachte Potentialfläche (PES) und ausgewählte Strukturinformationen für einige in der Reaktion von Dublett- $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^+$ mit CH_4 auftretende Spezies, berechnet auf dem CCSD(T)/def2-TZVP//M06-2X/def2-TZVP-Niveau. Ausgewählte Bindungslängen sind in \AA angegeben; zur besseren Übersicht wurde auf Ladungen verzichtet. Die Struktur von $[\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2]^{++}$ (C_1) im Grundzustand ist gerahmt abgebildet. Die blauen Iso-Oberflächen stellen die Mulliken-Spindichten dar.

möglich. Doch die denkbaren Übergangsstrukturen **TS3/4,5,6** liegen alle energetisch viel höher als **TS1/2**; außerdem befinden sie sich oberhalb des Eintrittskanals und können daher unter thermischen Bedingungen nicht erreicht werden. Nach einer NBO-Analyse der HAT auf die OH-Gruppe besetzt das Elektronenpaar der ursprünglichen H₃C-H-Bindung ein σ -(Si-C)-Orbital und bildet so die Si-C-Bindung, während das verbliebene Proton mit dem freien Elektronenpaar des O-Atoms der OH-Einheit in Wechselwirkung tritt; diese Merkmale sind typisch für eine protonengekoppelte Elektronenübertragung (proton-coupled electron transfer, PCET).^[15] Die für einen solchen Prozess erforderliche ziemlich starke Schwächung der Si-OH-Bindung (Verlängerung von 1.57 Å in **3** auf 1.82 Å in **4**, Abbildung 2) verursacht eine beachtliche kinetische Barriere von 41 kJ mol⁻¹ relativ zum Eintrittskanal. Ist ein verbrückendes O-Atom das aktive Zentrum, muss für die Bildung der O-H- und Si-C-Bindungen eine Si-O-Bindung in einem formalen Metathese-Prozess gespalten werden; auch dieser Prozess ist mit einer nicht zu überwindenden Barriere verbunden (35 kJ mol⁻¹; **TS3/5**). Der energetisch günstigste dieser drei Reaktionswege ist die transannulare H-Übertragung von CH₄ auf die Oxogruppe über **TS3/6** (Abbildung 2, rote Linie). Allerdings sind die Strukturänderungen beim Übergang zu **TS3/6** energetisch sehr viel anspruchsvoller als beim Übergang zu **TS1/2**, sodass **TS3/6** letztlich mit **TS1/2** nicht konkurrieren kann. Damit führen alle drei Bindungsaktivierungen über den Begegnungskomplex **3** zwar zu ziemlich stabilen Komplexen (**4**, **5** oder **6**), deren Stabilität auf einer starken Si-C-Bindung beruht, doch sind diese Reaktionen kinetisch weniger attraktiv.

Die große Bedeutung einer hohen Spindichte an dem Sauerstoffatom, auf das ein Wasserstoffatom übertragen wird, wurde bereits eingehend durch quantenchemische Rechnungen belegt und durch zahlreiche experimentelle Gasphasenstudien bestätigt.^[9] Die hier beschriebenen erheblich unterschiedlichen Reaktivitäten von [Si₂O₅]⁺ und [Si₂O₅H₂]⁺ können ebenfalls auf Unterschiede in der Spindichte zurückgeführt werden. In der Struktur von [Si₂O₅]⁺ im Dublett-Grundzustand lässt sich eine an ein Si-Atom gebundene Superoxideinheit erkennen (Abbildung 3, eingerahmte Struktur). Der Spin ist gleichmäßig über diese beiden O-Atome verteilt (jeweils 0.53 e). Eine HAT von Methan auf eines der Superoxid-Sauerstoffatome – Reaktionsweg A in Abbildung 3 – ist deshalb kinetisch durch eine Barriere von 23 kJ mol⁻¹ relativ zum Eintrittskanal gehindert. Zusätzlich zu dieser Reaktion konnte ein energetisch etwas weniger anspruchsvoller Weg, Reaktionsweg B, **9** → **TS9/10** → **10**, auf der Dublett-Potentialfläche lokalisiert werden. Dabei bindet das Substrat an die freie Koordinationsstelle des stark Lewis-aciden dreifach koordinierten Si-Atoms, und das H-Atom wird auf das nichtradikalische, terminale O-Atom übertragen. Allerdings reicht hier, anders als beim jüngst beschriebenen [OSiOH]⁺/CH₄-System,^[11] die durch die Bildung des Begegnungskomplexes (**9**) gewonnene Energie nicht aus, um den Übergangszustand (**TS9/10**) energetisch unter den Eintrittskanal zu senken (39 kJ mol⁻¹ bei [Si₂O₅]⁺/CH₄, 104 kJ mol⁻¹ bei [OSiOH]⁺/CH₄); daher ist auch dieser Prozess unter thermischen Bedingungen nicht möglich. Ferner ist wegen der

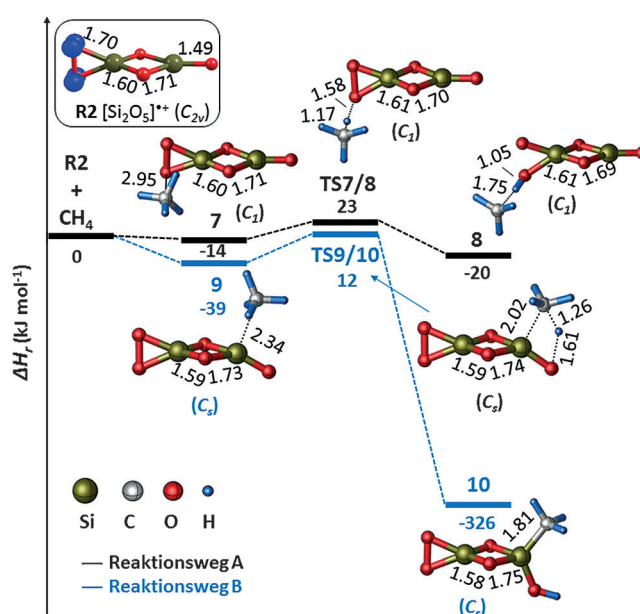


Abbildung 3. PES und ausgewählte Strukturinformationen für einige in der Reaktion von Dublett-[Si₂O₅]⁺ mit CH₄ auftretende Spezies, berechnet auf dem CCSD(T)/def2-TZVP//M06-2X/def2-TZVP-Niveau. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; zur besseren Übersicht wurde auf Ladungen verzichtet. Die Struktur von [Si₂O₅]⁺ (C_{2v}) im Grundzustand ist gerahmt abgebildet. Die blauen Iso-Oberflächen stellen die Mulliken-Spindichten dar. Die relativen Energien von **TS7/8** und **TS9/10** entsprechen ungefähr der Genauigkeit der Rechnungen; dass die Reaktionen kinetisch gehindert sind, entspricht aber den experimentellen Beobachtungen. Schwarz: Reaktionsweg A, hellblau: Reaktionsweg B.

Spaltung einer Si=O- π -Bindung die absolute Barriere für die HAT von CH₄ zum terminalen O-Atom höher als für die HAT zur Superoxideinheit (51 gegenüber 37 kJ mol⁻¹). Bei dem durch Hydrierung gebildeten [Si₂O₅H₂]⁺-Ion dagegen ist die Spindichte am terminalen O-Atom hoch (0.95 e). Somit begünstigt die Wechselwirkung des sauerstoffzentrierten Radikals im Cluster mit der C-H-Bindung von Methan eine effiziente C-H-Spaltung; dies verdeutlicht erneut die wichtige Rolle einer hohen Spindichte am aufnehmenden O-Atom.

Die durch das Hinzufügen von Wasserstoff erhöhte Reaktivität in der Methanaktivierung wurde bereits früher für andere Gasphasen-Ionen beschrieben, z. B. für [HNbN]⁻^[16] und [OSiOH]⁺,^[11] deren wasserstofffreie Cluster unter denselben Bedingungen nicht mit Methan reagieren. Obwohl die Wasserstoffatome von [HNbN]⁻ und [OSiOH]⁺ nicht direkt am Reaktionsgeschehen teilnehmen, wirkt sich ihre Gegenwart entweder auf die Ladung des aktiven Zentrums oder die Spindichteverteilung so aus, dass die Reaktion über andere Mechanismen ablaufen kann. Im hier vorgestellten System wird durch die Zugabe von Wasserstoff die Verteilung der Spindichte im Cluster so modifiziert, dass eine effiziente thermische HAT von Methan stattfindet. Wichtig ist zu erwähnen, dass eines der Si-Atome im Cluster-Ion [Si₂O₅H₂]⁺ wie in vielen realen Siliciumoxiddkatalysatoren von vier Sauerstoffatomen koordiniert ist.^[17]

Wir haben hier eine theoretische und experimentelle Studie zur thermischen Aktivierung von Methan beschrieben, die durch Hydrierung des $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{+}$ -Clusters möglich wurde; die Hydrierung bewirkt eine Umverteilung der Spindichte und damit die Erzeugung eines aktiven Zentrums in Form einer terminalen Oxogruppe. Letztere ermöglicht dann eine effiziente homolytische C-H-Spaltung. Der Befund einer thermischen Aktivierung von Methan durch ein mehrkerniges, sauerstoffreiches Siliciumoxid könnte nützliche Einsichten hinsichtlich der Reaktivität von komplexeren Siliciumoxid-basierten Katalysatorsystemen liefern.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft („UniCat“) unterstützt. Wir danken Dr. Jilai Li für hilfreiche Kommentare und Diskussionen und Dr. Thomas Weiske für technische Unterstützung.

Stichwörter: Gasphasenreaktionen · Methanaktivierung · Quantenchemische Rechnungen · Siliciumoxidcluster

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13345–13348
Angew. Chem. **2016**, 128, 13540–13543

- [1] a) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; b) J. R. Webb, T. Bolano, T. B. Gunnoe, *ChemSusChem* **2011**, 4, 37–49; c) R. Horn, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2015**, 145, 23–39; d) A. I. Olivos-Suarez, Á. Szécsényi, E. J. M. Hensen, J. Ruiz-Martínez, E. A. Pidko, J. Gascon, *ACS Catal.* **2016**, 6, 2965–2981.
- [2] a) J. H. Lunsford, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 970–980; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1059–1070; b) F. Cavani, F. Trifiro, *Catal. Today* **1999**, 51, 561–580; c) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, 63, 165–174; d) J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 220, 27–35; e) J. Sun, J. W. Thybaut, G. B. Marin, *Catal. Today* **2008**, 137, 90–102; f) M. Y. Sinev, Z. T. Fattakhova, V. I. Lomonosov, Y. A. Gordienko, *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, 18, 273–287; g) S. Arndt, G. Laugel, S. Levchenko, R. Horn, M. Baerns, M. Scheffler, R. Schlögl, R. Schomacker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2011**, 53, 424–514; h) U. Zavyalova, M. Holena, R. Schlögl, M. Baerns, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1935–1947; i) C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans, *ChemSusChem* **2012**, 5, 1668–1686; j) B. Zohour, D. Noon, S. Senkan, *ChemCatChem* **2013**, 5, 2809–2812; k) Y. Liang, Z. K. Li, M. Nourdine, S. Shahid, K. Takanabe, *ChemCatChem* **2014**, 6, 1245–1251.
- [3] a) F. Arena, A. Parmaliana, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 867–875; b) C. Coperet, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 656–680; c) Z. Guo, B. Liu, Q. H. Zhang, W. P. Deng, Y. Wang, Y. H. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3480–3524; d) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 3465–3520; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 3531–3589.
- [4] a) A. Parmaliana, F. Arena, V. Sokolovskii, F. Frusteri, N. Giordano, *Catal. Today* **1996**, 28, 363–371; b) L. D. Nguyen, S. Loridant, H. Launay, A. Pigamo, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *J. Catal.* **2006**, 237, 38–48; c) D. Baudouin, U. Rodemerck, F. Krumeich, A. de Mallmann, K. C. Szeto, H. Menard, L. Veyre, J. P. Candy, P. B. Webb, C. Thieuleux, C. Coperet, *J. Catal.* **2013**, 297, 27–34.
- [5] a) T. R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* **1990**, 66, 359–381; b) K. Muto, N. Katada, M. Niwa, *Appl. Catal. A* **1996**, 134, 203–215; c) P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal. A* **1998**, 170, 177–187; d) S. B. Wang, G. Q. M. Lu, *Appl. Catal. B* **1998**, 16, 269–277.
- [6] a) N. D. Spencer, *J. Catal.* **1988**, 109, 187–197; b) A. Parmaliana, F. Frusteri, D. Miceli, A. Mezzapica, M. S. Scurrell, N. Giordano, *Appl. Catal.* **1991**, 78, L7–L12; c) S. Qun, R. G. Herman, K. Klier, *Catal. Lett.* **1992**, 16, 251–261.
- [7] a) A. Parmaliana, F. Frusteri, A. Mezzapica, D. Miceli, M. S. Scurrell, N. Giordano, *J. Catal.* **1993**, 143, 262–274; b) A. Parmaliana, V. Sokolovskii, D. Miceli, F. Arena, N. Giordano, *J. Catal.* **1994**, 148, 514–523; c) K. Vikulov, G. Martra, S. Coluccia, D. Miceli, F. Arena, A. Parmaliana, E. Paukshtis, *Catal. Lett.* **1996**, 37, 235–239.
- [8] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1973–1995; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2126–2150; b) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2336–2354; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2388–2406; c) M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2009**, 10155–10165; d) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1170–1211; e) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10096–10115; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10276–10297; f) S. M. Lang, T. M. Bernhardt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 9255–9269; g) M. Schlangen, H. Schwarz, *Catal. Lett.* **2012**, 142, 1265–1278; h) D. J. Harding, A. Fielicke, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3258–3267; i) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10090–10100; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10228–10239.
- [9] Übersichten der letzten Jahre: a) Y. X. Zhao, X. L. Ding, Y. P. Ma, Z. C. Wang, S. G. He, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, 127, 449–465; b) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5544–5555; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5638–5650; c) X. L. Ding, X. N. Wu, Y. X. Zhao, S. G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 382–390; d) W. Z. Lai, C. S. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5556–5578; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5652–5676; e) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, 54, 1413–1431; f) H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, 629, 91–101.
- [10] N. Dietl, A. Troiani, M. Schlangen, O. Ursini, G. Angelini, Y. Apeloig, G. de Petris, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6662–6669.
- [11] X. Y. Sun, S. D. Zhou, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2016**, DOI: 10.1002/chem.201601981.
- [12] M. T. Bowers, J. B. Laudenslager, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4711–4712.
- [13] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom.* **1997**, 161, 175–191.
- [14] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 334–338.
- [15] Übersichten zur PCET der letzten Jahre: a) S. Hammes-Schiffer, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6937–6938; b) P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 7040–7061; c) J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6961–7001; d) D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4016–4093; e) A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 3381–3465; f) S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8860–8871; g) ein originärer PCET-Mechanismus im Zusammenhang mit der Aktivierung von CH_4 in der Gasphase ist beschrieben in: J. L. Li, S. D. Zhou, J. Zhang, M. Schlangen, T. Weiske, D. Usharani, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7973–7981.
- [16] J. B. Ma, L. L. Xu, Q. Y. Liu, S. G. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4947–4951; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 5031–5035.
- [17] A. Putnis, *An Introduction to Mineral Sciences*, Cambridge University Press, Cambridge, **1992**.

Eingegangen am 12. August 2016

Online veröffentlicht am 21. September 2016