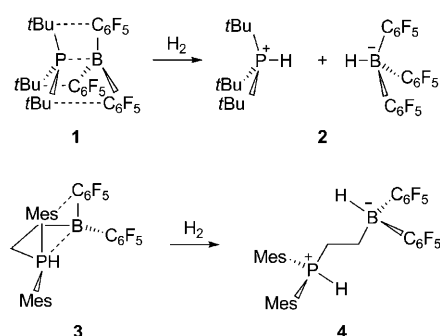


Neue Einblicke in den Mechanismus der Diwasserstoff-Aktivierung durch frustrierte Lewis-Paare**

Stefan Grimme,* Holger Kruse, Lars Goerigk und Gerhard Erker*

Prof. Herbert Dreeskamp zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von Diwasserstoff ist üblicherweise eine Domäne der Übergangsmetallchemie.^[1] Sogar die Natur nutzt in Hydrogenasen metallzentrierte Reaktionen zur Spaltung von Diwasserstoff.^[2] In jüngsten Entwicklungen werden hingegen metallfreie Systeme zur H₂-Aktivierung verwendet. Stephan, Erker und andere beschrieben frustrierte Lewis-Paare (FLPs), d. h. Paare aus Lewis-Säure und Lewis-Base, die durch sterisch anspruchsvolle Substituenten an einer Reaktion miteinander gehindert werden und die H₂-Moleküle heterolytisch spalten können (Schema 1).^[3–6] Phosphan/Boran-Paare wie **1** und **3** (und eine zunehmende Zahl ähnlicher Systeme) reagieren schnell und effektiv mit H₂ zum jeweiligen Phosphonium-Kation/Hydroborat-Anion-Paar (hier **2** bzw. **4**). Diese Systeme wurden bereits als aktive metallfreie Hydrierungskatalysatoren eingesetzt.



Schema 1. Untersuchte FLP-Systeme zur H₂-Aktivierung.

Pápai und andere^[7] vertreten die Meinung, dass die Spaltung der H-H-Bindung bei solchen Systemen eine nahezu lineare P-H-H-B-Anordnung im Übergangszustand (ÜZ) verlangt. Wir haben nun herausgefunden, dass dies möglicherweise eine grobe Vereinfachung des mechanistischen Verlaufs bei diesem interessanten neuen Reaktionstyp ist. Offensichtlich hat die bisherige theoretische Behandlung die Wechselwirkungen zwischen den im Experiment gewählten sterisch anspruchsvollen Substituenten nicht adäquat berücksichtigt (allerdings sei nicht unterschlagen, dass die Autoren in Lit. [7a] als Erste auf die Wichtigkeit der sekundären, nichtkovalenten C₆F₅...tBu-Wechselwirkungen hingewiesen haben). Wir stellen hier die Ergebnisse unserer Berechnungen zu diesem Problem mit leistungsfähigen theoretischen Methoden vor, die zu einer weitaus realistischeren Beschreibung des beteiligten ÜZ führten, der definitiv durch eine nichtlineare P-H-H-B-Einheit charakterisiert ist. Außerdem präsentieren wir ein noch einfacheres mechanistisches Bild für den grundlegenden Aktivierungsschritt, das die Polarisation von H₂ durch das elektrische Feld im Hohlraum des FLP betont und wichtige (bis dato unverstandene) experimentelle Befunde erklären kann.

Eine der ersten und grundlegenden Fragen gilt der Struktur des ÜZ und inwiefern die vorgeschlagene lineare P-H-H-B-Anordnung für ihn notwendig ist. Immerhin ist für das intramolekulare System **3** und den ähnlichen Fall von Sumerin et al.^[5c] ein linearer ÜZ aus geometrischen Gründen nicht möglich, obwohl auch diese Systeme H₂ bei Raumtemperatur effizient aktivieren.

Für **1–4** wurden genaue quantenchemische Rechnungen auf wellenfunktions(WF)-basiertem Niveau (SCS-MP2^[8a] und MP2, zum vollständigen Basissatzlimit [CBS] extrapoliert^[8b]) sowie mithilfe der etablierten dispersionskorrigierten Dichtefunktionale (DFT-D), unter Verwendung des B97-D-Funktional,^[8c] durchgeführt (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Für **1**/H₂ wurde als Erstes eine (relaxierte) zweidimensionale Potentialenergiefläche (PES) berechnet, bei der die P-H-H-B-Einheit in linearer Anordnung belassen und die sehr wichtigen H-H- und P-B-Abstände als Variablen behandelt wurden. Vollständige ÜZ-Optimierungen wurden anschließend sowohl für **1**/H₂ als auch für **3**/H₂ durchgeführt. Alle Berechnungen beziehen sich auf isolierte Moleküle in der Gasphase. Dies erschwerte direkte Vergleiche mit den experimentellen Befunden,^[9] doch sind wir der Auffassung, dass es überaus wichtig ist, zunächst den Mechanismus und die damit verbundenen Energien ohne Lösungsmittelleffekte zu ermitteln, um so eine solide Grundlage für

[*] Prof. Dr. S. Grimme, H. Kruse, L. Goerigk, Prof. Dr. G. Erker
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-36515
E-Mail: grimmes@uni-muenster.de
erker@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc>

L. Goerigk
NRW Graduate School of Chemistry
Wilhelm-Klemm-Straße 10, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Stipendium an L.G.) und von der DFG im Rahmen des IRTG 1444 („Generation of Supramolecular Functional Cavities—Container Molecules, Macrocycles and Related Compounds“, Stipendium an H.K.) und der Forschergruppe FOR 1175 („Unconventional Approaches to the Activation of Dihydrogen“) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200905484> zu finden.

weitergehende (ambitionierte) theoretische Betrachtungen in der kondensierten Phase zu schaffen.

Die auf B97-D/TZVPP'-Optimierungen basierende zweidimensionale PES ist in Abbildung 1 gezeigt. Zusätzlich wurden Einzelpunktrechnungen auf den MP2/CBS- und SCS-

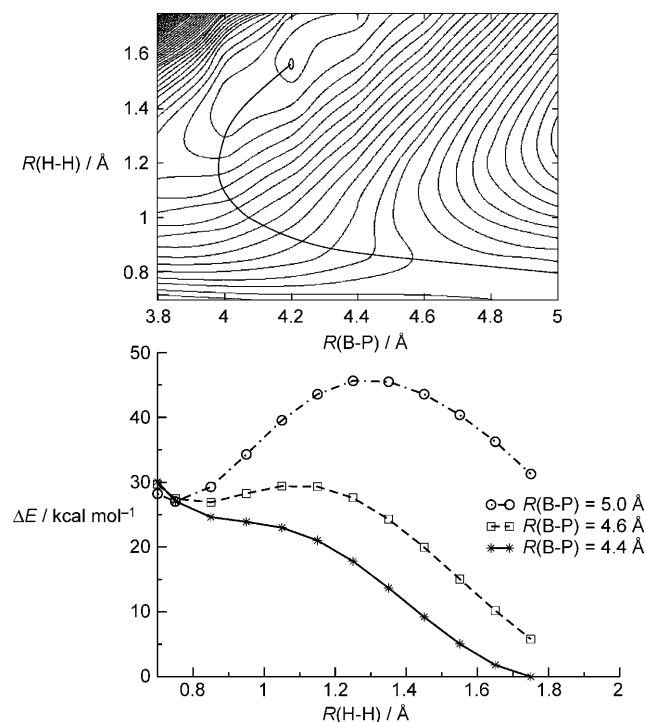


Abbildung 1. Oben: Zweidimensionale Potentialenergiefläche (Konturlinienabstand 2 kcal mol⁻¹) für 1/H₂ in der linearen P-H-H-B-Anordnung basierend auf B97-D/TZVPP'-Optimierungen und Einzelpunktrechnungen auf SCS-MP2/CBS(aD-aT)-Niveau. Die dicke Linie kennzeichnet den energieärmsten Reaktionspfad. Unten: eindimensionale Schnitte für drei Werte von $R(P-B)$.

MP2/CBS-Niveaus durchgeführt (die sehr ähnliche Ergebnisse lieferten; siehe Hintergrundinformationen). Das wesentlichste Resultat ist, dass die PESs aller drei Methoden den früher gefunden ÜZ nicht aufweisen! Im Gegenteil: Ein abnehmender P-B-Abstand wird von einem kontinuierlichen Abfall der Energie mit kontinuierlicher Zunahme der H-H-Bindungslänge entlang des energieärmsten Reaktionspfades begleitet (siehe Abbildung 1 oben), bis schließlich das Produkt der Reaktion (das Ionenpaar) gebildet wird (ungefähr bei $R(H-H) = 1.6$ und $R(B-P) = 4.2$ Å für SCS-MP2/CBS). Wir sind sicher, dass die verbleibenden Fehler unserer quantenchemischen Rechnungen klein genug sind (siehe die Ergebnisse der CCSD(T)-Orientierungsstudie an kleinen BR₃/PR₃-Systemen in den Hintergrundinformationen), um folgenden Schluss zuzulassen: Sobald sich das H₂-Molekül „innerhalb“ des FLP befindet, dissoziiert es nahezu barrierefrei. Gestützt wird dieser Schluss durch Modellrechnungen (siehe unten). Von Bedeutung ist außerdem, dass zwei sehr unterschiedliche theoretische Ansätze (WF und DFT-D) fast identische Ergebnisse liefern. Aus diesen Befunden lässt sich folgern, dass die „Insertion“ von H₂ in das Innere des FLP der

für das Auftreten einer Barriere verantwortliche Prozess ist. Dies würde bedeuten, dass es sich bei der Reaktion von 1 mit H₂ effektiv um einen bimolekularen Prozess zwischen einem „vorbereiteten“ FLP und H₂ handelt. Der früher beschriebene fast lineare ÜZ für 1/H₂ ist wahrscheinlich ein Artefakt und auf die unzureichende Behandlung intramolekularer London-Dispersionskräfte zwischen den großen Substituenten zurückzuführen. Bei der damals verwendeten, auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau beruhenden Optimierung^[7] fehlten derartige Wechselwirkungen mehr oder weniger vollständig, was wiederum zu große P-B-Abstände zur Folge hatte (z. B. für die FLP-Gleichgewichtsstruktur ohne H₂ einen Abstand von 4.4 Å, gegenüber 3.96 Å in unserer Rechnung). Wie weiter unten ausführlicher erläutert wird, rufen zu große P-B-Abstände artifizell den sonst nicht existierenden ÜZ hervor (Abbildung 1 unten).

Die „wahre“ Natur des ÜZ wurde für 1 und 3 durch vollständige Geometrieoptimierungen mit anschließender Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen (ausschließlich auf dem B97-D/TZVPP'-Niveau) untersucht. Die Strukturen der Sattelpunkte erster Ordnung sind in Abbildung 2 gezeigt.

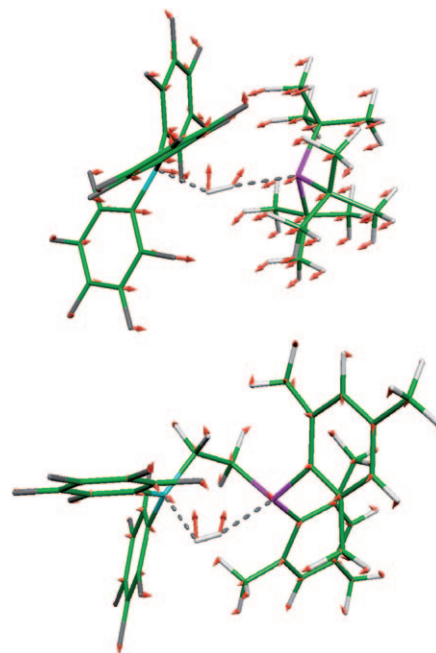


Abbildung 2. Optimierte ÜZs (B97-D/TZVPP') für die H₂-Aktivierung durch 1 (oben) und 3 (unten). Die Pfeile zeigen in Richtung der ÜZ-Normalschwingung (in Richtung der Produkte).

Als Erstes wird der einfachere (wirklich bimolekulare) Fall 3/H₂ diskutiert (Abbildung 2 unten). Alle Versuche, einen ÜZ für den Angriff der stabileren „frustrierten“ Form von 3 (der nicht gezeigte viergliedrige Ring 3a, der um 6.1–(10.7) kcal mol⁻¹ (B97-D/TZVPP'-Werte, SCS-MP2/CBS-Werte in Klammern; für die anderen Daten siehe die Hintergrundinformationen) stabiler ist als die offene *gauche*-Form 3b) zu lokalisieren, schlugen fehl. Die Rechnungen waren nur für 3b (das der ÜZ-Struktur in Abbildung 2 ähnelt) erfolgreich, was zeigt, dass auch im bimolekularen

System ein vorbereitender Schritt beteiligt ist. Im gefundenen ÜZ ist die H-H-Bindung nur leicht von 0.74 auf 0.79 Å verlängert. Die Reaktion kann als asymmetrisch/konzertiert (ähnlich der Aktivierung von Norbornen durch dasselbe FLP, siehe Lit. [10]) klassifiziert werden, da die H-B- etwas „früher“ als die H-P-Bindung gebildet wird (die berechneten kovalenten Bindungsordnungen betragen 0.22 bzw. 0.15). Das H₂-Molekül liegt weit entfernt von der P-B-Achse, und der ÜZ weist insgesamt eine typische cyclohexanartige Halbsessel-Konformation auf. Die ÜZ-Schwingung, mit einer kleinen imaginären Frequenz von 179 cm⁻¹, zeigt die H₂-Bewegung in die erwartete Richtung, was wiederum ein Hinweis auf einen frühen, spannungsfreien ÜZ ist (Spannungsenergie des „vorbereiteten“ FLP nur 3.3 kcal mol⁻¹). Die berechnete Barrierenhöhe (bezogen auf getrenntes H₂ und die „frustrierte“ Form von **3**) liegt in einem sinnvollen Bereich (14.3 (21.5) kcal mol⁻¹), wenn zu erwartende Lösungsmittelleffekte berücksichtigt werden, und ist mit einer Reaktion bei Raumtemperatur kompatibel. Die „intrinsische“ Barriere (d.h. nach Subtraktion der Ringöffnungsenergie für die Bildung von **3b**) beträgt lediglich 8.2(10.8) kcal mol⁻¹.

Der ÜZ des trimolekularen Systems **1**/H₂ ist bemerkenswerterweise sehr ähnlich (man beachte vor allem die Bewegung der beiden Wasserstoffatome), mit der Ausnahme, dass sich die Boran- und Phosphanfragmente bei der Bildung des Ionenpaars aufeinander zu bewegen (Abbildung 2 oben). Die P-H-H-B-Einheit ist ebenfalls nicht linear^[11] (B-H-H-Winkel 141°, H₂-Abstand zur P-B-Achse ungefähr 0.5 Å, H-H-Abstand 0.80 Å), und der P-B-Abstand wurde auf 4.6 Å vergrößert. Dies und das eindeutige Abknicken einer C₆F₅-Einheit im ÜZ zeigen, dass auch hier der Eintritt von H₂ (und die anfängliche – in Abbildung 2 nicht sichtbare – Öffnung des FLP) der entscheidende Schritt in der Reaktion ist. Wie oben angemerkt verläuft die Reaktion, sobald sich das Molekül im Hohlraum des FLP befindet (d.h. nahe dem elektrischen Feld der P/B-Atome), barrierefrei (im Gegensatz zur Schlussfolgerung in Lit. [7a]). Die hier berechnete Barriere beträgt nur 5.2(10.7) kcal mol⁻¹, was aufgrund der insgesamt größeren Exothermie als bei **3** (–5.0(–1.3) gegenüber –17.0(–17.9) kcal mol⁻¹) verständlich ist. Die für **1** und **3** beobachteten ähnlichen Reaktivitäten können nichtsdestotrotz erklärt werden, wenn zusätzlich die Gleichgewichtskonzentration des FLP im Falle von **1** berücksichtigt wird.

Können diese faszinierenden Resultate noch genauer verstanden werden? Wir denken, dass wir diese Frage bejahen können, und schlagen ein sehr einfaches (aber dennoch qualitativ korrektes) Modell für diese Reaktion vor. Das FLP als molekulare Spezies wird dabei vollständig vernachlässigt und durch ein elektrisches Feld ersetzt (für andere theoretische Arbeiten über die H₂-Insertion in kleine, polare Moleküle und das elektrische Feld als Katalysator siehe Lit. [12]). In Abbildung 3 werden fast exakte (FCI/aug-cc-pVQZ) Potentialkurven für die Dissoziation von Diwasserstoff in einem elektrischen Feld längs der Bindungsachse für mehrere Feldstärken gezeigt.

Die Potentialkurven weisen oberhalb einer kritischen Feldstärke von ungefähr 0.05–0.06 a.u. (atomare Einheiten) ein Maximum auf, was die heterolytische Dissoziation in ein H⁺H⁻-Ionenpaar andeutet. Die entsprechende Barriere und

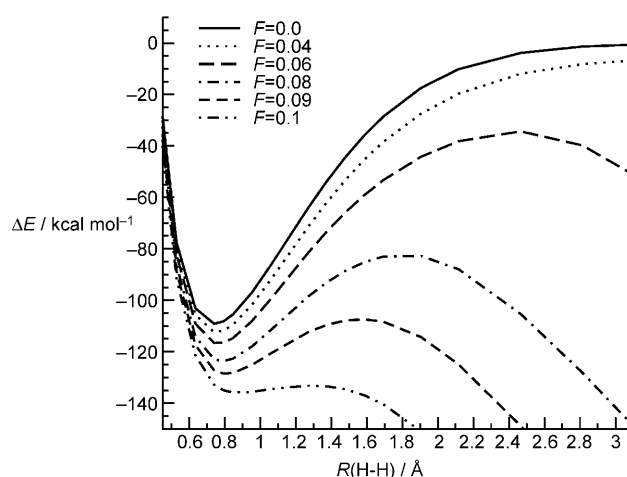


Abbildung 3. Berechnete FCI/aug-cc-pVQZ-Potentialkurven für die H₂-Dissoziation in einem elektrischen Feld für verschiedene Feldstärken (in atomaren Einheiten (a.u.); 1 a.u. = 5.1422 × 10¹¹ V m⁻¹). Die Energie von zwei Wasserstoffatomen ohne Feld ist null gesetzt.

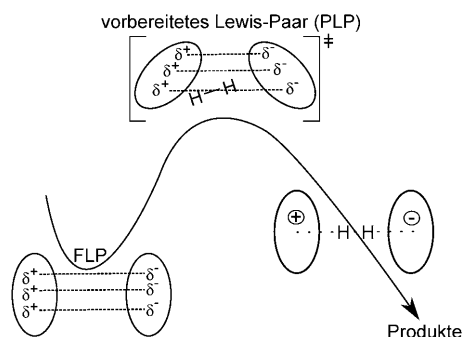
ihre Position sind stark feldstärkenabhängig: 1) Bei einer realistischen Feldstärke von 0.1 a.u. liegt die Barriere in einem chemisch erreichbaren Bereich, und letzten Endes verschwindet sie ganz! 2) Bei ansteigender Feldstärke wandert der ÜZ zu kleineren H-H-Abständen und erreicht für die unterste Kurve einen Wert nahe dem H-H-Gleichgewichtsabstand, wie er auch in den „wahren“ ÜZs der FLPs gefunden wurde. Man beachte, dass nahe dem Minimum die Energie erheblich weniger durch das Feld beeinflusst wird als in der asymptotischen Region, was die niedrige Polarisierbarkeit von „ungedehntem“ H₂ widerspiegelt. Eine Folgerung daraus ist, dass für die Aktivierung durch FLPs die Feldstärke entlang der Bindungsachse des H₂-Moleküls so groß wie möglich sein sollte. Dies verlangt jedoch keineswegs eine lineare Anordnung, sondern kann auch über die Polarität und den Interfragment-Abstand im FLP erreicht werden. Selbstverständlich ist dieses einfache, FLP-freie Modell unvollständig, da das Feld in der Realität nicht homogen ist und da ab einem gewissen Punkt die H₂-Akzeptoren für einen Ladungsübergang anwesend sein und die Aufspaltungsenergie kompensieren müssen (hauptsächlich durch Coulomb-Anziehung im Ionenpaar, siehe Lit. [5c, 13]). Entscheidend ist die Erkenntnis, dass ein klassisches Bild im Sinne von Lewis-Säuren/Basen zum Verständnis des Mechanismus ausreicht und dass keine Beteiligung spezifischer FLP/H₂-Orbitale nötig ist.

Dank dieses neuen Bildes wird klar, warum sich **1** und **3**, trotz ihrer formal sehr unterschiedlichen Strukturen, chemisch sehr ähnlich verhalten: Die elektrischen Feldstärken sind im Umfeld des H₂-Moleküls in beiden ÜZs fast identisch (ungefähr 0.04–0.06 a.u.)! Im Falle von **1** können solche Werte bei einem relativ großen P-B-Abstand (das Feld nimmt üblicherweise mit abnehmendem interatomarem Abstand zu) nur erreicht werden, wenn das H₂-Molekül nicht zu weit von der P-B-Achse entfernt ist, während für **3** der von der Ethano-Brücke auferlegte intrinsisch kleinere P-B-Abstand (3.25 Å) stärkere Abweichungen von der Linearität erlaubt, um dennoch ein ähnlich starkes Feld zu haben. Dies erklärt zudem, warum sehr unterschiedliche Verbindungen und vor

allem Basen, bei denen es sich nicht um Phosphane handelt (z.B. Amine^[5c] oder Carbene^[5b]), ebenfalls H₂ effizient aktivieren.

Wir schließen uns der zuerst in Lit. [7a] geäußerten Meinung an, dass nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen den sperrigen Substituenten nur dafür wichtig sind, das „Innere“ des FLP aufzubauen und dieses flexibel genug für den „Insertionspfad“ zu machen, und dass die spezielle Situation an der Borseite des FLP (der B(C₆F₅)_n-Rest mit $n > 1$ scheint notwendig zu sein) hauptsächlich thermodynamischer (siehe dazu die für verschiedene Substituenten berechneten Reaktionsenergien in den Hintergrundinformationen) und kinetischer Natur (Stabilität) ist.

Wir haben hier gezeigt, dass die FLPs durch Polarisation aufgrund des von den Donor/Akzeptor-Atomen hervorgerufenen starken elektrischen Feldes aktivieren und dass die beobachtete Reaktionsbarriere hauptsächlich durch vorgelagerte (Insertions-)Schritte (zu einem „vorbereiteten“ Lewis-Paar [PLP]) hervorgerufen wird. Wir glauben, dass diese wichtigen neuen mechanistischen, in Schema 2 zusammen-



Schema 2. Mechanismus der H₂-Aktivierung mittels FLPs durch „Vorbereitung“ und elektrisches Feld (gestrichelte Linien).

gefassten Einblicke dazu beitragen werden, eine noch spannendere auf dem Konzept der FLPs basierende Chemie zu entwickeln. Diese Studie zeigt weiterhin, dass manchmal eine vergleichsweise genaue quantenchemische Behandlung notwendig ist, um qualitativ richtige Antworten zu erhalten.

Eingegangen am 30. September 2009,
veränderte Fassung am 3. Dezember 2009
Online veröffentlicht am 20. Januar 2010

Stichwörter: Frustrierte Lewis-Paare ·
Quantenchemische Rechnungen · Reaktionsmechanismen ·
Wasserstoffaktivierung

- [1] a) R. Noyori, S. Hashigushi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102; b) M. Ito, T. Ikariya, *Chem. Commun.* **2007**, 5134–5142, zit. Lit.
- [2] a) B. J. Lemon, J. W. Peters, *Handbook of Metalloproteins*, Vol. 2 (Hrsg.: A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt), Wiley, New York, **2001**, S. 738–751; b) M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, A. Volbeda, *Handbook of Metalloproteins*, Vol. 2 (Hrsg.: A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghardt), Wiley, New York, **2001**, S. 880–896; c) X. Liu, S. K. Ibrahim, C. Tard, C. J. Pickett, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1641–1652; d) E. Bouwman, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1555–1581.

- [3] a) G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126; b) G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.
- [4] a) P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074; b) P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7654–7657; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7543–7546.
- [5] a) P. A. Chase, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7543–7547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7433–7437; b) D. Holschumacher, T. Bannenberg, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7538–7542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7428–7432; c) V. Sumerin, F. Schulz, M. Atsumi, C. Wang, M. Nieger, M. Leskela, T. Repo, P. Pykkö, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14117–14119; d) K. V. Axenov, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3454–3455.
- [6] Übersichten: a) D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1535–1539; b) D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 3129–3136; c) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 50–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46–76.
- [7] a) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soós, I. Pápai, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2469–2472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2435–2438; b) A. Hamza, A. Stirling, T. A. Rokob, I. Pápai, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2416–2425; c) Y. Guo, S. Li, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6212–6219.
- [8] a) S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095–9102; b) T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639–9646; c) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [9] Obwohl formal zwitterionische Spezies oder Ionenpaare involviert sind, werden im entscheidenden Schritt vom offenen FLP (z.B. **3b**) zum ÜZ nur geringe Änderungen des Dipolmoments berechnet (ca. 1 D). Dies ist qualitativ in Einklang mit der experimentellen Beobachtung, dass die Reaktion bereits in nichtpolaren Lösungsmitteln abläuft.
- [10] C. M. Mömming, S. Frömel, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12280–12289.
- [11] Der gefundene ÜZ für 1/H₂ scheint dem ÜZ ähnlich zu sein, der bei der H₂-Aktivierung mit einem Carben-Boran-FLP gefunden wurde (Lit. [5b]). Die dort berechnete Barriere ist nur 1.1 kcal mol⁻¹, weniger als beispielsweise in Lit. [7a] berichtet und ähnlicher unseren Ergebnissen. In vollständiger Übereinstimmung mit unserer Analyse kann dies dem in Lit. [5b] verwendeten Dichtefunktional zugeschrieben werden, das die Wechselwirkungen zwischen den Substituenten besser beschreibt und damit indirekt (Verkleinerung des Säure/Basen-Abstands) die Barriere reduziert.
- [12] a) I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 423–428; b) D. Hugas, S. Simon, M. Duran, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5814–5822; c) R. Meir, H. Chen, W. Lai, S. Shaik, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 301–310.
- [13] a) V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Atsumi, C. Wang, M. Leskela, P. Pykkö, T. B. Rieger, *Organometallics* **2009**, *28*, 2654–2660. Diese Autoren betonen die Wichtigkeit der Produktseite der Reaktion (des Ionenpaares mit gespaltenem H₂, die „Coulomb-zahlt-für-Heitler-London-Hypothese“). In diesem Kontext ist zu erwähnen, dass die homolytische H₂-Spaltung (der Heitler-London-Teil) nicht das Ionenpaar erzeugt und dass in einem vollständigen thermodynamischen Zyklus zusätzlich zu den Coulomb-Wechselwirkungen auch das Ionisationspotential und die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms sowie die Protonen- und Hydrid-Affinitäten der Lewis-Säure/Base berücksichtigt werden müssen. Eine aktuelle und detaillierte Diskussion dieser Punkte findet sich in b) T. A. Rokob, A. Hamza, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10701–10710.