

Zum Mechanismus des Wasserstoffatomtransfers von Wasser auf den heteronuklearen Oxidcluster $[Ga_2Mg_2O_5]^{+}$: außergewöhnliche Effekte der elektronischen Struktur

Jilai Li, Shaodong Zhou, Xiao-Nan Wu, Shiya Tang, Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

Professor Peter Schwerdtfeger zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Der Mechanismus der durch den heteronuklearen Oxidcluster $[Ga_2Mg_2O_5]^{+}$ vermittelten homolytischen Spaltung der O-H-Bindung in Wasser wurde mittels moderner Gasphasenexperimente und quantenchemischer Rechnungen eingehend untersucht. Basierend auf den theoretischen Untersuchungen lassen sich drei Reaktionswege unterscheiden: Neben der klassischen Übertragung eines Wasserstoffatoms (hydrogen-atom transfer, HAT) auf ein radikalisch unterschiedliche, protonengekoppelte Elektronenübertragungen (proton-coupled electron transfer, PCET). Nach Koordination des Wassermoleküls an ein Magnesiumatom des Clusters zeichnet sich der energetisch günstigste Reaktionsweg durch einen intramolekularen Protonentransfer auf das freie Elektronenpaar eines verbrückenden Sauerstoffatoms sowie durch eine Reorganisation der Elektronenstruktur des Clusters aus. Dabei werden zwei strukturell identische OH-Gruppen generiert, von denen eine – in Übereinstimmung mit Isotopenmarkierungsexperimenten – im weiteren Verlauf der Reaktion abgespalten wird.

Wasser ist die am häufigsten vorkommende chemische Verbindung auf der Erde, und die effiziente Spaltung von Wasser unter Nutzung von Sonnenenergie wird im Sinne einer nachhaltigen, wasserstoffbasierten Ökonomie als ein zentrales Forschungsziel verfolgt.^[1] Hierbei sind Metalloxide als vielversprechende Katalysatoren für die Oxidation von Wasser von großer Bedeutung,^[2] als positiver Nebeneffekt führt die Spaltung der O-H-Bindung von Wasser durch Übergangsmetallverbindungen zur Bildung von nützlichen Metallhydroxiden oder Metallalkoxiden. Die mechanistischen Details, auf welche Weise Wasser mit Metalloxiden reagiert, sind von entscheidender Bedeutung, jedoch längst noch nicht vollständig untersucht.^[3]

Katalyse mit einzelnen Atomen (single-atom catalysis, SAC) stellt ein begehrtes Ziel in der heterogenen Katalyse

dar,^[4] und Gasphasencluster werden als geeignete Modelle für die Identifizierung des aktiven Zentrums eines Katalysators angesehen.^[5] Diese Arbeit befasst sich mit der Reaktivität des heteronuklearen Oxidclusters $[Ga_2Mg_2O_5]^{+}$ gegenüber Wasser in der Gasphase; hierzu wurden moderne massenspektrometrische Methoden mit quantenchemischen Rechnungen kombiniert.^[6] Die aus solchen Studien hergeleiteten mechanistischen Erkenntnisse bilden die Grundlage chemischer Konzepte, und sie ermöglichen das rationale Design von niedermolekularen Katalysatoren.^[5b-h,7]

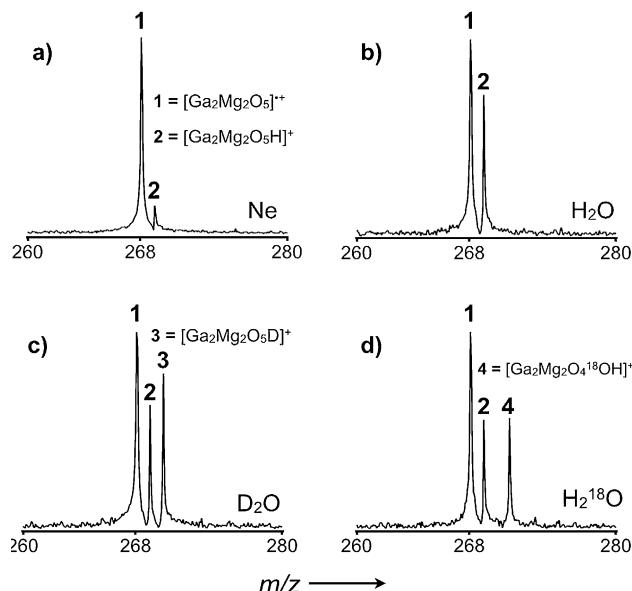


Abbildung 1. Massenspektren der Reaktion von massenselektierten $[Ga_2Mg_2O_5]^{+}$ -Ionen mit a) Ne bei einem Druck von ca. 1.0×10^{-9} mbar, b) H_2O bei einem Druck von ca. 1.3×10^{-9} mbar, c) D_2O -angereichertem Wasser bei einem Druck von ca. 2.4×10^{-9} mbar, und d) $H_2^{18}O$ bei einem Druck von ca. 2.0×10^{-9} mbar nach einer Reaktionszeit von 3 Sekunden. Siehe Text für Details und die Hintergrundinformationen für Massenspektren mit einem größeren Massenbereich.

Das Fourier-Transform-Ionencyclotron-Resonanz-Massenspektrum (FT-ICR-MS) (Abbildung 1) zeigt die Reaktionen von massenselektierten, thermalisierten $[Ga_2Mg_2O_5]^{+}$ -Ionen (m/z 268, siehe Lit. [7a] für Details) mit Isotopomeren von Wasser; als Referenzspektrum dient das Massenspektrum der Reaktion des Clusters mit Ne (Abbildung 1a).

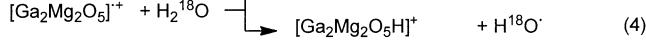
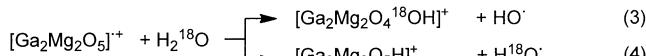
[*] Dr. J. Li, Dr. S. Zhou, Dr. X.-N. Wu, Dr. S. Tang, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: Helmut.Schwarz@tu-berlin.de

Dr. J. Li
Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University
Changchun 130023 (Volksrepublik China)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505336> zu finden.

Obwohl bei letzterem nur Neon in die ICR-Zelle eingeleitet wird, ist das Produkt-Ion einer Wasserstoffübertragung (hydrogen-atom transfer, HAT), $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$, dennoch zu sehen; dies weist darauf hin, dass $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ mit Hintergrundgasen reagiert. Allerdings ist die Intensität des Produkt-Ions $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$ wesentlich höher, wenn H_2O in die Zelle eingeleitet wird (Abbildung 1b, Reaktion (1)). Darüber hinaus wird die O-H-Bindungsspalzung in einem Isotopenmarkierungs-experiment mit D_2O -angereichertem Wasser bestätigt, in dem das Produkt-Ion $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{D}]^+$ beobachtet wird (Abbildung 1c, Reaktion (2)). Wird isotopenmarkiertes H_2^{18}O in die ICR-Zelle eingeleitet, beobachtet man zusätzlich zu dem Signal für $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$ ein Signal mit $\Delta m = +3$ bezogen auf das Vorläufer-Ion $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ (Abbildung 1d; Reaktionen (3) und (4)); dieser Befund weist auf eine Sauerstoffatom-Übertragung zwischen H_2^{18}O und dem Oxidcluster hin (Reaktion (3)). Resonanzexperimente belegen, dass diese Produkt-Ionen jeweils in Primärreaktionen erzeugt werden. So beeinflusst die stetige Entfernung des Produkt-Ions $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$ aus der Reaktionszelle in keiner Weise die Bildung von $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_4^{18}\text{OH}]^+$. Die Reaktionsgeschwindigkeit $k([\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}/\text{H}_2\text{O})$ beträgt $6.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was einem Stoßwirkungsquerschnitt ϕ von 37% relativ zur Stoßrate entspricht; letztere wurde mit der „Average-dipole-orientation“-Theorie berechnet.^[8] Zusammenfassend belegen die experimentellen Befunde,



dass $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ in der Lage ist, Wasser unter thermischen Bedingungen zu aktivieren.

Um Erkenntnisse zum Mechanismus der $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ -vermittelten Aktivierung von H_2O zu gewinnen, wurden QC-Rechnungen durchgeführt;^[6c] die Potenzialenergieflächen (potential-energy surfaces, PESs) dieser Reaktionen sind in

Tabelle 1: Geometrische Parameter stationärer Zustände der Reaktion von $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ mit H_2O berechnet auf BMK/6-31+G(2df,p)-Niveau.^[a]

	$R_{\text{Mg-O}_b}$	$R_{\text{O}_b-\text{H}}$	$R_{\text{O}_w-\text{H}}$	$R_{\text{Mg-O}_w}$	$R_{\text{O}_w-\text{O}_b}$	$\angle \text{O}_w-\text{H}-\text{O}_b$
R + H₂O	1.93	–	0.96	–	–	–
EC	1.92	3.58	0.96	1.98	3.25	62.6
TS1	2.24	1.53	1.01	1.94	2.35	133.9
1	3.41	1.45	1.05	1.91	2.48	163.4
TS2	3.44	1.00	1.58	1.87	2.33	127.2
2	3.26	0.96	2.31	1.90	2.13	67.4
TS3	1.97	1.32	1.07	3.55	2.22	136.0
TS4	1.97	1.29	1.08	3.64	2.36	166.4
3	1.92	0.96	2.04	4.72	2.86	141.6
4	1.93	0.96	2.01	3.88	2.88	148.9
P + OH	1.93	0.96	–	–	–	–

[a] Bindungslängen sind in Å und Bindungswinkel in ° angegeben. Das verbrückende Sauerstoffatom des Clusters ist als O_b gekennzeichnet, O_w beschreibt das Sauerstoffatom von Wasser.

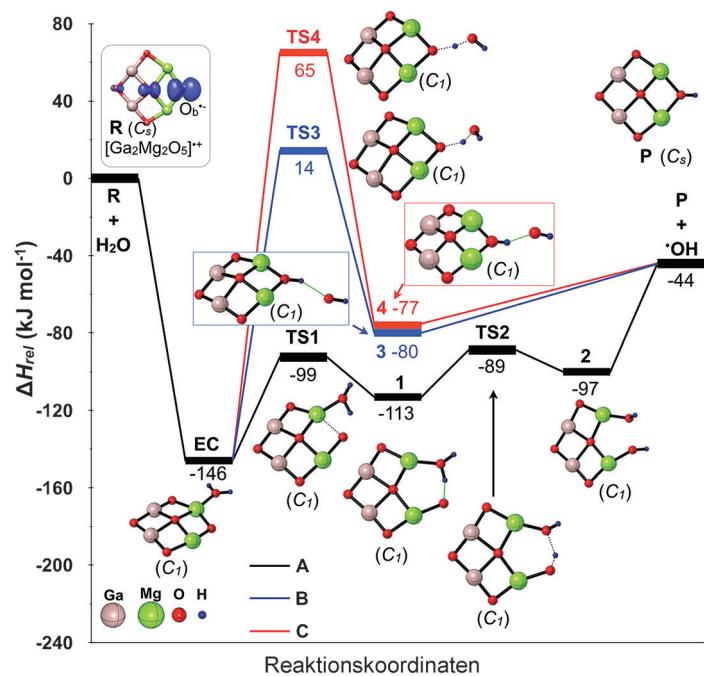


Abbildung 2. Energetisch günstige Potenzialenergieflächen (kJ mol^{-1}) und Grundzustandsstrukturen der Reaktion von $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ mit H_2O berechnet auf dem G4(MP2)-6X-Niveau. Die Grundzustandsstruktur von $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ ist grau eingehaftet gezeichnet. Die blaue Iso-Hyperfläche verdeutlicht die AIM-berechnete SpindichteVerteilung. Für ausgewählte geometrische Parameter siehe Tabelle 1.

Abbildung 2 dargestellt, und relevante Strukturparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Reaktion von $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^{+}$ mit H_2O kann über drei unterschiedliche Reaktionswege A, B und C verlaufen, die – wie in Abbildung 2 gezeigt – auf der Potenzialfläche lokalisiert werden konnten. Alle drei beginnen mit der Bildung eines relativ stabilen Begegnungskomplexes (encounter complex, EC), in dem das Sauerstoffatom von Wasser an eines der Mg-Atome des Clusters koordiniert ist; dieser Reaktionsschritt ist mit -146 kJ mol^{-1} ziemlich exotherm. Im Reaktionsweg A erfolgt die Bildung von Intermediat 1 (-113 kJ mol^{-1}), an der die Übergangsstruktur TS1 (-99 kJ mol^{-1}) beteiligt ist. In diesem Schritt entsteht eine Wasserstoffbrücke vom Wasser zu jenem Sauerstoffatom O_b^- , das zuvor verbrückend die beiden Magnesiumatome verknüpft hat ($R_{\text{O}_b-\text{H}} = 1.45 \text{ Å}$); dieser Schritt ist begleitet von einer Dehnung der Bindung zwischen dem Magnesium- und dem Sauerstoffatom. Anschließend wird die O_w-H -Bindung via TS2 (-89 kJ mol^{-1}) gespalten und Intermediat 2 (-97 kJ mol^{-1}) erzeugt; 2 besitzt zwei strukturell identische OH-Gruppen. Die Abspaltung einer dieser OH-Gruppen führt schließlich zur Bildung des Produkt-Ions P, $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5\text{H}]^+$, welches eine um -44 kJ mol^{-1} niedrigere Energie besitzt als die isolierten Reaktanden; dieser Schritt stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Der Gesamtprozess ist unter thermischen Bedingungen in Übereinstimmung mit den Experimenten leicht zugänglich, im Besonderen mit den H_2^{18}O -Markierungsexperimenten, Abbildung 1d. Darüber hinaus ist Mechanismus A im Vergleich zu den alternativen Reaktionswegen B und C energetisch viel

günstiger. Letztere sind mit hohen Barrieren **TS3** und **TS4** verknüpft, die energetisch um 14 kJ mol^{-1} bzw. 65 kJ mol^{-1} über den getrennten Reaktanden liegen und daher unter thermischen Bedingungen nicht zugänglich sind.

Nach den geometrischen Parametern (Tabelle 1) entspricht **TS2** einer späten Übergangsstruktur: die HO-H-Bindung (R_{O_w-H}) verlängert sich um 0.53 \AA (von 1.05 \AA in **1** zu 1.58 \AA in **TS2**), und die neu gebildete O_b -H-Bindung (R_{O_b-H}) hat in **TS2** eine Länge von nur 1.00 \AA (verglichen mit 1.45 \AA in **1** und 0.96 \AA in **2**). Diese Prozesse, Bindungsspaltung und -bildung, resultieren in einer Barriere von 24 kJ mol^{-1} relativ zu **1**. Die Übergangsstrukturen der alternativen HAT-Wege, **TS3** und **TS4**, besitzen ähnliche geometrische Eigenschaften (siehe Tabelle 1), energetisch liegt **TS3** jedoch um 51 kJ mol^{-1} unter **TS4**.

Eine Grenzorbitalanalyse (frontier molecular orbital, FMO) zum Verlauf der Elektronendichteverteilung liefert weitere Details zum Reaktionsmechanismus.^[9] In Abbildung 3 ist die Entwicklung der Elektronenstruktur der drei Reaktionswege detailliert dargestellt.

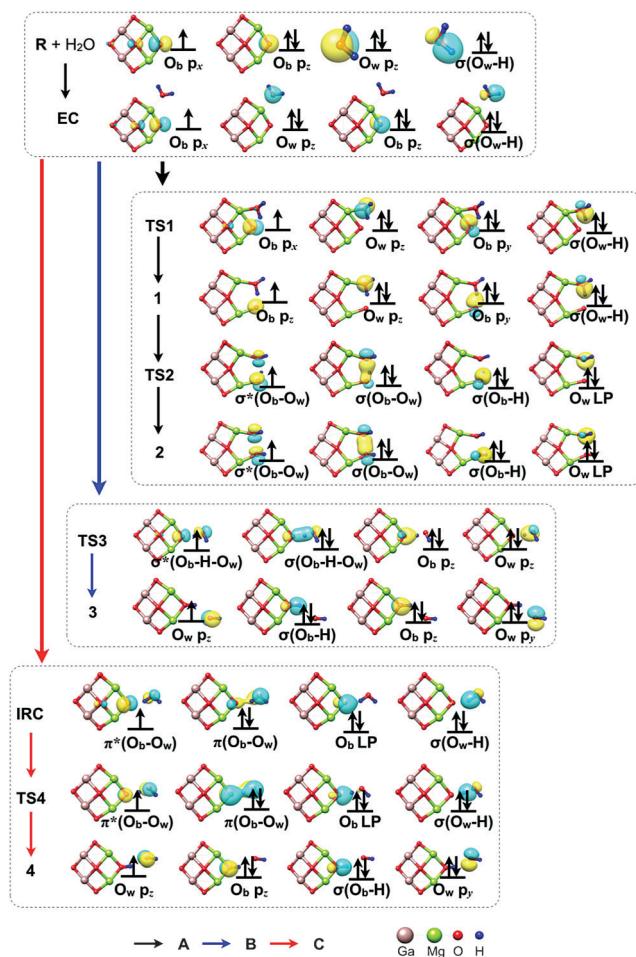


Abbildung 3. MO-Diagramme der drei Reaktionswege A, B und C für die Reaktion von $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ mit H_2O . Für Mechanismus C ist zur Verdeutlichung der Rotation des p_x -Orbitals von O_b , die für die Hybridisierung mit dem p_z -Orbitals von O_w notwendig ist, zusätzlich eine IRC-Stufe auf dem Weg **EC** nach **TS4** gezeigt. Für Details siehe Text sowie die Abbildungen S2 und S3.

Der Gesamtprozess **1**→**TS2**→**2** des Reaktionsweges A kann in zwei Schritte, eine Protonen- und eine Elektronenübertragung, aufgeteilt werden; an ihnen sind jeweils unterschiedliche Orbitale beteiligt. Zunächst wird unter Ausbildung einer $\sigma(\text{O}_b\text{-H})$ -Bindung in **TS2** ein Proton von der OH-Gruppe des Wassers auf das freie Elektronenpaar (lone pair, LP) übertragen, welches in **1** im p_y -Orbital an O_b lokalisiert ist; entsprechend wird das Elektronenpaar der vormaligen $\sigma(\text{O}_w\text{-H})$ -Bindung der H_2O -Einheit in **1** in ein freies Elektronenpaar von O_w in **TS2** umgewandelt. Gleichzeitig verändert sich die Elektronendichte von O_b in der Weise, dass das doppelt besetzte, senkrecht zur O-H-O-Achse stehende p_z -Orbital von O_w mit dem einfach besetzten p_z -Orbital von O_b durch Rotation der Mg- O_b - und der Mg- O_w -Bindungen hybridisiert. Hierdurch entstehen in **TS2** ein doppelt besetztes, bindendes $\sigma(\text{O}_b\text{-O}_w)$ -Orbital und ein einfach besetztes, antibindendes $\sigma^*(\text{O}_b\text{-O}_w)$ -Orbital. Um die Ausrichtung des antibindenden $\sigma^*(\text{O}_b\text{-O}_w)$ -Orbitals weiter zu optimieren, wird die Mg- O_b -Bindung auf dem Weg von **TS2** nach **2** weiter rotiert. Sieht man von diesen Details ab, dann ähneln sich die Elektronenstrukturen von **2** und **TS2**, in Einklang mit der bereits erwähnten Zuordnung von **TS2** als einer späten Übergangsstruktur. Offensichtlich entspricht dieser Reaktionsweg einer protonengekoppelten Elektronenübertragung (proton-coupled electron transfer, PCET).^[10]

Im Gegensatz dazu folgt Reaktionsweg B dem Mechanismus einer klassischen Wasserstoffatomübertragung. Wie in Abbildung 3 gezeigt, sind in der Übergangsstruktur **TS3** drei Elektronen über die O-H-O-Einheit verteilt, von denen in **R** eines im p_x -Orbital von O_b lokalisiert ist und die beiden anderen die $\sigma(\text{O}_w\text{-H})$ -Bindung von H_2O bilden. Die 3-Elektronen/3-Zentren-Bindung in **TS3** besteht aus einem doppelt besetzten, bindenden $\sigma(\text{O}_b\text{-H-O}_w)$ -Orbital entlang der O-H-O-Achse sowie aus einem einfach besetzten, antibindenden $\sigma^*(\text{O}_b\text{-H-O}_w)$ -Orbital; das Elektronenpaar im p_z -Orbital von O_b steht dagegen senkrecht zur O-H-O-Achse; es ist an der Bindung dieser Zentren nicht beteiligt. Diese Eigenschaften stehen im Einklang mit einem klassischen HAT-Mechanismus.^[10,11]

Wie schon erwähnt, ähneln sich die Reaktionswege B und C hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften. Eine genauere Analyse zeigt jedoch, dass Reaktionsweg C einem PCET-Mechanismus und nicht, wie Reaktionsweg B, einem gewöhnlichen HAT-Prozess entspricht. Dies geht aus Abbildung 3 hervor: Ausgelöst durch die Annäherung des Wasserliganden an das verbrückende Sauerstoffatom O_b des Clusters rotiert das einfach besetzte p_x -Orbital von O_b in **EC** zum Zweck einer besseren Überlappung mit dem doppelt besetzten, antibindenden p_z -Orbital von O_w um die Bildung zweier Orbitale in **TS4** zu ermöglichen, und zwar die des doppelt besetzten $\pi(\text{O}_b\text{-O}_w)$ -Orbitals sowie des einfach besetzten, antibindenden $\pi^*(\text{O}_b\text{-O}_w)$ -Orbitals. Diese beiden Orbitale bilden in Intermediat **4** ein einfach besetztes p_z -Orbital von O_w und das doppelt besetzte p_z -Orbital von O_b . Insgesamt entspricht dieser Prozess einer Elektronenübertragung vom p_z -Orbital von O_w zum p_z -Orbital von O_b . Die Protonenübertragung via **TS4** involviert andere Orbitale: Das freie Elektronenpaar von O_b in **TS4** bildet die $\sigma(\text{O}_b\text{-H})$ -Bin-

dung in **4**, und die $\sigma(O_w\text{-H})$ -Bindung in **TS4** wird in **4** in ein freies Elektronenpaar von O_w umgewandelt.^[10,12]

Die besondere Bedeutung der relativen Energien von elektronenspendenden und elektronenempfangenden Orbitalen (electron donor orbitals, EDOs, electron acceptor orbitals, EAOs) für die Reaktivität von Metalloxidclustern gegenüber R-H-Bindungen ist schon in früheren Arbeiten betont worden.^[9a,e,13] In den beiden hier beschriebenen Reaktionswegen B und C stellt das p_x -Orbital von O_b das EAO dar; der grundlegende Unterschied zwischen beiden Mechanismen besteht jedoch in unterschiedlichen EDOs: in Reaktionsweg B wird ein Elektron aus dem $\sigma(O_w\text{-H})$ -Orbital und in C ein Elektron aus dem p_z -Orbital von O_w auf das EAO übertragen. Dieses führt zwar für beide Mechanismen zur Ausbildung einer 3-Elektronen/3-Zentren-Bindung, in Reaktionsweg B wird diese jedoch durch $\sigma(O_b\text{-H}\cdots O_w)$ - und $\sigma^*(O_b\text{-H}\cdots O_w)$ -Orbitale repräsentiert, während sie in Reaktionsweg C mit den energetisch relativ ungünstigen $\pi(O_b\cdots O_w)$ - und $\pi^*(O_b\cdots O_w)$ -Orbitalen π -Charakter besitzt. Die unterschiedliche $O\cdots O$ -Wechselwirkung spiegelt sich auch in unterschiedlichen Abständen der beiden Sauerstoffatome wider ($R_{O\cdots O} = 2.22 \text{ \AA}$ in **TS3** (Mechanismus B), $R_{O\cdots O} = 2.36 \text{ \AA}$ in **TS4** (Mechanismus C)).

Zusammengefasst haben wir neue mechanistische Aspekte und unterschiedliche Mechanismen der Wasserstoffatomübertragung von Wasser auf den heteronuklearen Cluster $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ beschrieben. Der energetisch günstigste Reaktionsweg verläuft über eine protonengekoppelte Elektronenübertragung; hierbei werden zwei strukturell analoge Mg-(OH)-Einheiten gebildet. Der Mechanismus einer klassischen Wasserstoffatomübertragung, durch den beispielsweise die Reaktionspaare $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ charakterisiert sind,^[7a] ist bei der OH-Aktivierung energetisch viel anspruchsvoller. Für das $[\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{H}_2\text{O}$ -System existiert noch ein weiterer Reaktionsweg, der ebenfalls einem PCET-Mechanismus entspricht. Dessen Übergangsstruktur ist der des HAT-Reaktionsweges hinsichtlich geometrischer Parameter zwar relativ ähnlich, die elektronischen Eigenschaften der beiden energetisch anspruchsvollen Übergangsstrukturen sind jedoch recht unterschiedlich.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Exzellenzclusters „Unifying Concepts in Catalysis“ (veraltet durch die Technische Universität Berlin und finanziert von der DFG) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J.L. dankt „Unicat“ für ein Postdoktorandenstipendium. X.-N.W. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium für Postdoktoranden. Wir danken Dr. C. Geng und Dr. T. Weiske für hilfreiche Diskussionen.

Stichwörter: Computerchemie · Gasphasenreaktionen · Massenspektrometrie · O-H-Bindungsspaltung · Radikale

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11861–11864
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12028–12032

- [1] a) J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S.-T. Lee, J. Zhong, Z. Kang, *Science* **2015**, *347*, 970–974; b) M. D. Kärkä, O. Verho, E. V. Johnston, B. Åkermark, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863–12001; c) N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1588–1596; d) D. Capelle, E. Ronca, L. Belpassi, F. Tarantelli, F. Pirani, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1571–1580; e) H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761; f) P. J. Roach, W. H. Woodward, A. W. Castleman, A. C. Reber, S. N. Khanna, *Science* **2009**, *323*, 492–495; g) M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 21–36; h) O. Blum, D. Stöckigt, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 603–604; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 637–639.
- [2] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473.
- [3] a) J.-B. Ma, Y.-X. Zhao, S.-G. He, X.-L. Ding, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2049–2054; b) S. Feyel, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4961–4967; c) G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4259–4271; d) S. Bärsch, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1789–1796; e) M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1176–1185.
- [4] X.-F. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1740–1748.
- [5] a) R. Horn, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 23–39; b) J. Li, P. González-Navarrete, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7780–7789; c) R. A. J. O'Hair, N. J. Rijs, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 329–340; d) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 1413–1431; e) Z. Luo, A. W. Castleman, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2931–2940; f) S. M. Lang, T. M. Bernhardt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9255–9269; g) S. Yin, E. R. Bernstein, *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *321*–322, 49–65; h) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388–2406; i) A. T. Bell, *Science* **2003**, *299*, 1688–1691.
- [6] a) J. L. Li, R. A. Mata, U. Ryde, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1799–1807; b) X. Zhang, H. Schwarz, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 389–399; c) B. Chan, J. Deng, L. Radom, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *7*, 112–120; d) J. Li, C. Geng, X. Huang, C. Sun, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 1551–1564.
- [7] a) J. Li, X.-N. Wu, M. Schlangen, S. Zhou, P. González-Navarrete, S. Tang, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5074–5078; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5163–5167; b) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, DOI: 10.1002/anie.201500649; *Angew. Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/ange.201500649; c) J. Sauer, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 109–125.
- [8] a) G. Kummerlöwe, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *244*, 84–90; b) T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3027–3037; c) M. T. Bowers, J. B. Laudenslager, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4711–4712.
- [9] a) X. Sun, C. Geng, R. Huo, U. Ryde, Y. Bu, J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 1493–1500; b) X. Sun, X. Sun, C. Geng, H. Zhao, J. Li, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 7146–7158; c) J. L. Li, X. Zhang, X. R. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 246–256; d) X. L. Sun, X. R. Huang, J. L. Li, R. P. Huo, C. C. Sun, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1475–1485; e) C. Y. Geng, S. Ye, F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5717–5720; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5853–5856; f) K. Fukui, *Science* **1982**, *218*, 747–754.
- [10] W. Lai, C. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556–5578; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652–5676.
- [11] a) H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *629*, 91–101; b) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544–5555; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638–5650.
- [12] a) C. T. Saouma, J. M. Mayer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 21–31; b) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36–46.

- [13] a) J. Li, X.-N. Wu, S. Zhou, S. Tang, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, DOI: 10.1002/anie.201503763; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, DOI: 10.1002/ange.201503763; b) P. Verma, K. D. Vogiatzis, N. Planas, J. Borycz, D. J. Xiao, J. R. Long, L. Gagliardi, D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5770–5781; c) C. Geng, S. Ye, F. Neese, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6079–6086; d) S. Ye, F. Neese, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 1228–1233; e) M. L. Neidig, A. Decker, O. W. Choroba, F. Huang, M. Kavana, G. R. Moran, J. B. Spencer, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 12966–12973.

Eingegangen am 11. Juni 2015

Online veröffentlicht am 14. August 2015