((19. 03. 2014))

Zentren der Methanaktivierung auf Oberflächen von Lidotiertem MgO [**]

Karolina Kwapien, Joachim Paier, Joachim Sauer,* Michael Geske, Ulyana Zavyalova,

Raimund Horn,*[†] Pierre Schwach, Annette Trunschke,* Robert Schlögl

((Catch Phrase:)) C-H-Aktivierung auf MgO

* Dr. K. Kwapien, Dr. J. Paier, Prof. Dr. J. Sauer, Institut für Chemie, Humboldt-Universität, Unter den Linden 6, 10099 Berlin, Deutschland, Email: sek.qc@chemie.hu-berlin.de
Dr. M. Geske, Dr. U. Zavyalova, Prof. Dr. R. Horn, Dr. A. Trunschke, Prof. Dr. R. Schlögl, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Deutschland

[†]Gegenwärtige Anschrift: Institut für Chemische Reaktionstechnik Technische Universität Hamburg- Harburg, Eißendorfer Str. 38, 21073 Hamburg, Deutschland

[^{**}] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Exzellenzclusters "Unifying Concepts in Catalysis" gefördert. Wir danken Wiebke Frandsen für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der MgO-Proben. KK dankt der International Max Planck Research School "Complex Surfaces in Materials Science" für ein Stipendium. JS dankt für eine Miller-Gastprofessur an der University of California, Berkeley, während der große Teile des Manuskriptes entstanden. **Abstract:** Die mittels Dichtefunktionaltheorie berechneten Energiebarrieren für die H-Abstraktion durch Sauerstoffradikale in Li-dotiertem MgO sind viel kleiner (12 ± 6 kJ/mol) als die Barrieren, die man bei unterschiedlichen Methanaktivierungsexperimenten findet (80 - 160kJ/mol). Das nährt weitere Zweifel an Lunsfords Hypothese, dass Li⁺O⁻-Paare die aktiven Zentren sind. Temperaturprogrammierte oxidative Kupplungsreaktionen von Methan (OCM) zeigen, dass bei reinem und Li-dotiertem MgO die gleichen Zentren für die Reaktion verantwortlich sind. MgO-Katalysatoren, die durch Sol-Gel-Synthese hergestellt wurden zeigen große Unterschiede zwischen anfänglicher Aktivität und der Aktivität im stationären Zustand. Transmissionselektronenmikroskopie zeigt, dass damit substanzielle morphologische Veränderungen und Restrukturierungen der Oberfläche einhergehen. Berechnungen an (MgO)₉-Clustermodellen ergeben, dass CH₄ heterolytisch an Mg²⁺O²⁻ -Paaren chemisorbiert wird, die sich an Stufen oder Ecken befinden. Die homolytische Freisetzung von Methylradikalen erfordert jedoch die Anwesenheit von O₂ auf der Oberfläche.

Taylors Konzept der aktiven Zentren^[1] hat für fast ein Jahrhundert die Katalyseforschung stimuliert, aber Jahrzehnte vergingen bevor mittels oberflächen-physikalischer Methoden der Nachweis gelang, dass unterkoordinierte Metallatome an Stufenkanten die aktive Zentren von Metallkatalysatoren sind.^[2] Durch Kombination experimenteller Methoden und theoretischer Rechenverfahren konnte schließlich auch die komplexe Natur aktiver Zentren von Metallpartikeln auf Trägern^[3] und von Metalloxidkatalysatoren^[4,5] aufgeklärt werden. Mit der wachsenden Rolle von Erdgas als Rohstoff in der chemischen Industrie, gibt es wieder stärkeres Interesse an der Knüpfung von C-C-Bindungen, z.B. durch die oxidative Kupplung von Methan (OCM):^[6]

$$2 \operatorname{CH}_4 + \operatorname{O}_2 \to \operatorname{C}_2 \operatorname{H}_4 + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \tag{1}$$

Neben einer großen Zahl komplexer Oxide ist Li-dotiertes MgO der einfachste Katalysator für

diese Reaktion.^[7] Schon früh hat Lunsford zu Li⁺ benachbarte O^{•–}-Radikale als aktive Zentren postuliert (formal wird bei der Dotierung $Mg^{2+}O^{2-}$ durch Li⁺O^{•–} ersetzt),^[8] und auch vorgeschlagen, dass die C-H-Bindung durch H-Atomtransfer zu einem O^{•–}-Ion homolytisch gespalten wird.^[9]

$$H_{3}C-H + [O^{-}Li^{+}]_{MgO} \rightarrow H_{3}C^{+} + [HO^{-}Li^{+}]_{MgO}$$

$$\tag{2}$$

Es gibt aber auch Hinweise darauf, dass Li⁺O⁻ -Paare nicht die aktiven Zentren sind und dass die C-H-Bindung auch heterolytisch gespalten werden könnte,^[6] wie auch Lundsford bereits 1995 in seinem Übersichtsartikel schrieb.^[7] Bei kürzlich durchgeführten ENDOR-Experimenten gelang für keinen der Katalysatoren, die einer OCM-Reaktion ausgesetzt waren, der Nachweis von Li⁺O⁻-Zentren.^[10,11] Andererseits konnten diese Zentren in Li-dotierten MgO-Einkristallen nachgewiesen werden,^[10] die durch Lichtbogenschmelzen von MgO/Li₂CO₃ hergestellt worden waren. Sorgfältige Charakterisierung durch unterschiedliche Methoden^[11,12] ergab, dass die Anwesenheit von Li zu einer solchen Umstrukturierung der MgO-Oberfläche führt, dass im Unterschied zu reinem MgO hoch indizierte Flächen bzw. zahlreiche Stufen und Ecken vorhanden sind. Untersuchungen an dünnen Filmen mit oberflächen-physikalischen Methoden kamen zu ähnlichen Schlussfolgerungen.^[10]

Unsere experimentellen und quantenchemischen Untersuchungen liefern weitere Hinweise darauf, dass Li⁺O⁻-Paare nicht die aktiven Zentren sind und dass die Aktivität der OCM-Katalysatoren auf morphologischen Eigenschaften der Katalysatorkristallite beruht, die sich unter Reaktionsbedingungen herausbilden und die vom Syntheseprozess abhängen. Bereits Lunsford weist auf eine Diskrepanz hin, die zwischen der gemessenen scheinbaren Barriere für die Bildung von Methylradikalen (96±8 kJ/mol)^[13] und quantenchemischen Berechnungen besteht. Im Jahre 2005 veröffentlichten Catlow und Mitarb. Dichtefunktionalresultate für die H-Abstraktion durch ein O⁻Radikal an der (001)-Oberfläche von Li-dotiertem MgO, wobei sie große Festkörpermodelle benutzten.^[14] Die erhaltene Energiebarriere, 74 kJ/mol, war scheinbar in guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten von 85 kJ/mol (CH₄/CD₄ -Isotopenaustausch)^[15] und 90 kJ/mol (Bildung von C₂-Kohlenwasserstoffen).^[16] In mikrokinetische Simulationen wurden deutlich höheren Barrieren verwendet, 147 kJ/mol.^[17] In einer neueren Arbeit wird über die Instabilität von Li-dotierten MgO-Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen berichtet.^[18] Die nach 24 h Betriebszeit gemessenen Barrieren lagen zwischen 89 und 160 kJ/mol, je nach Synthesemethode.

Unsere quantenchemischen Rechnungen gehen über frühere Arbeiten hinaus, sowohl was die Modelle für das aktive Zentrum als auch die Methoden zur Lokalisierung der Übergangsstruktur und die Genauigkeit der quantenchemischen Methoden anbelangt. Wir erhalten im Vergleich zu den experimentellen Werten erstaunlich niedrige Barrieren, zwischen 7 ± 6 und 27 ± 6 kJ/mol. Das lässt vermuten, dass die Li⁺O^{*-}-Paare nicht die aktiven Zentren sind.

Diese Schlussfolgerung wird durch die Ergebnisse temperatur-programmierter Experimente erhärtet, bei denen die Reaktivität von Li-dotiertem MgO mit der von reinem MgO verglichen wird. Die katalytische Umsetzung von CH₄ und O₂ beginnt bei beiden Proben bei der gleichen Temperatur von 410 °C, und auch die Bildung von C₂-Produkten wird bei beiden Proben ab etwa 540 °C beobachtet. Der Unterschied besteht darin, dass zu Beginn der Reaktion das Lidotierte MgO viel aktiver und auch selektiver bezüglich der Bildung von C₂-Produkten ist als reines MgO. Wir schließen daraus, dass der gleiche Reaktionsmechanismus vorliegt und in beiden Materialien die gleichen Zentren katalytisch aktiv sind. Durch die Li-Dotierung wird die Zahl der aktiven Zentren erhöht, wahrscheinlich auf Grund morphologischer Veränderungen, die – im Vergleich zu reinem MgO - mit der Bildung einer größeren Zahl niedrig-koordinierter O^{2–}-Ionen an Ecken, Kanten, und Stufen einhergeht.^[10-12]

Für weitere kinetische Experimente wurde ein reiner MgO-Modellkatalysator durch Sol-Gel-Synthese gewonnen und mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Die Aktivität in der Anfangsphase der OCM-Reaktion unterschied sich wesentlich von der im stationären Zustand, womit substantielle morphologische Veränderungen verbunden waren. Im stationären Zustand haben wir eine scheinbare Aktivierungsbarriere von 133±2 kJ/mol gemessen. Dieser Wert liegt innerhalb des Bereiches von 80 - 160 kJ/mol für die oben zitierten experimentellen Werte von Li-dotiertem MgO.^[15-18]



Abb. 1. Von oben nach unten: Clustermodell, Clustermodell mit fixierten Atomen, eingebettet in ein periodisches Gitter von Punktladungen und periodisches Modell eines Li⁺O⁻⁻ -Zentrums auf einem MgO(001)-Terrassenplatz. Links - Struktur des aktiven Zentrums, rechts – Übergangsstruktur für die H-Abstraktion von CH₄. O – rot, Mg – schwarz, Li – grün, C – gelb, H – grau, Spindichte – blau.

Um mehr über mögliche aktive Zentren zur CH_4 -Aktivierung an Li-freiem MgO zu erfahren, haben wir DFT-Rechnungen für die Wechselwirkung von CH_4 mit morphologischen Defekten (Stufen, Ecken) durchgeführt. Wir finden, dass die Addition der C-H-Bindung an ein $Mg^{2+}O^{2-}$ -Ionenpaar heterolytisch erfolgt, dass jedoch die Freisetzung von Methylradikalen nur in Anwesenheit von O₂ möglich ist.

In Abbildung 1 sind sowohl Clustermodelle als auch periodische Modelle für Li⁺O⁻-Zentren

auf MgO(001)-Terrassenplätzen dargestellt. Der LiO(MgO)₈-Cluster entspricht einem Zweischichtausschnitt aus der MgO(001)-Oberfläche. Im Clustermodell mit fixierten Atomen ist die Strukturrelaxation auf das Li⁺ und das O⁻-Ion in der Mitte des Clusters beschränkt, während alle anderen Ionen auf Positionen der MgO-Volumenphase fixiert sind.

Verwendet wurde das Hybridfunktional B3LYP,^[19,20] das Coupled Cluster-Resultate (CCSD(T)) für die C-H-Bindungsspaltung von CH₄ an O⁻-Zentren von (MgO)_n⁺⁺-Gasphasenclusterkationen mit einer Abweichung von nur 6 kJ/mol beschreibt.^[21,22] CCSD(T)-Rechnungen gelten als "chemisch genau". Mit Hilfe von B3LYP-Rechnungen konnte auch richtig vorhergesagt werden, für welche Metalloxidcluster mit Sauerstoffradikalzentren bei massenspektrometrischen Experimenten H-Abstraktion von CH₄ beobachtet wurde und für welche nicht.^[21,23]

In Abbildung 1 sind die geometrischen Strukturen der aktiven Zentren und der Übergangszustände mit den jeweiligen Spindichten dargestellt. Bindungsabstände sind in den "Supporting Information" tabelliert. Bei allen Modellen kommt es bei der Übergangsstruktur zu einer Lokalisierung des Spins am Oberflächen-Sauerstoffion über dem Li-Ion. Für den Ausgangszustand erhält man Delokalisierung des Spins über insgesamt drei Sauerstoffionen, wenn man ein Modell ohne Strukturbeschränkungen verwendet. Diese Abweichung wird behoben, wenn man das Clustermodell in ein periodisches Punktladungsgitter einbettet und eine endliche Zahl von Pseudopotentialen für die den Cluster umgebenden Ionen hinzufügt. Damit wird auch die berechnete Barriere um 20 kJ/mol niedriger (siehe Tabelle 1, "Terrasse") Die für das periodische Modell berechnete Barriere ist nur 14 kJ/mol niedriger als die Barriere für den eingebetteten Cluster. Von dieser Differenz sind 12 kJ/mol auf die Relaxation der Position einer größeren Zahl von Ionen zurückzuführen. Das zeigen Einzelpunktrechnungen mit einem eingebetteten Cluster für die Struktur des periodischen Modells.

Modell	Terrasse	Ecke-1	Ecke-2
Cluster, frei	61.3	18.9	21.7
Cluster, eingeschränkt ^[a]	57.3	22.8	22.4
Cluster, eingebettet ^[a,b]	41.2 [29.3] ^[c]	29.8	29.5
Periodisches Modell	26.8 (35.1) ^[d]	(23.7) ^[d]	(52.2) ^[d]
+ Dispersion	12.3 (26.8) ^[d]	(21.8) ^[d]	(42.1) ^[d]

Tabelle 1. Scheinbare Energiebarrieren (kJ/mol, B3LYP-Funktional) für die Wasserstoffabspaltung von Methan an Li⁺O^{•-}-Zentren auf Terrassen- und Eckplätzen von MgO(001)

^[a] Nur das Oberflächen-O^{•-}-Ion und das Li⁺-Ion darunter sind beweglich.

^[b]"Periodic electrostatic embedded cluster model", Lit.^[24]

^[c] Einzelpunktrechnung für die B3LYP-Struktur des periodischen Modells

^[d] Einzelpunktrechnung mit der Hybridmethode B3LYP(Clustermodell):PBE(periodisches Modell) für die PBE-Struktur des periodischen Modells

Wir gelangen zu der Schlussfolgerung, dass die Barriere für Li⁺O⁻-Zentren auf Terrassenplätzen nur 12±6 kJ/mol beträgt (siehe Tabelle 1). Dass früher eine viel höhere Barriere berechnet wurde (74 kJ/mol)^[14] führen wir darauf zurück, dass in dieser Arbeit Dispersion vernachlässigt wurde und die Optimierung der Übergangsstruktur unvollständig war. Für andere morphologische Situationen, z.B. für aktive Zentren an Ecken finden wir um 5 kJ/mol niedrigere Barrieren ("Ecke 1") oder um 15 kJ/mol höhere Barrieren ("Ecke 2") als für Terrassenplätze, siehe Tabelle 1 (letzte Zeile, Werte in Klammern).

Für die temperatur-programmierten Reaktionsexperimente wurden je 150 mg reines MgO und mit 5 Gew.% Li-dotiertes MgO eingesetzt. Beide Materialien wurden wie zuvor beschrieben durch Gelverbrennung synthetisiert.^[11] Als Brennstoff diente Glycerol, das mit wäßrigen Lösungen von LiNO₃ und Mg(NO₃)₂ gemischt wurde. Nach Verdampfung des Wassers wurde ein energiereiches, brennbares Gel erhalten, in dem Li⁺ and Mg²⁺ Ionen molekular dispergiert waren. Nach Zündung verbrannte das Gel heftig zum Oxid gefolgt von schneller Abkühlung. Obwohl bei dieser drastischen Behandlung Strukturen fern vom Gleichgewicht entstehen, konnten Li⁺O⁻-Defekte in keinem der auf diese Weise erzeugten Materialien nachgewiesen werden. Wie in Lit.^[11] detailliert dargelegt gelang das mit keiner der etablierte Methoden zum Nachweis von Li⁺O⁻⁻Defekten.^[10,25] Eingesetzt wurden CW-EPR, ENDOR und DR-UV/Vis. Mittels optischer Spektroskopie konnten jedoch morphologische Defekte, d.h. niedrig-koordinierte O²⁻ -Ionen an Kanten, Ecken und Stufen, identifiziert werden. Diese entstehen durch Verflüchtigung des Li, das ursprünglich als feste Lösung in der Probe enthalten war.



Abb. 2. Molekulare Flußraten von CH_4 , O_2 (oben), und C_2H_6 , C_2H_4 (unten) bei der temperaturprogrammierten oxidativen Methankupplung mit reinem MgO und 5 Gew% Li-dotiertem MgO.

Der reine und der Li-dotierte MgO-Katalysator wurden in einem katalytischen Festbettreaktor mit einer OCM-Gasmischung in Kontakt gebracht, die aus 10 ml/min CH₄, 1.25 ml/min O₂ und 2 ml /min Ar als internem Standard bestand. Der Temperaturanstieg betrug 3K/min. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse für CH₄, O₂, C₂H₄ und C₂H₆. Die entsprechenden Daten für CO und CO₂ sind in den "Supporting Information" zu finden. Für beide Katalysatoren beginnt die Umsetzung von O₂ und CH₄ bei etwa 410 °C, wobei CO₂ das absolut dominierende Oxidationsprodukt ist.

Arrhenius-Auftragungen für den O₂–Umsatz (siehe Supporting Information) ergeben für reines MgO ähnliche scheinbare Aktivierungsenergien (205 kJ/mol) wie für Li-MgO (184 kJ/mol), was auf einen ähnlichen Mechanismus für die anfängliche O₂-Aktivierung schließen lässt. CO-, C_2H_6 - und C_2H_4 –Bildung beginnt für beide Materialien bei 540°C, aber Li-MgO ist viel aktiver und selektiver für die Bildung von C₂-Kupplungsprodukten als reines MgO.

TEM-Untersuchungen von MgO-Partikeln, die durch einen Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, zeigen dass es im Laufe der Reaktion zu erheblichen morphologischen Veränderungen kommt. Abbildung 3 zeigt das TEM-Bild eines MgO-Katalysators nach Reaktionszeiten von 6 und 230 Stunden. Die kinetischen Daten für diesen Katalysator sind in Tabelle 2 aufgeführt. Durch sorgfältigen Luftausschluss beim Transfer der Probe in das TEM konnten die Veränderungen der Oberflächenterminierung sichtbar gemacht werden: anstelle der (100)-Orientierung von frisch präpariertem MgO bildet sich eine rauhe Oberflächenstruktur heraus. In beiden Proben ist eine erhebliche Anzahl von Mg-Ionen mit Koordinationszahlen kleiner als fünf vorhanden, die nicht zu Terrassen gehören und als aktive Zentren fungieren könnten. Die diffuse Terminierung des Katalysators nach 230 Stunden deutet auf zusätzliche terminierende Spezies wie OH-Gruppen hin, die eine Methanadsorption blockieren können.



Abb 3. TEM-Bilder von reinem MgO nach 6h (links) und nach Erreichen des stationären Zustandes (230 h, rechts).

Tabelle 2. Verhalten des Li-freien MgO-Katalysators bei der oxidativen Kupplung von Methan, X -

Umsatz, S(C ₂) –	Selektivität	für Ethan	und Ethylen
------------------------------	--------------	-----------	-------------

	Geschwindigkeit [µmol⋅s⁻¹⋅g _{cat} ⁻¹]	Geschwindigkeit [μmol·s ⁻¹ ·m _{cat} -²]	X(CH ₄) [%]	S(C ₂) [%]
Anfangszustand	214.4	5.56	26.04	29.84
Endzustand	8.57	1.26	4.70	13.85

Parallel zu den morphologischen Änderungen änderte sich die katalytische Aktivität zwischen der Anfangsphase der OCM-Reaktion und dem stationären Zustand sehr stark (Tabelle 2). CH₄-Umsatz und C₂-Selektivität änderten sich von 26 bzw. 30 % auf 5 bzw. 14 %. Dass es dabei zu strukturellen Veränderungen des Katalysators kommt, wird auch dadurch belegt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit um das 25-fache abnimmt, wenn sie auf die Katalysatormasse bezogen ist, aber nur um das 4,4-fache, wenn sie auf die Katalysatoroberfläche bezogen ist.

Als Modell für morphologische Defekte (Kanten, Ecken) von Li-freiem MgO verwenden wir den (MgO)₉-Cluster. In Abb. 4 ist das Energiediagramm für die Chemisorption von CH_4 dargestellt, bei der es zu einer heterolytischen Addition der C-H-Bindung an ein $Mg^{2+}O^{2-}$ -Paar kommt.

$$[Mg^{2+}O^{2-}]_{MgO} + H - CH_3 \Box [HO^{-}(Mg - CH_3)^{+}]_{MgO} \Box [HO^{-}Mg^{+}]_{MgO} + {}^{\bullet}CH_3$$
(3)



Abb 4. Energiediagramm für die Chemisorption von CH_4 an Ecken bzw. Kanten eines Mg_9O_9 -Clusters durch Addition einer C-H-Bindung an ein $Mg^{2+}O^{2-}$ -Paar. Die B3LYP-Energien sind in kJ/mol angegeben. Reaktionsenergien, die Nullpunktsschwingungsbeiträge enthalten, sind in den "Supporting Information" zu finden. EC – Begegnungskomplex, TS - Übergangsstruktur, IN - Intermediat; Farbcode wie in Abb.1.

Als Oberflächenspezies werden eine Hydroxylgruppe (durch Protonierung von O^{2^-}) und ein Grignard-artiges Mg-methylat (durch Addition von CH_3^- an Mg^{2^+}) gebildet. Derartige Reaktionen sind zuvor diskutiert worden,^[26] z.B. für niedrig-koordinierte Ionen in γ -Aluminiumoxid.^[27] Die Barriere für diese leicht endotherme Reaktion liegt zwar im unteren Bereich der für die OCM-Reaktion typischen Werte, aber die (barrierelose) Freisetzung eines Methylradikals in die Gasphase erfordert nicht weniger als 228 kJ/mol. Andererseits könnte das dabei gebildete ungepaarte Elektron als Chemisorptionszentrum für O₂ dienen. Da dieser Prozess, bei dem ein Superoxospezies gebildet wird,

$$[HO^{-}Mg^{\bullet+}]_{MgO} + O_2 \square (O_2^{\bullet-})[HO^{-}Mg^{2+}]_{MgO}$$
(4)

stark exotherm ist (-191 kJ/mol, siehe auch Lit.^[28]), ist die Gesamtreaktion,

$$[Mg^{2+}O^{2-}]_{MgO} + H - CH_3 + O_2 \Box \quad (O_2^{\bullet-})[HO^{-}Mg^{2+}]_{MgO} + {}^{\bullet}CH_3$$
(5)

fast thermoneutral ($\Delta E = 37 \text{ kJ/mol}$). Mit der Umwandlung zweier Gasphasenspezies in eines in

Gl. (5) ist natürlich ein Entropieverlust verbunden, der kompensiert werden muss. Gleichung (5) liefert zusätzlich ein Superoxo-Oberflächenspezies, das reaktiver ist als Gasphasen-O₂.

Mögliche Reaktionen von O₂ mit Mg-methylat, bei denen neben Oberflächenperoxospezies auch Methylradikale gebildet werden könnten, siehe z.B. Lit.^[29,30], werden Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Das Für und Wider von Gl. (5) als mögliche Quelle von Methylradikalen beim OCM-Prozess wurde bereits in Lit.^[31] erörtert. Unsere Modellrechnungen sind ein starkes Argument dafür, dass an morphologischen Defekten wie Stufen und Ecken bei Anwesenheit von Sauerstoff heterolytische Chemisorption von CH₄ energetisch möglich wird und eine signifikante Rolle beim OCM-Prozess spielt. Ausgehend von dieser Vorstellung untersuchen wir zur Zeit mögliche Mechanismen. Dabei kann die Quantenchemie zuverlässige Informationen über elementare Reaktionsschritte liefern. Der Vergleich mit experimentellen kinetischen Daten erfordert jedoch mikro-kinetische Simulationen, die diese Daten als Input nutzen. Zusammen mit den theoretischen Untersuchungen deuten unsere Experimente auf eine besondere Rolle von nicht-reduzierbaren Oxiden als Katalysator bei der Methanaktivierung hin. Im Unterschied zu reduziblen Oxidkatalysatoren besteht ihre Rolle nicht darin, Elektronen mit den Reaktanten auszutauschen, sondern sie bleiben inert und ihre Rolle besteht lediglich darin, die Reaktanten zusammenzubringen und es diesen zu ermöglichen, Redoxäquivalente direkt

miteinander direkt auszutauschen. Eine solche Funktion, das Zusammenbringen von Reaktanten, ist dem Begriff "Katalysator" immanent.

Stichworte: aktives Zentrum · C-H-Aktivierung · Dichtefunktionaltheorie · Li-dotiertes MgO · Magnesiumoxid

- [1] H. S. Taylor, Proc. R. Soc. London Ser. A 1925, 108, 105-111.
- [2] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, *Science* **1996**, *273*, 1688-1690.
- [3] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kühl, M. Hävecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, M. Tovar, R. W. Fischer, J. K. Nørskov, R. Schlögl, *Science* 2012, 336, 893-897.
- [4] M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Popa, J. Sauer, H. L. Abbott, A. Uhl, M. Baron, D. Stacchiola, O. Bondarchuk, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 2345-2349.
- [5] K. Amakawa, L. Sun, C. Guo, M. Hävecker, P. Kube, I. E. Wachs, S. Lwin, A. I. Frenkel, A. Patlolla, K. Hermann, R. Schlögl, A. Trunschke, *Angew. Chem.* 2013, 125, 13796-13800.
- [6] E. V. Kondratenko, M. Baerns, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 6* (Hrsg.: H. K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, **2008**.
- [7] J. H. Lunsford, Angew. Chem. 1995, 107, 1059-1070.
- [8] D. J. Driscoll, W. Martir, J. X. Wang, J. H. Lunsford, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 58 63.
- [9] T. Ito, J. Wang, C. H. Lin, J. H. Lunsford, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 5062-5068.
- [10] P. Myrach, N. Nilius, S. V. Levchenko, A. Gonchar, T. Risse, K. P. Dinse, L. A. Boatner, W. Frandsen, R. Horn, H. J. Freund, R. Schlögl, M. Scheffler, *ChemCatChem* 2010, 2, 854-862.
- [11] U. Zavyalova, G. Weinberg, W. Frandsen, F. Girgsdies, T. Risse, K. P. Dinse, R. Schloegl, R. Horn, *ChemCatChem* 2011, 3, 1779-1788.
- [12] U. Zavyalova, M. Geske, R. Horn, G. Weinberg, W. Frandsen, M. Schuster, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 949-959.
- [13] M. Xu, C. Shi, X. Yang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem. 1992, 96, 6395-6398.
- [14] C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, J. M. Thomas, *Philos. Trans. Royal Soc. Ser. A* 2005, 363, 913-936.
- [15] V. S. Muzykantov, A. A. Shestov, H. Ehwald, Catal. Today 1995, 24, 243-244.
- [16] M. Y. Sinev, V. Y. Bychkov, V. N. Korchak, O. V. Krylov, *Catal. Today* 1990, 6, 543-549.
- [17] J. Sun, J. W. Thybaut, G. B. Marin, *Catal. Today* **2008**, *137*, 90-102.
- [18] S. Arndt, U. Simon, S. Heitz, A. Berthold, B. Beck, O. Görke, J. D. Epping, T. Otremba, Y. Aksu, E. Irran, G. Laugel, M. Driess, H. Schubert, R. Schomäcker, *Top. Catal.* 2011, 54, 1266-1285.
- [19] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648-5652.
- [20] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.
- [21] K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, *ChemCatChem* 2010, 2, 819-826.
- [22] K. Kwapien, Active Sites for Methan Activation in MgO and Li-doped MgO, Doctoral thesis, Humboldt University, 2011.
- [23] S. Feyel, J. Döbler, R. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, Angew. Chem., Int. Ed. 2008, 47, 1946-1950.
- [24] A. M. Burow, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, J. Chem. Phys. 2009, 130, 174710.
- [25] M. M. Abraham, Y. Chen, L. A. Boatner, R. W. Reynolds, Phys. Rev. Lett. 1976, 37, 849-852.
- [26] C. Copéret, Chem. Rev. 2010, 110, 656-680.

- [27] R. Wischert, P. Laurent, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 14430-14449.
- [28] D. Ricci, G. Pacchioni, P. V. Sushko, A. L. Shluger, Surf. Sci. 2002, 542, 293-306.
- [29] A. G. Davies, B. P. Roberts, Acc. Chem. Res. 1972, 5, 387-392.
- [30] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, L. C. Henderson, C. Herber, S. T. Liddle, D. Loroño-González, A. Parkin, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4820-4828.
- [31] J. H. Lunsford, Angew. Chem., Int. Ed. 1995, 34, 970-980.