

C-H-Aktivierung

DOI: 10.1002/ange.200600188

**Raumtemperaturaktivierung von Methan durch
das vierkernige Oxidclusterion $[V_4O_{10}]^{+**}$**

*Sandra Feyel, Jens Döbler, Detlef Schröder,
Joachim Sauer* und Helmut Schwarz**

*Professor Ernst-Ludwig Winnacker
zum 65. Geburtstag gewidmet*

Die selektive Aktivierung von C-H-Bindungen und die Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen, besonders die von Methan, sind als „heiliger Gral“ der Chemie bezeichnet worden.^[1] Die Aktivierung gesättigter Kohlenwasserstoffe ist

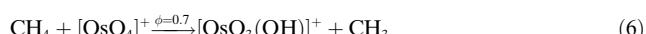
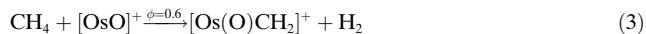
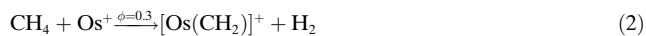
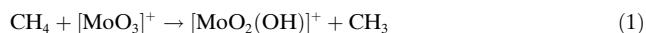
[*] Dr. J. Döbler, Prof. Dr. J. Sauer
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)
Fax: (+ 49) 30-2093-7136
E-mail: js@chemie.hu-berlin.de
Dipl.-Chem. S. Feyel, Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+ 49) 30-314-21102
E-mail: helmut.schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 546) unterstützt. S.F. wurde durch ein Stipendium des GRK352 gefördert.

unter anderem wegen der hohen hetero- und homolytischen Bindungsenergien, der geringen, wenn nicht gar negativen Elektronenaffinitäten, der großen Ionisierungsenergien, HOMO/LUMO-Lücken und pK_s -Werte der organischen Substrate eine besonders schwierige Aufgabe.^[2] Seit etwa Mitte der 1980er Jahre konnten einige dieser Hürden durch Reaktionen mit Übergangsmetallkomplexen genommen werden,^[1b,2,3] was zu der Feststellung führte, dass durch das detaillierte Verständnis der Mechanismen bei der Aktivierung und Funktionalisierung von C-H-Bindungen das rationale Design geeigneter Systeme zu einem realistischen Ziel wird.^[4] Dennoch steht die Entwicklung leistungsfähiger und zugleich ressourcenschonender Verfahren für die selektive Umwandlung von Rohstoffen wie Methan in Produkte höherer Wertschöpfung^[5a,b] bis zum heutigen Tage noch aus.^[5a,d]

Deutliche Fortschritte hat es im Hinblick auf das Verständnis der Elementarschritte dieser Reaktionen gegeben;^[1b] besonders tiefe Einblicke wurden in mechanistische Aspekte und die Rolle elektronischer Strukturen von Übergangsmetallen bei der C-H-Aktivierung in Gasphasenexperimenten erhalten. Hierbei war eine Kombination moderner massenspektrometrischer Methoden mit theoretischen Verfahren^[6] unter Berücksichtigung relativistischer Effekte besonders hilfreich.^[7]

Relativistische Effekte, die auch die Sonderrolle von Platin in den Shilov-Systemen erklären können,^[3c] sind der Grund für die starken Unterschiede im Verhalten von 3d- und 5d-Übergangsmetallociden. So reagiert beispielsweise $[\text{PtO}]^+$ stoßkontrolliert mit CH_4 (Reaktionseffizienz $\phi=1$) unter Bildung von H_2O und dem Carbenkomplex $[\text{Pt}(\text{CH}_2)]^+$ als Hauptprodukten,^[8] während das isoelektronische $[\text{NiO}]^+$ fünfmal langsamer reagiert und nur Ni^+ und CH_3OH liefert.^[9] Ähnlich wird Methan durch $[\text{FeO}]^+$ oxygeniert,^[9] während das 5d-Analogon $[\text{OsO}]^+$ ($\phi=0.6$) Methan selektiv zu $[\text{Os}(\text{O})\text{CH}_2]^+$ dehydriert.^[10] Hinsichtlich der formalen Oxidationsstufen von MO_n^+ -Ionen ($n=1-3$) fanden Kretzschmar et al. einen starken Einfluss der Zahl der O-Atome: Während das nackte Metallkation Mo^+ und die niederen Oxidationen $[\text{MoO}_n]^+$ ($n=1, 2$) überhaupt nicht mit Methan reagieren, führt das Radikalkation $[\text{MoO}_3]^+$ zu einer raschen, homolytischen C-H-Aktivierung [Gl. (1)].^[11] Vergleichbare Befunde erhielten Irikura und Beauchamp bei Gasphasenreaktionen der $[\text{OsO}_n]^+$ -Kationen ($n=0-4$) mit CH_4 ^[10] [Gl. (2)-(6)].



Im Falle von Osmium ist die Triebkraft der Reaktionen (2)-(4) offensichtlich die große $\text{Os}^+ \text{CH}_2$ -Bindungsenergie. Im Unterschied zu $[\text{MoO}_3]^+$,^[11] $[\text{ReO}_3]^+$ ^[10] und

$[\text{OsO}_4]^+$ ist $[\text{OsO}_3]^+$ nicht in der Lage, Methan zu aktivieren. Offenbar spielt in den Reaktionen mit CH_4 die jeweilige elektronische Struktur der $[\text{MO}_n]^+$ -Spezies eine entscheidende Rolle,^[6d,7b,12] ebenso wie die Clustergröße der Übergangsmetallocide, wie in anderem Zusammenhang^[6e] vorgeschlagen wurde. Auf den zweiten Aspekt wollen wir im Folgenden eingehen.

Hier werden wir die Reaktivität eines Vanadiumoxid-cluster-Kations als ein typisches Beispiel für Oxide früher 3d-Übergangsmetalle beschreiben. Wegen ihrer großen $\text{M}^+ \text{O}$ -Bindungsenergien^[12] reagieren die zweiatomigen Oxidkatonen früher 3d-Übergangsmetalle bei Raumtemperatur kaum oder gar nicht mit CH_4 .^[13] Wie wir zeigen werden, ist dieser Befund nicht auf mehrkernige Oxidcluster übertragbar, die als besser geeignete Modellsysteme für die Alkanaktivierung an Oberflächen vorgeschlagen wurden.^[9,14]

Die hier vorgestellten Experimente wurden an einem Quadrupol-Tandemmassenspektrometer mit Elektrospray-Ionisation (ESI) durchgeführt. Mithilfe von ESI lassen sich mehrkernige Vanadiumoxidionen der Zusammensetzung $[\text{V}_m\text{O}_n\text{H}_o]^+$ ($m=1-4$, $n=1-11$, $o=0-1$) erzeugen.^[15] Unter einer Vielzahl untersuchter $[\text{V}_m\text{O}_n\text{H}_o]^+$ -Kationen ermöglicht ausschließlich das formale d^0 -Radikalkation $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ eine spontane Abstraktion eines H-Atoms aus Methan [Gl. (7)],



wobei der Hydroxidcluster $[\text{V}_4\text{O}_9(\text{OH})]^+$ und ein neutrales Methylenradikal entstehen (Abbildung 1a). Beim Einsatz von CD_4 (Abbildung 1b) entstehen $[\text{V}_4\text{O}_9(\text{OD})]^+$ und CD_3 .

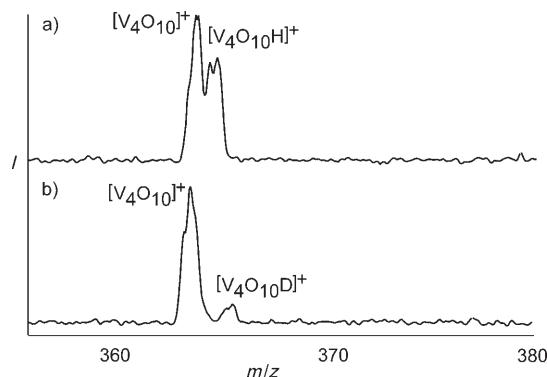
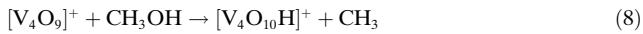


Abbildung 1. Reaktion von massenselektiertem $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ mit a) CH_4 und b) CD_4 .

Ferner ergibt sich aus den relativen Intensitäten der Produkte $[\text{V}_4\text{O}_{10}\text{H}]^+$ und $[\text{V}_4\text{O}_{10}\text{D}]^+$ in der Reaktion von $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ mit CH_2D_2 ein intramolekularer kinetischer Isotopeneffekt KIE = 1.3 ± 0.28 . Ein ähnlicher KIE von 2.0 wurde für das $[\text{MoO}_3]^+/\text{CH}_2\text{D}_2$ -System gefunden,^[11] was auf vergleichbare Aktivierungsmechanismen hindeutet. In dem hier verwendeten Multipol-Massenspektrometer lassen sich absolute Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (k_r) nur schwer direkt bestimmen. Daher wurde die gründlich untersuchte Reaktion von nacktem Pt^+ mit Methan als Referenz verwendet, um die relative Geschwindigkeitskonstante k_{rel} in absolute Werte umzurechnen, was $k_r([\text{V}_4\text{O}_{10}]^+) = (5.5 \pm 0.69) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$

($\phi=0.6$) ergibt.^[8a,16]

Einen anderen Zugang zur gleichen Potentialfläche bietet die Reaktion von massenselektiertem $[\text{V}_4\text{O}_9]^+$ mit neutralem Methanol, wobei $[\text{V}_4\text{O}_{10}\text{H}]^+ + \text{CH}_3$ als ein (wenngleich relativ unbedeutender) Produktpfad beschritten wird (Produktanteil 3%; Gl. (8)). Die Hauptreaktion besteht in einer



einfachen Addition unter Bildung von $[\text{V}_4\text{O}_9(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ (38%), ferner erfolgt O-Atom-Transfer unter Bildung von $[\text{V}_4\text{O}_8]^+$ (12%), wobei wahrscheinlich $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ als neutrale Produkte entstehen, eine Abspaltung von Formaldehyd mit $[\text{V}_4\text{O}_9\text{H}_2]^+$ als ionischem Produkt (9%), Dehydrierung unter Bildung von $[\text{V}_4\text{O}_9(\text{CH}_2\text{O})]^+$ (8%), Dehydratisierung zu $[\text{V}_4\text{O}_9\text{CH}_2]^+$ (21%) und Anlagerung von Methan unter Verlust eines O-Atoms (9%). Das Auftreten der Reaktion nach Gleichung (7) bedeutet, dass die Bindungsenergie der neu gebildeten O-H-Bindung des ionischen Clusters jene der C-H-Bindung in Methan (439 kJ mol^{-1})^[17] übertrifft. Die OH-Abstraktion nach Gleichung (8) impliziert eine untere Schranke von 367 kJ mol^{-1} für die Stärke der V-(OH)-Bindung im $[\text{V}_4\text{O}_{10}\text{H}]^+$ -Cluster.^[18]

Weitere experimentelle Einblicke in die mechanistischen Details der C-H-Aktivierung sind nur schwer erhältlich; als Alternative bieten sich nun quantenchemische Untersuchungen an. Nach B3LYP-Rechnungen hat das stabilste Isomer von $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ eine annähernd tetraedrische Käfigstruktur mit C_s -Symmetrie. Diese Käfigstruktur wurde bereits für neutrales V_4O_{10} als die stabilste unter einer Vielzahl von Strukturen vorausgesagt^[19] und im Falle des $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^-$ -Anions auch IR-spektroskopisch bestätigt.^[20] Im Radikalkation $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ fehlt ein Valenzelektron aus einer V=O-Bindung, was mit einer Verlängerung der entsprechenden Vandylbindung einhergeht (Abbildung 2). Die Spindichte gleicht in ihrer Form einem p-Orbital und ist vor allem am Vandylsauerstoff lokalisiert; ein geringer Anteil der Spindichte verteilt sich auf zwei der drei unmittelbar benachbarten O-Atome.

Die Anbindung des Methans an den Cluster und die anschließende H-Abstraktion sind mit einem bemerkenswert großen Energiegewinn von 122 kJ mol^{-1} verbunden (Abbildung 3). Es ist bemerkenswert, dass kein Begegnungskomplex des Typs $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+\cdot\text{CH}_4$ gefunden werden konnte, was darauf hindeutet, dass die H-Abstraktion ohne signifikante

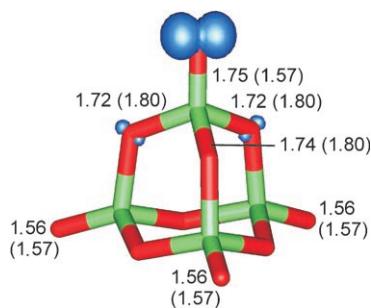


Abbildung 2. Struktur des stabilsten $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ -Isomers und dessen Spindichte (blaue Hervorhebung). Die V-O-Abstände in $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ und V_4O_{10} (in Klammern) sind in Å angegeben.

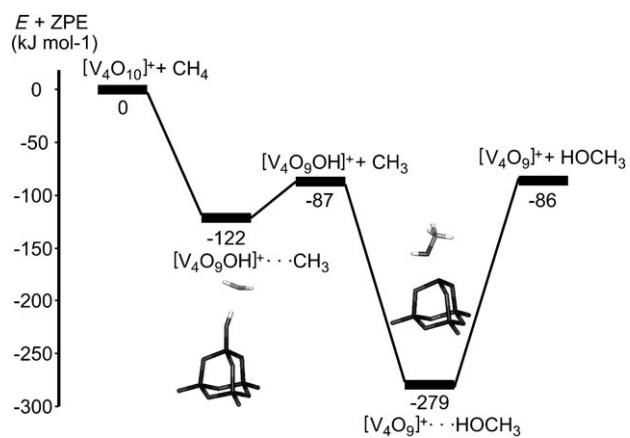


Abbildung 3. Energiediagramm der Reaktion von $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ mit Methan; für die Nullpunktsschwingung korrigierte Werte in kJ mol^{-1} relativ zum Eintrittspfad.

Barriere direkt zum Intermediat $[\text{V}_4\text{O}_{10}\text{H}]^+\cdot\text{CH}_3$ verläuft. In letzterem ist die Methylgruppe nur lose an das H-Atom der neu gebildeten Hydroxygruppe gebunden (C-H-Abstand: 1.819 \AA). Schließlich wird das Methylradikal unter Bildung von $[\text{V}_4\text{O}_{10}\text{H}]^+$ als ionischem Produkt abgespalten. Die berechnete Reaktionswärme von -87 kJ mol^{-1} und die vernachlässigbaren Barrieren sind in Einklang mit dem experimentell beobachteten Ablauf der Ionen/Molekül-Reaktion bei Raumtemperatur. Nach den Berechnungen ist auch die Wechselwirkungsenergie zwischen $[\text{V}_4\text{O}_9]^+$ und Methanol mit -193 kJ mol^{-1} erstaunlich hoch, was auf den Energiegewinn bei der Solvatation des nur dreifach koordinierten Vanadiumatoms in $[\text{V}_4\text{O}_9]^+$ zurückgeführt werden kann. Die Energie von getrenntem $[\text{V}_4\text{O}_9\text{OH}]^+ + \text{CH}_3$ ist nahezu identisch mit der des Eintrittspfads für $[\text{V}_4\text{O}_9]^+ + \text{HOCH}_3$, sodass der Verlust eines Methylradikals mit den anderen experimentell beobachteten Pfaden kaum konkurriert kann.

Zur Abklärung, ob die Reaktion nach Gleichung (7) tatsächlich ohne Barriere verläuft, wurde ihre Moleküldynamik (MD) simuliert (Abbildung 4). Ausgangspunkt ist eine optimierte Struktur von $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ mit CH_4 in einem fixierten V-C-Abstand von 6 \AA , um zu verhindern, dass Methan mit dem Cluster reagiert. Die Simulation beginnt mit der Aufhebung dieser Zwangsbedingung; die Anfangsgeschwindigkeit beträgt $v_0=0$, sodass die Reaktion nur durch die geringe attraktive Wechselwirkung zwischen Methan und dem Cluster angetrieben wird. Es sind keine Schwingungs- oder Rotationsenergien vorhanden. Innerhalb der ersten 450 fs der Simulation sinkt E_{pot} kontinuierlich, in Einklang mit einem quasi barrierefreien Prozess. Gleichzeitig zeigen sinkende O-H- und V-C-Abstände und ein schwach steigender C-H-Abstand das Fortschreiten der Reaktion an. Nach ca. 450 fs enthält das System 102 kJ mol^{-1} an innerer Energie, die in C-H- und O-H-Schwingungsmoden übergeht, was einer Oszillation des aktivierten H-Atoms zwischen dem Vandylsauerstoffatom und dem Methylkohlenstoffatom entspricht und sich in Fluktuationen von E_{pot} widerspiegelt. Abbildung 4 zeigt auch den V-C-Abstand, der bis 470 fs abnimmt und danach wieder leicht ansteigt. Dieser Anstieg weist auf die beginnende Abspaltung eines Methylradikals

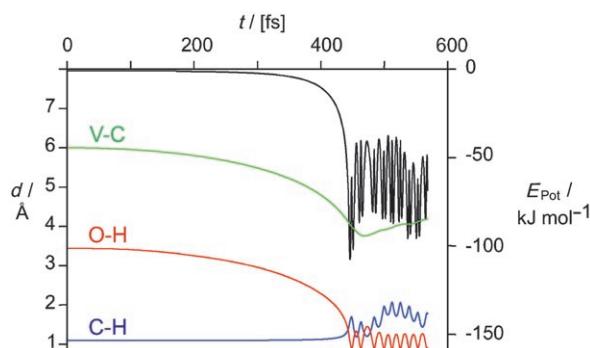
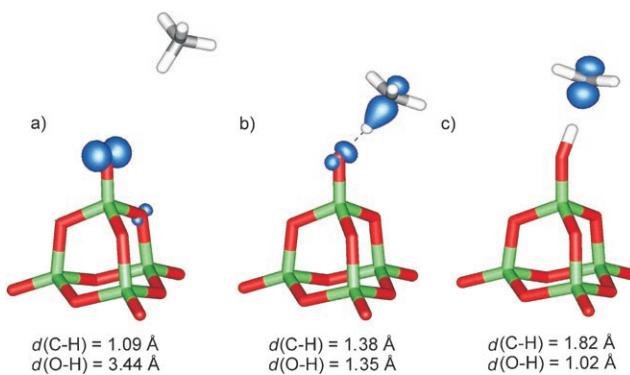


Abbildung 4. Zeitlicher Verlauf der potentiellen Energie E_{pot} und der Bindungslängen d bei der MD-Simulation der Reaktion von $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ mit Methan. Der Energieverlauf ist in Schwarz dargestellt, $d(\text{C}-\text{H})$ in Blau, $d(\text{O}-\text{H})$ in Rot und $d(\text{V}-\text{C})$ in Grün. Die Fluktuationen nach 450 fs beruhen auf Schwingungsanregung, wozu vor allem die O-H-Gruppe beiträgt.

hin, für deren Beobachtung in MD-Rechnungen jedoch wesentlich längere Simulationen erforderlich wären.

Das Fortschreiten der Reaktion zeigt sich auch in den Spindichten. Zu Beginn der Simulation ist die Spindichte ähnlich der in isoliertem $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ (Abbildung 2) und nur etwas stärker delokalisiert (Struktur (a) in Abbildung 5). Struktur (b) wurde durch MD-Simulation nach 443 fs erhalten und weist nahezu gleiche O-H- und C-H-Abstände auf, wobei die Spindichte zwischen dem Vanadylsauerstoffatom und dem C-Atom verteilt und entlang der O-H-C-Achse polarisiert ist. Im Produkt (c) ist die Spindichte vollständig auf die Methylgruppe übertragen und weist die Form eines p-Orbitals auf, bei leichter Verzerrung in Richtung der neu gebildeten OH-Gruppe. Der quasi barrierefreie Reaktionsverlauf kann auf den Radikalkationencharakter des $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ -Kations zurückgeführt werden.^[21]

Eine Kombination von experimentellen und theoretischen Methoden hat das erste Beispiel einer thermischen Aktivierung von Methan durch ein mehrkerniges Übergangsmetallocid geliefert. Diese Beobachtung ist keineswegs trivial, da bereits darauf hingewiesen wurde,^[9,14a] dass trotz der bemerkenswerten Reaktivität einkerniger Übergangsmetallocide^[12] diese keineswegs als ideale Modellsysteme für das Verständnis realer Katalysatoren angesehen werden



können und sich größere Systeme, z. B. Oxidcluster, für diesen Zweck wesentlich besser eignen.

Experimentelles

Die Experimente wurden mit einem bereits zuvor beschriebenen Tandem-Massenspektrometer mit QHQ-Konfiguration (Q: Quadrupol, H: Hexapol) durchgeführt, das mit einer ESI-Quelle ausgestattet ist.^[22] Vanadiumoxidcluster wurden durch ESI einer Lösung von $\text{V}_6\text{O}_7(\text{OCH}_3)_{12}$ in CD_3OD erzeugt. Anschließend wurde $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ mittels Q1 selektiert, im Hexapol einem Methandruck von ca. 10^{-4} mbar ausgesetzt, was in etwa Einzelstoßbedingungen entspricht, und die ionischen Produkte wurden mittels Q2 massenanalysiert und anschließend detektiert. Die Reaktivitätsstudien wurden bei einer nominell auf 0 eV gesetzten Stoßenergie (E_{lab}) durchgeführt.^[15,23]

Die Rechnungen wurden mit der Hybrid-Dichtefunktionalmethode B3LYP^[24] unter Verwendung von Triple- ζ -Basisätzen mit Polarisationsfunktionen (TZVP)^[25] und Turbomole 5.7^[26] durchgeführt. Im Vergleich mit experimentellen Daten und quantenchemischen Verfahren unter expliziter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation hat sich B3LYP als hinreichend geeignet für die energetische Beschreibung von Vanadiumoxiden erwiesen.^[27] Die MD-Simulationen wurden mit $v_0=0$ ausgehend von einer optimierten Struktur mit fixiertem V-C-Abstand durchgeführt.

Eingegangen am 17. Januar 2006
Online veröffentlicht am 26. Mai 2006

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Dichtefunktionalrechnungen · Massenspektrometrie · Moleküldynamik · Vanadiumoxide

- [1] a) D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta* **1990**, 23, 3; b) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154.
- [2] A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1551.
- [3] Für einige ausgewählte Übersichtsartikel und Originalarbeiten siehe: a) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 51; b) C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 3125; c) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879; d) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 550; e) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2180; f) H. Chen, S. Schlecht, T. C. Semple, J. F. Hartwig, *Science* **2000**, 287, 1995; g) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, 63, 165; h) W. D. Jones, *Science* **2000**, 287, 1942; i) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2437; j) C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 633; k) P. Gelin, M. Primet, *Appl. Catal. B* **2002**, 39, 1; l) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, 417, 507; m) J. A. Labinger, *J. Mol. Catal.* **2004**, 220, 27; n) M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2471.
- [4] U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, 54, 259.
- [5] a) J. Haggis, *Chem. Eng. News* **1993**, 71, 27; b) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 987; c) G. A. Olah, A. Molnar, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1995**; d) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Sato, H. Fuji, *Science* **1998**, 280, 560.
- [6] Übersichtsartikel: a) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 315; b) H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2319; c) P. Chen, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2832; d) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 237, 75; e) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2336.
- [7] Übersichtsartikel: a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563; b) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4442.

- [8] a) R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1174; b) M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1996**, *104*, 4642.
- [9] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973.
- [10] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75.
- [11] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252.
- [12] D. Schröder, H. Schwarz, S. Shaik, *Structure and Bonding* (Hrsg.: B. Meunier), Springer, Berlin, **2000**, S. 97.
- [13] a) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1286; b) Y. M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7815; c) M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1994**, *13*, 4072.
- [14] a) K. A. Zemski, D. R. Justes, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6136; b) zur besonderen Rolle von Vanadiumoxiden in der Oxidationskatalyse siehe: G. Centi, F. Cavani, F. Trivirò, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Plenum Publishers, New York, **2001**.
- [15] S. Feyel, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2647.
- [16] a) U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schäteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 53; b) X. G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5563; c) D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1936.
- [17] J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem. B* **1994**, *98*, 2744.
- [18] H. T. Thümmel, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2002.
- [19] S. F. Vyboishchikov, J. Sauer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8588.
- [20] K. R. Asmis, G. Santambrogio, M. Brümmer, J. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3122.
- [21] In größerem Zusammenhang gesehen unterstreichen die Befunde, dass $[V_4O_{10}]^+$ [Gl. (7)], $[MoO_3]^+$ [Gl. (1)] und $[OsO_4]^+$ [Gl. (6)] eine homolytische C-H-Aktivierung von Methan ermöglichen, während $[OsO_3]^+$ unreaktiv ist [Gl. (5)], die besondere Rolle des Radikalcharakters des O-Atoms in dieser Reaktion. Diese Sichtweise wird auch dadurch untermauert, dass Li-dotiertes MgO, das O^- -Radikal anionen enthält, ebenfalls Methan zu aktivieren vermag; siehe: a) D. J. Driscoll, W. Martir, J.-X. Wang, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 58; b) S. J. Korf, J. A. Roos, N. A. De Brujin, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross, *Catal. Today* **1988**, *2*, 535–545; c) S. J. Korf, J. A. Roos, N. A. De Brujin, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross, *Appl. Catal.* **1990**, *58*, 131–146; d) V. R. Choudhary, S. T. Chaudhari, M. Y. Pandit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1158–1159; e) R. Orlando, F. Cora, R. Millini, G. Perego, R. Dovesi, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 8937–8943; f) C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2005**, *363*, 913–936.
- [22] D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 729.
- [23] D. Schröder, M. Engeser, M. Brönstrup, C. Daniel, J. Spandl, H. Hartl, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 743.
- [24] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [25] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [26] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; b) O. Treubler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346; c) K. Eichhorn, F. Weigand, O. Treubler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119; d) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9183.
- [27] J. Sauer, J. Döbler, *Dalton Trans.* **2004**, *19*, 3116.