

**C-H-Aktivierung**

DOI: 10.1002/ange.200600045

**Gasphasenoxidation von Propan und 1-Buten durch  $[V_3O_7]^+$ : Wechselspiel von Experiment und Theorie\*\***

*Sandra Feyel, Detlef Schröder, Xavier Rozanska, Joachim Sauer\* und Helmut Schwarz\**

*Professor Siegfried Blechert zum 60. Geburtstag gewidmet*


Vanadiumoxide werden als effiziente Oxidationskatalysatoren in einer Reihe großtechnischer Prozesse wie der oxidativen Dehydrierung von Propan und der Synthese von Male-

---

[\*] Dr. X. Rozanska, 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

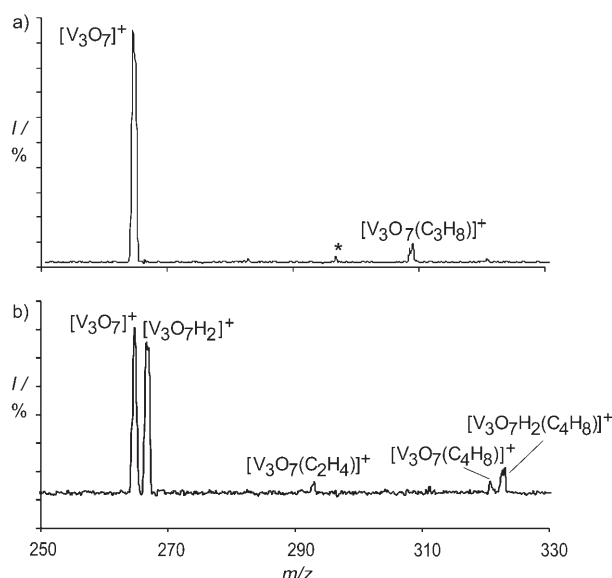
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 546) gefördert. X.R. und S.F. danken der Alexander von Humboldt-Stiftung und dem GRK 352 für Stipendien.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

insäureanhydrid aus Butan genutzt.<sup>[1]</sup> Viele mechanistische Details der Oberflächenreaktionen, besonders in Bezug auf die anfängliche C-H-Aktivierung, sind jedoch noch weitgehend ungeklärt. Um einen tieferen Einblick in die Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen von Vanadiumoxiden zu erhalten, wurden diverse „nackte“ Vanadiumoxidionen in der Gasphase mithilfe theoretischer<sup>[2–4]</sup> und experimenteller Methoden untersucht.<sup>[5–13]</sup> Hier berichten wir über experimentelle Befunde zur Oxidation von Propan und 1-Buten durch das massenselektierte Clusterkation  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$ , die durch Dichtefunktionalrechnungen gestützt werden. Das Kation  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  wurde gewählt, da es das kleinste mehrkernige V/O-Clusterkation ist, das ausschließlich formales  $\text{V}^{\text{V}}$  enthält.<sup>[2b,3c]</sup> Neben Propan als Substrat wurde 1-Buten als Modell für einen Kohlenwasserstoff gewählt, der gut an  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  bindet. Die oxidative Dehydrierung (ODH) von Kohlenwasserstoffen führt zur Reduktion des Metallzentrums ( $[\text{V}_3\text{O}_7]^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow [\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+$ ). Bei der Reduktion werden zwei Wasserstoffatome (oder gleichbedeutend zwei Protonen und zwei Elektronen) übertragen, was zur Dehydrierung der Substrate führt ( $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{H}$  und  $\text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}$ ). In einem massenspektrometrischen Experiment weisen zwei alternative Produktkanäle auf das Auftreten von ODH hin. Entweder wird Propen/Butadien als Neutralteilchen abgespalten, und gleichzeitig werden zwei H-Atome auf das Metalloxid unter Bildung von  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+$  übertragen, oder es wird ein neutrales Wassermolekül abgespalten, wobei der dehydrierte Kohlenwasserstoff am Metalloxidkation verbleibt, d. h., es entsteht  $[\text{V}_3\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_6)]^+$  bzw.  $[\text{V}_3\text{O}_6(\text{C}_4\text{H}_6)]^+$ .

Für das experimentelle Studium der  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$ -Kohlenwasserstoff-Systeme wurde ein Multipol-basiertes Massenspektrometer eingesetzt, das mit einer Elektrospray-Ionisations-Quelle ausgerüstet ist.<sup>[14]</sup> Die Ionen-Molekül-Reaktion (IMR) von massenselektiertem  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  mit Propan führt ausschließlich zur formalen Addition des Kohlenwasserstoffs an das Metalloxidkation unter Bildung von  $[\text{V}_3\text{O}_7(\text{C}_3\text{H}_8)]^+$  (Abbildung 1 a), ohne dass Hinweise auf das Auftreten eines ODH-Prozesses erhalten werden. Dagegen erfolgt mit 1-Buten die oxidative Dehydrierung des Substrats unter Bildung von  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+$  und neutralem Butadien (Abbildung 1 b, Tabelle 1). Ferner werden vier Nebenreaktionen beobachtet: C-C-Bindungsbruch unter Bildung von  $[\text{V}_3\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ , begleitet von der Abspaltung von Ethen, Bildung des formalen Adduktkomplexes  $[\text{V}_3\text{O}_7(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$  sowie Elektronen- und Hydrid-Übertragungen, die mit der Bildung organischer Kationen und neutraler Vanadiumspezies einhergehen.<sup>[14]</sup> Im Falle von 1-Buten zeigen Markierungsexperimente, dass die beiden auf  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  übertragenen H-Atome spezifisch aus den C(3)- und C(4)-Positionen von 1-Buten stammen. Ferner weisen die Rechnungen darauf hin, dass das ionische Produkt  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+$  eine Dihydroxid-Struktur,  $[\text{V}_3\text{O}_5(\text{OH})_2]^+$ , aufweist und nicht die Struktur eines Komplexes mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{V}_3\text{O}_6(\text{OH}_2)]^+$ .

Zur Beantwortung der Frage, warum  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  die ODH von 1-Buten, nicht aber die von Propan ermöglicht, wurden Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen durchgeführt. Die Rechnungen belegen, dass der Reaktivitätsunterschied auf den anfänglichen Schritt der C-H-Aktivierung zurückgeführt werden kann; die Diskussion des gesamten Reaktionsverlaufs



**Abbildung 1.** IMR von  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  mit a) Propan und b) 1-Buten.  $p(\text{Kohlenwasserstoff}) = 2.5 \times 10^{-4}$  mbar. Das mit einem Sternchen markierte Signal in Abbildung 1 a stammt von Reaktionen mit Restgasen im Hexapol.

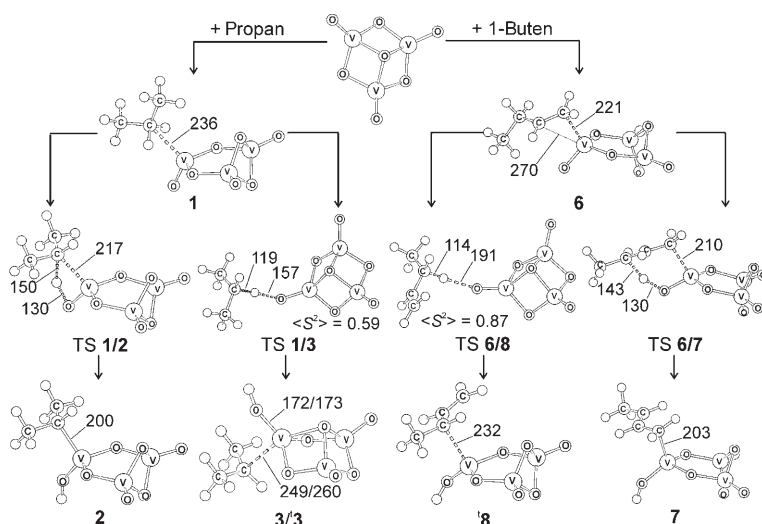
**Tabelle 1:** Experimentell beobachtete, normierte Intensitäten und relative Geschwindigkeitskonstanten hier relevanter Ionen-Molekül-Reaktionen.

Ausgangsverbindungen	Produkte <sup>[a]</sup>	$k_{\text{rel}}$
$[\text{V}_3\text{O}_7]^+ + \text{C}_3\text{H}_8$	$[\text{V}_3\text{O}_7(\text{C}_3\text{H}_8)]^+$ (100)	0.03
$[\text{V}_3\text{O}_6]^+ + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+ + \text{C}_3\text{H}_6$ (75) $[\text{V}_3\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})]^+$ (25)	1.00 <sup>[b,c]</sup>
$[\text{V}_3\text{O}_6]^+ + i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+ + \text{C}_3\text{H}_6$ (82) $[\text{V}_3\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})]^+$ (18)	0.63
$[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+ + \text{C}_3\text{H}_6$	$[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_6)]^+$ (100)	0.24
$[\text{V}_3\text{O}_7]^+ + \text{C}_4\text{H}_8$	$[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+ + \text{C}_4\text{H}_6$ (64) <sup>[d]</sup> $[\text{V}_3\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_4)]^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ (8) $[\text{V}_3\text{O}_7(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$ (7) $[\text{C}_4\text{H}_8]^+ + [\text{V}_3\text{O}_7]$ (4) $[\text{C}_4\text{H}_7]^+ + [\text{V}_3\text{O}_7\text{H}]$ (17)	0.24

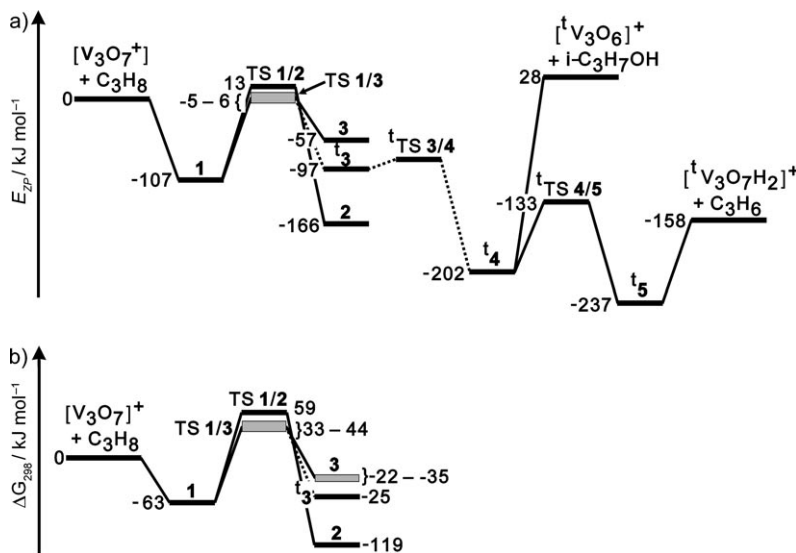
[a] Verzweungsverhältnis in Klammern. [b] Relative Werte sind auf diesen Wert normiert. [c] Unter Verwendung der Reaktion von  $\text{Pt}^+$  mit  $\text{CH}_4$  zur Kalibrierung lassen sich relative Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{rel}}$ ) in absolute Werte umrechnen, was für  $[\text{V}_3\text{O}_6]^+ + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  zu  $k_r = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  führt.<sup>[18]</sup> Die gaskinetische Stoßrate beträgt  $1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[19]</sup> [d] Das primäre ionische Produkt addiert rasch Buten unter Bildung von  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$ ; siehe auch Abbildung 1 b.

würde den Rahmen dieser Zeitschrift allerdings weit übersteigen und wird daher separat veröffentlicht.<sup>[15]</sup>

Die Reaktion von Propan mit  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  führt zunächst zu einem bemerkenswert stabilen ( $-107 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) Ion-Molekül-Komplex **1** (Schema 1 und Abbildung 2), in dem das sekundäre C-Atom des Propan an die  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$ -Einheit gebunden ist, deren Struktur sich zugleich dadurch ändert, dass ein O-Atom von einer drei- zu einer zweifachen Koordination übergeht. Der nächste Schritt umfasst die formale  $[2+2]$ -



**Schema 1.** Reaktionszwischenstufen und Übergangsstrukturen (TS) bei den oxidativen Dehydrierungen von Propan und 1-Buten durch  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$ . Ausgewählte Bindungslängen sind in pm angegeben, und Triplettzustände sind durch das hochgestellte Präfix t gekennzeichnet.  $\langle S^2 \rangle$ : Erwartungswert des Spinquadratoperators (siehe Experimentelles und Hintergrundinformationen).



**Abbildung 2.** a) Relative Energien ( $E_{\text{ZP}}$ , d. h. bei 0 K) für die oxidative Dehydrierung von Propan durch  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$ . Der Weg von  $^3\text{3}$  zu  $^4\text{4}$  besteht aus einer komplexen Umlagerung mit mehreren Teilschritten, die an anderer Stelle im Detail beschrieben werden sollen.<sup>[15]</sup> b) Freie Enthalpie ( $\Delta G_{298}$ ) der anfänglichen C-H-Aktivierung.

Addition einer der sekundären C-H-Bindungen an die V=O-Einheit unter Bildung des Intermediats **2** ( $-166 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Bis zu dieser Stelle werden nur geschlossenschalige Singulettzustände durchlaufen. Die Übergangsstruktur TS1/2 liegt  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$  oberhalb der getrennten Reaktanten. Auch in den Reaktionen von Ethan und Propan mit der formalen  $\text{V}^{\text{V}}$ -Verbindung  $[\text{VO}_2]^+$  wurde die Addition von C-H-Bindungen an eine V=O-Einheit als Schlüsselschritt identifiziert, wobei in diesen Systemen die Übergangsstrukturen jedoch unterhalb der Eingangskanäle liegen, da das  $[\text{VO}_2]^+$ -Kation die Alkane noch stärker als  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  bindet.<sup>[12b,13a]</sup> Unter thermischen Bedingungen wirkt TS1/2 daher als Flaschenhals, da

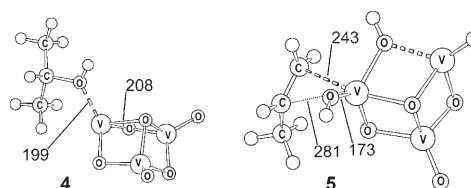
der Zerfall von **1** ( $\Delta G_{298} = -63 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) in die getrennten Ausgangsverbindungen ( $\Delta G_{298} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) gegenüber der Passage über TS1/2 ( $\Delta G_{298} = 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) entropisch stark bevorzugt ist (siehe Hintergrundinformationen).

Ein anderer möglicher Mechanismus beginnt mit der Abstraktion eines H-Atoms aus einer sekundären C-H-Bindung durch eine V=O-Einheit von  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$ . Dieser Prozess erfordert die Entkopplung des Elektronenpaares der C-H-Bindung und verläuft über die diradikalische Übergangsstruktur TS1/3 zum Radikalpaar  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}^+ \cdot \text{C}_3\text{H}_7^\cdot]$ ; Struktur **3** in Schema 1. Außer der verlängerten V-C-Bindung (249 anstelle von 200 pm) ist die Struktur von **3** der von **2** sehr ähnlich. Das Auftreten zweier Minima entlang der V-C-Koordinate kann der vermiedenen Kreuzung der Potentialenergieflächen für die Dissoziation der C-V- $\sigma$ -Bindung in zwei  $\sigma$ -Radikale,  $\text{C-V} \rightarrow \text{C}^\cdot + \cdot\text{V}$ , und der Bildung des  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}^+ \cdot \text{C}_3\text{H}_7^\cdot]$ -Paares aus den isolierten Radikalen zugeschrieben werden, da das ungepaarte Elektron in  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}^+]$  anstelle eines  $\sigma$ -Hybridorbitals ein niedrig liegendes d-Orbital besetzt und so ein  $\text{V}^{\text{IV}}(\text{d}^1)$  entsteht.

Auf der Singulettfläche liegt die berechnete Barriere dieses Schritts im Bereich von  $-5$  bis  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$  bezogen auf den Eintrittskanal. Bei 298 K liegt die freie Enthalpie von TS1/3 im Bereich von  $33$  bis  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$ , was die Rückreaktion zu den Ausgangsverbindungen gegenüber der Passage über TS1/3 weiter begünstigt. Zwar ist das Triplettanalogon der Zwischenstufe **3** energetisch günstiger, allerdings liegt die Triplettfläche im Bereich von TS1/3 etwa  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  oberhalb der Singulettfläche. Der Kreuzungspunkt der Singulett- und Triplettflächen wird daher zwischen TS1/3 und **3** erwartet; explizit berechnet wurde dieser Punkt jedoch nicht.<sup>[16]</sup>

Vom Triplett-Diradikal  $^3\text{3}$  ausgehend bildet sich in einer komplexen, jedoch energetisch möglichen Umlagerung das Intermediat  $^4\text{4}$  (Abbildung 3). Auf die Darstellung der kompletten Details des komplizierten Reaktionsverlaufs wird hier verzichtet;<sup>[15]</sup> es sei jedoch erwähnt, dass selbst der energetisch höchste Punkt im Verlauf der Umlagerung von  $^3\text{3}$  in  $^4\text{4}$  immer noch  $90 \text{ kJ mol}^{-1}$  unterhalb des Eintrittskanals  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+ + \text{C}_3\text{H}_8$  liegt.

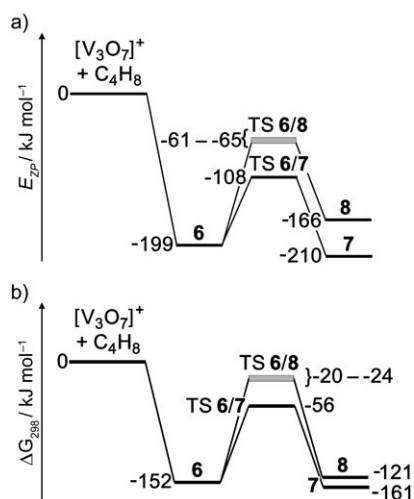
In voller Übereinstimmung mit dem Experiment sagen die Rechnungen demnach voraus, dass keiner der beiden



**Abbildung 3.** Strukturen der Intermediate  $^4\text{4}$  und  $^5\text{5}$ .

Reaktionspfade eine C-H-Aktivierung unter thermischen Bedingungen ermöglicht. Ferner legen die DFT-Rechnungen nahe, dass das beobachtete formale Addukt  $[\text{V}_3\text{O}_7(\text{C}_3\text{H}_8)]^+$  tatsächlich der Begegnungskomplex **1** ist und nicht etwa neue Einheiten (wie einen Propenliganden und zwei OH-Gruppen) enthält.

Im Falle der Umsetzung von 1-Buten mit  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  (Abbildung 1b) sagen die DFT-Rechnungen für den geschlossenschaligen Singulettzustand einen deutlich exothermeren Reaktionsverlauf als für Propan ( $-174^{[15]}$  gegenüber  $-158 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und auch die Bildung eines erheblich stärker gebundenen Begegnungskomplexes (**6**, Schema 1 und Abbildung 4) voraus. Auch die Barriere für die [2+2]-Addition



**Abbildung 4.** a) Relative Energien und b) freie Enthalpien der anfänglichen C-H-Aktivierung von 1-Buten durch  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$ .

an die V=O-Einheit ist deutlich niedriger für die allylische C-H-Bindung in 1-Buten (TS**6/7**) als für die sekundäre C-H-Bindung in Propan (91 gegenüber 120  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Als Konsequenz davon liegt TS**6/7** so deutlich unterhalb des Eintrittskanals von  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+ + 1\text{-Buten}$  (Abbildung 4), dass auch die freie Enthalpie von TS**6/7** mit  $\Delta G_{298} = -56 \text{ kJ mol}^{-1}$  noch beträchtlich negativ ist. Dieser theoretische Befund stimmt gut mit der experimentell beobachteten, effizienten ODH von 1-Buten durch  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  überein (Tabelle 1). Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, dass die offenschalige Übergangsstruktur der H-Atom-Abstraktion, TS**6/8**, energetisch zwar oberhalb von TS**6/7**, doch deutlich unterhalb des Eintrittskanals liegt (Abbildung 4).

Zur weiteren Überprüfung der DFT-Vorhersagen wurde das  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$ -Propan-System auch von der Produktseite her kommend studiert. So wird in den Reaktionen von  $[\text{V}_3\text{O}_6]^+$  mit 1-Propanol oder 2-Propanol ausschließlich die Bildung von  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+$  unter Abspaltung von Propen beobachtet (Tabelle 1). Die etwas größere Reaktivität von 1-Propanol lässt sich durch die geringere sterische Hinderung primärer Alkohole erklären. Die komplementäre Addition des Propenliganden an  $[\text{V}_3\text{O}_6]^+$  unter Verlust eines Wassermoleküls wird für keinen der beiden Alkohole beobachtet. Dieses Ergebnis kann darauf zurückgeführt werden, dass elektronen-

arme Spezies, wie hochvalente Übergangsmetalloxide, die Koordination von Wasser als einem guten  $\sigma$ -Donor der Koordination eines Alkens als eines typischen  $\pi$ -Liganden vorziehen.<sup>[17]</sup> Schließlich führt die Reaktion von massenselektiertem  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+$  mit Propen zur bloßen Addition des Alkens. Diese Ergebnisse bestätigen die DFT-Vorhersage, dass die Reaktion von  $[\text{V}_3\text{O}_6]^+$  mit Propanol ohne kinetische Hinderung vom Eintrittskanal zu den Produkten  $[\text{V}_3\text{O}_7\text{H}_2]^+$  und Propen verlaufen kann, womit die Desoxygenierung des Alkohols unter Bildung von  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+ + \text{C}_3\text{H}_8$  über die entropisch ungünstige Übergangsstruktur TS**1/2** ( $\Delta G_{298} = 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) nicht konkurrieren kann (Abbildung 2).

Die ODH von Propan durch  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  ist also zwar exotherm, kann aber wegen einer erheblichen kinetischen Hinderung der anfänglichen C-H-Aktivierung nicht bei Raumtemperatur ablaufen. 1-Buten wird dagegen rasch durch  $[\text{V}_3\text{O}_7]^+$  oxidiert. Die experimentellen Befunde stimmen hervorragend mit DFT-Berechnungen überein, die die C-H-Aktivierung als geschwindigkeitsbestimmend voraussagen. Die Unterschiede zwischen Propan und 1-Buten lassen sich vor allem auf die größere Komplexierungsenergie des ersten Schrittes und die einfachere Aktivierung allylischer C-H-Bindungen in 1-Buten zurückführen.

## Experimentelles

Die Experimente wurden mit einem Tandem-Massenspektrometer von QHQ-Konfiguration (Q: Quadrupol, H: Hexapol) durchgeführt, das mit einer ESI-Quelle ausgestattet ist und bereits im Detail beschrieben wurde.<sup>[20]</sup> Die gewünschten  $[\text{V}_m\text{O}_n]^+$ -Cluster wurden durch ESI von  $[\text{V}_6\text{O}_7(\text{OCH}_3)_{12}]$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$  erzeugt,<sup>[21,22]</sup> mithilfe von Q1 massenselektiert, im Hexapol mit Propen oder 1-Buten bei einem Druck von ca.  $10^{-4}$  mbar (das entspricht in etwa Einzelstoßbedingungen) umgesetzt, und die ionischen Produkte wurden mithilfe von Q2 analysiert. Die Reaktivitätsstudien wurden bei einer nominell auf 0 eV gesetzten Stoßenergie im Hexapol durchgeführt. Die Reaktionsprodukte verschwinden bei höheren Stoßenergien rasch, was ebenfalls die Annahme thermischer IMR rechtfertigt.<sup>[14]</sup>

Die Rechnungen wurden mit dem Hybrid-Dichtefunktional B3LYP<sup>[23]</sup> und Triple- $\zeta$ -Basissätzen mit Polarisationsfunktionen (TZVP)<sup>[24]</sup> unter Verwendung von Turbomole 5.7<sup>[25]</sup> durchgeführt. B3LYP ist in der Lage,  $[\text{V}_m\text{O}_n]$ -Cluster in hinreichend guter Übereinstimmung mit den verfügbaren experimentellen Daten und den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen unter explizitem Einschluss der Elektronenkorrelation zu beschreiben.<sup>[3c]</sup> Triplettzustände wurden im Kohn-Sham-Schema beschrieben, und für offenschalige Singulettzustände wurden Rechnungen mit gebrochener Symmetrie durchgeführt,<sup>[26]</sup> wobei sich die endgültige Energie durch Spinprojektion der Energien des Triplets und der Lösung mit gebrochener Symmetrie ergibt.<sup>[27]</sup> Sofern der berechnete Spin signifikant von dem Erwartungswert abweicht (was auf eine deutliche Überlappung ungepaarter Elektronen hindeutet und bei TS**1/3** der Fall ist), ist die Anwendung der Spinprojektion fraglich,<sup>[28]</sup> sodass wir beide Energien als Grenzabschätzungen ansetzen, wie in den Abbildungen 3 und 5 durch graue Schattierungen angedeutet ist. Alle Minima und Übergangsstrukturen wurden durch Frequenzanalyse charakterisiert, und die angegebenen Energien enthalten die Nullpunktschwingungsenergien. Eine vollständige Auflistung der Energien, Entropien und freien Enthalpien bei 298 K findet sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 5. Januar 2006

Online veröffentlicht am 21. Juni 2006

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung · Dichtefunktionalrechnungen · Gasphasenreaktionen · Massenspektrometrie · Vanadiumoxide

- [1] G. Centi, F. Cavani, F. Trifirò, *Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Plenum, New York, **2001**.
- [2] a) M. Calatayud, B. Silvi, J. Andres, A. Beltran, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 333, 493–503; b) M. Calatayud, J. Andres, A. Beltran, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 9760–9775; c) M. Calatayud, J. Andres, A. Beltran, B. Silvi, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, 105, 299–308; d) L. Gracia, J. Andres, V. S. Safont, A. Beltran, J. R. Sambrano, *Organometallics* **2004**, 23, 730–739.
- [3] a) S. F. Vyboishchikov, J. Sauer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 10913–10922; b) S. F. Vyboishchikov, J. Sauer, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 8588–8598; c) J. Sauer, J. Doeblner, *Dalton Trans.* **2004**, 3116–3121.
- [4] J. R. T. Johnson, I. Panas, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3192–3204.
- [5] G. K. Koyanagi, D. K. Böhme, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4259–4271.
- [6] a) G. C. Nieman, E. K. Parks, S. C. Richtsmeier, K. Liu, L. G. Pobo, S. J. Riley, *High Temp. Sci.* **1986**, 22, 115–138; b) R. C. Bell, K. A. Zemski, K. P. Kerns, H. T. Deng, A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1733–1742; c) M. Foltin, G. J. Stueber, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9577–9586; d) L. Gracia, J. R. Sambrano, J. Andrés, A. Beltrán, *Organometallics* **2006**, 25, 1643–1653.
- [7] a) R. C. Bell, K. A. Zemski, A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 8293–8299; b) K. A. Zemski, D. R. Justes, A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 6136–6148; c) D. R. Justes, R. Mitric, N. A. Moore, V. Bonacic-Koutecky, A. W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6289–6299.
- [8] A. Dinca, T. P. Davis, K. J. Fisher, D. R. Smith, G. D. Willett, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 182/183, 73–84.
- [9] a) K. R. Asmis, M. Brümmer, C. Kaposta, G. Santambrogio, G. von Helden, G. Meijer, K. Rademann, L. Wöste, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1101–1104; b) K. R. Asmis, G. Meijer, M. Brümmer, C. Kaposta, G. Santambrogio, L. Wöste, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6461–6470; c) K. R. Asmis, G. Santambrogio, M. Brümmer, J. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3182–3185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3122–3125.
- [10] L. Holmgren, A. Rosén, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2629–2636.
- [11] J. Xu, M. T. Rodgers, J. B. Griffin, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9339–9350.
- [12] a) L. Gracia, J. R. Sambrano, V. S. Safont, M. Calatayud, A. Beltran, J. Andres, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 3107–3120; b) J. N. Harvey, M. Diefenbach, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 182/183, 85–97.
- [13] a) M. Engeser, M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, Y. Takashi, Y. Kazunari, *Organometallics* **2003**, 22, 3933–3943; b) M. Engeser, D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2855–2859.
- [14] S. Feyel, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 2647–2654.
- [15] X. Rozanska, J. Sauer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] a) J. L. Carreón-Macedo, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5789–5797; b) für einen Übersichtsartikel zur Rolle von Spinzuständen in Ionen-Molekül-Reaktionen in der Gasphase siehe: H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 237, 75–103; c) J. M. Mercero, J. M. Matxain, X. Lopez, D. M. York, A. Largo, L. A. Eriksson, J. M. Ugalde, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, 240, 37–99.
- [17] S. Bärsch, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 5101–5110.
- [18] a) U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 53–58; b) X. G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5563–5575; c) D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 1936–1944.
- [19] a) T. Su, W. J. Chesnavich, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5183–5185; b) T. Su, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 4102–4103; c) T. Su, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5355–5356.
- [20] D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 219, 729–738.
- [21] J. Spandl, C. Daniel, I. Brudgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1195–1198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1163–1166.
- [22] D. Schröder, M. Engeser, M. Brönstrup, C. Daniel, J. Spandl, H. Hartl, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 228, 743–757.
- [23] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
- [24] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835.
- [25] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354; c) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124; d) M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9183–9190.
- [26] L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737–5743.
- [27] R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. de P. R. Moreira, J. P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7860–7866.
- [28] J. Gräfenstein, A. M. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1748–1761.