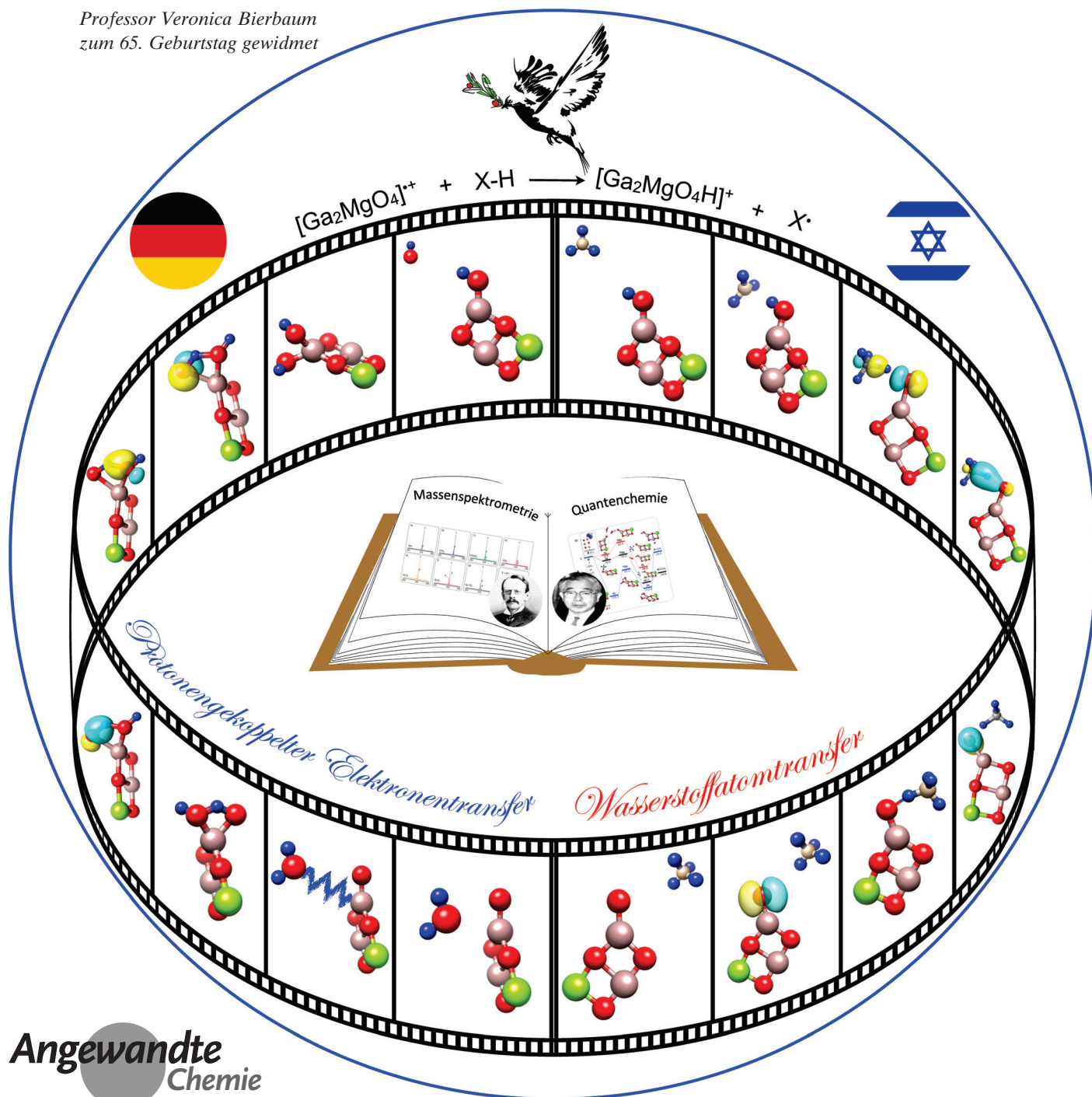


Deutlich unterschiedliche Mechanismen der Wasserstoffatomabstraktion aus Methan und Wasser durch den heteronuklearen Oxidcluster $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^{\cdot+}$

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

Professor Veronica Bierbaum
zum 65. Geburtstag gewidmet



Abstract: Die thermischen Reaktionen des heteronuklearen Oxidclusters $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^{++}$ mit Methan und Wasser wurden mit modernsten Gasphasenexperimenten und quantenchemischen Rechnungen untersucht. Im Gegensatz zur H-Abstraktion aus Methan folgt die Aktivierung von Wasser einem protonengekoppelten Elektronentransfermechanismus (proton-coupled electron transfer, PCET); ihm ist die deutlich höhere Reaktivität gegenüber der starken O-H-Bindung geschuldet. Die Erkenntnisse dieser Studie vertiefen das mechanistische Verständnis, wie inerte R-H-Bindungen durch Metalloxide gespalten werden können.

Als Hauptbestandteil von Erdgas ist Methan in der Natur weit verbreitet und findet als potenzieller Baustein der C_1 -Chemie große Wertschätzung.^[1] Zudem ist die Aktivierung dieses extrem inerten Kohlenwasserstoffs stark in den Fokus gerückt, nicht nur des großen ökonomischen Interesses wegen, sondern auch wegen der immanenten wissenschaftlichen Herausforderungen, die mit dieser scheinbar einfachen Reaktion zusammenhängen.^[2] Wasser wiederum ist die auf der Erde am weitesten verbreitete Verbindung, und seine Spaltung spielt eine Schlüsselrolle bei der Speicherung von Sonnenenergie.^[3] Darüber hinaus ermöglicht die Spaltung der O-H-Bindung von Wasser durch Übergangsmetallverbindungen die Synthese von präparativ wichtigen Metallhydroxiden oder -alkoxiden.^[3f,4] Diese Verbindungen bilden zusammen mit den Metalloxiden die Basis für viele nützliche Anwendungen, vor allem dank ihrer Reaktivität gegenüber kleinen, inerten Molekülen wie Methan und Wasser.^[2c,e,5] Obwohl das mechanistische Verständnis dieser Reaktionen von grundlegendem Interesse ist, gibt es immer noch viele offene Fragen, die bisher nicht im Detail beantwortet werden konnten.^[3e,5i,6]

Die homolytische Dissoziation der $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung braucht viel weniger

Energie als die der HO-H-Bindung ($\text{BDE} = 439.3$ bzw. $497.1 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[7] Wann immer also H_2O schneller aktiviert wird als CH_4 , sind grundlegend unterschiedliche Reaktionsmechanismen zu vermuten. In dieser Zuschrift berichten wir über die Gasphasenreaktionen des heteronuklearen Oxidclusters $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^{++}$ mit Wasser und Methan, die mittels modernster massenspektrometrischer Experimente sowie mit quantenchemischen Rechnungen^[8] untersucht wurden. Die Ergebnisse dieser kombinierten experimentellen und theoretischen Studie liefern wichtige Hinweise auf die Reaktionsmechanismen, die ihrerseits für ein rationales Design von niedermolekularen Katalysatoren unabdingbar sind.^[2a,c,5a]

Die Fourier-Transformations-Ionencyclotronresonanz-Massenspektren (FT-ICR-MS) in Abbildung 1 zeigen die Reaktionen von massenselektierten, thermalisierten $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^{++}$ -Ionen (m/z 228; siehe die Hintergrundinformationen für Details) mit Isotopomeren von Methan und Wasser; das Massenspektrum der Reaktion mit Neon dient als Referenzspektrum. Wie Abbildung 1a zu entnehmen ist,

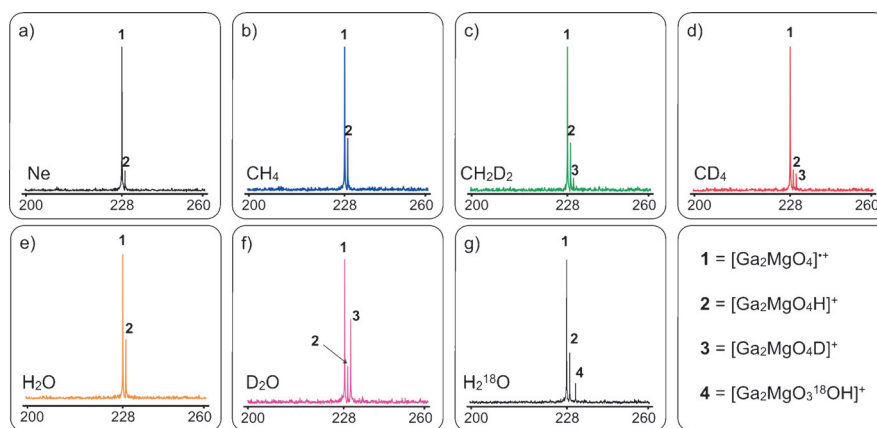


Abbildung 1. Massenspektren der Reaktionen von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^{++}$ mit a) Ne, b) CH_4 , c) CH_2D_2 und d) CD_4 bei einem Druck von jeweils 4.0×10^{-8} mbar und einer Reaktionszeit von 3 s, e) H_2O bei einem Druck von ca. 1.4×10^{-9} mbar und einer Reaktionszeit von 3 s, f) D_2O bei einem Druck von ca. 2.5×10^{-9} mbar und einer Reaktionszeit von 2 s, g) H_2^{18}O bei einem Druck von ca. 1.0×10^{-9} mbar und einer Reaktionszeit von 4 s. Das Auftreten von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{H}]^+$ in (a) lässt sich mit H-Abstraktion aus Hintergrundgasen wie H_2O erklären; siehe den Text für weitere Details. Auf den x-Achsen ist jeweils m/z aufgetragen.

wird $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{H}]^+$ als Produkt eines Wasserstoffatomtransfers (hydrogen-atom transfer, HAT) auch dann gebildet, wenn nur Neon in der ICR-Zelle vorhanden ist; dies weist auf Reaktionen von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^{++}$ mit Hintergrundgasen wie Wasser hin. Ein Vergleich der Spektren in den Abbildungen 1a–d belegt jedoch eindeutig die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus Methan [Gl. (1)]. So ist die Intensität



des Produkt-Ions $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{H}]^+$ viel größer, wenn Methan in die ICR-Zelle eingeleitet wird (Abbildung 1b). Unter Berücksichtigung der Reaktionen mit Hintergrundgasen beträgt die Reaktionskonstante $k([\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^{++}/\text{CH}_4)$ $1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$; dies entspricht einer Reaktionseffizienz ϕ von 2% bezogen auf die Stoßrate.^[9] Der aus dem

[*] Dr. J. Li, Dr. X.-N. Wu, Dr. S. Zhou, 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 (China)

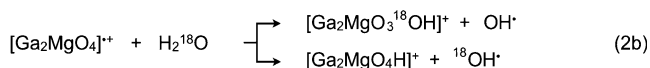
[**] Diese Arbeit wurde durch den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“, finanziert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und verwaltet durch die Technische Universität Berlin, und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J. Li und X.-N. Wu danken „Unicat“ bzw. der Alexander von Humboldt-Stiftung für Postdoktorandenstipendien. Wir danken Dr. C. Geng und Dr. T. Weiske für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503763> zu finden.

Reaktionspaar $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+/\text{CH}_2\text{D}_2$ (Abbildung 1 c) hergeleitete intramolekulare kinetische Isotopeneffekt (KIE) beträgt 2.0; auch hier ist die Intensität von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{H}]^+$ um den Anteil der Hintergrundreaktionen korrigiert worden. Die O-H-Bindungsspaltung [Gl. (2a)] ließ sich mit einem Isoto-



penmarkierungsexperiment mit D_2O eindeutig belegen, bei dem das Produkt $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{D}]^+$ entsteht (Abbildung 1 f). Wird isoto- penmarkiertes H_2^{18}O in die ICR-Zelle einge- leitet, beobachtet man zusätzlich zum HAT-Produkt ein Signal mit $\Delta m = +3$ bezogen auf das Vorläufer-Ion $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ (Ab- bildung 1 g); dieser Befund weist auf den Austausch eines Sauerstoffatoms zwischen H_2^{18}O und dem Oxidcluster paral- lel zur Übertragung eines Wasserstoffatoms hin [Gl. (2b)].



Dass es sich bei beiden Reaktionen um Primärreaktionen handelt, wird durch ein Doppelresonanzexperiment belegt, bei dem das Produkt-Ion $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{H}]^+$ kontinuierlich aus der Reaktionszelle entfernt wurde; dies hatte keine Auswir- kung auf die Bildung von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_3^{18}\text{OH}]^+$. Wird die Inten- sität des $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{H}]^+$ -Signals anhand der unter identischen Reaktionsbedingungen erhaltenen Referenzspektren korri- giert, erhält man für das Verhältnis $[\text{Ga}_2\text{MgO}_3^{18}\text{OH}]^+ : [\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{H}]^+$ einen Wert von ca. 1:1. Die Reaktionskon- stante $k([\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+/\text{H}_2\text{O})$ beträgt $4.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Mole- kü}^{-1} \text{ s}^{-1}$; dies entspricht einer Reaktionseffizienz ϕ von 25 %.

Zusammengenommen belegen die experimentellen Be- funde, dass $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ sowohl Methan als auch Wasser unter thermischen Bedingungen zu aktivieren vermag und dass die Reaktivität des Clusters gegenüber H_2O um eine Größenordnung höher ist als gegenüber CH_4 .

Um mechanistische Erkenntnisse zur $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ -ver- mittelten C-H- und O-H-Aktivierung zu gewinnen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.^[8c] Die ener- getisch günstigsten Potentialenergiehyperflächen dieser Re- aktionen sind in Abbildung 2 dargestellt, und relevante Strukturparameter finden sich in Tabelle 1.

Die energetisch stabilste Form von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ ent- spricht der quasiplanaren Struktur **R** (Abbildungen 2 und

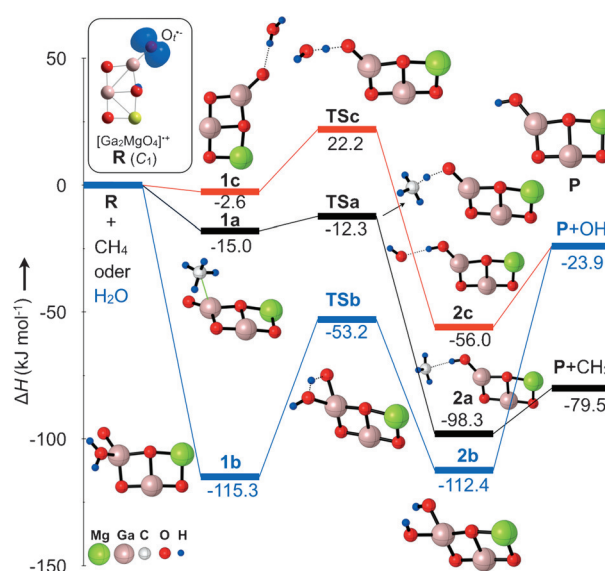


Abbildung 2. Potenzialenergiehyperflächen (kJ mol^{-1}) und wichtige Grundzustandsstrukturen der Reaktionen von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ mit CH_4 und H_2O , berechnet auf dem G4 MP2-6X-Niveau. Die Grundzustandsstruktur von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ (**R**, C_1 -Symmetrie) ist eingerahmt. Die blaue Isohyperfläche verdeutlicht die AIM-berechnete Spindichte-Verteilung.

S1), bei der die Spindichte am terminalen Sauerstoffatom O_t^- lokalisiert ist. Wie in Abbildung 2 gezeigt, wird im ersten Schritt der Reaktion von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ mit CH_4 ein Begegnungskomplex **1a** gebildet, der energetisch 15 kJ mol^{-1} günstiger ist als die getrennten Reaktanten (**R** und CH_4). Die C-H-Aktivierung erfolgt im nächsten Schritt, in dem das Wasserstoffatom auf die O_t^- -Einheit von **R** übertragen wird; die zugehörige Übergangsstruktur **TSa** liegt 12 kJ mol^{-1} energetisch niedriger als die getrennten Reaktanten. In diesem Teilschritt wird das Assoziationsprodukt **2a** gebildet (-98 kJ mol^{-1}), in dem das Methylradikal über das Wasserstoffatom der neugebildeten OH-Gruppe schwach an den Cluster gebunden ist. Die Eliminierung des Methylradikals liefert schließlich das Hydroxidprodukt $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{H}]^+$ (**P**). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieses Mehrstu- fenprozesses ist die Bildung der Übergangsstruktur **TSa**. In Einklang mit den experimentellen Resultaten kann diese Barriere unter thermischen Bedingungen überwunden werden.

Tabelle 1: Geometrieparameter der stationären Zustände der Reaktionen von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ mit Methan und Wasser, berechnet auf dem BMK/6-31 + G(2df,p)-Niveau. Bindungslängen sind in Å angegeben und Bindungswinkel in °. Bei der Reaktion mit Wasser steht O_t für das terminale Sauerstoffatom des Clusters und O_w für das Wasser-Sauerstoffatom.

	CH_4						H_2O				
	$R_{\text{Ga}-\text{O}_t}$	$R_{\text{O}_t-\text{H}}$	$R_{\text{C}-\text{H}}$	$R_{\text{Ga}-\text{C}}$	$\angle \text{O}_t-\text{H}-\text{C}$		$R_{\text{Ga}-\text{O}_t}$	$R_{\text{O}_t-\text{H}}$	$R_{\text{O}_w-\text{H}}$	$R_{\text{Ga}-\text{O}_w}$	$\angle \text{O}_w-\text{H}-\text{O}_t$
R + CH_4	1.77	—	1.10	—	—	R + H_2O	1.77	—	0.96	—	—
1a	1.78	2.96	1.09	2.59	91.2	1b	1.80	2.84	0.97	1.99	80.7
TSa	1.76	1.49	1.16	3.33	165.7	1c	1.77	2.10	0.96	4.53	180.0
2a	1.73	0.97	2.13	4.06	172.2	TSb	1.95	1.24	1.24	1.86	134.2
P + CH_3	1.74	0.96	—	—	—	TSb	1.76	1.24	1.09	3.46	180.0
						2b	1.86	0.97	2.47	1.85	64.7
						2c	1.73	0.97	1.91	3.95	175.1
						P + OH	1.74	0.96	—	—	—

Interessanterweise findet man für das Reaktionspaar $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+/\text{H}_2\text{O}$ einen völlig anderen Reaktionsmechanismus. Wie in Abbildung 2 gezeigt, bildet sich zu Beginn der Reaktion ein sehr stabiler Begegnungskomplex **1b** (-115 kJ mol^{-1}); bei dessen Bildung reagiert das Wassermolekül nicht mit dem reaktiven Sauerstoffatom, sondern wird zunächst an das Metallzentrum koordiniert. Erst danach finden die O-H-Aktivierung über **TSb** und die Bildung des Intermediats **2b** statt. Bemerkenswerterweise liegt **TSb** (-53 kJ mol^{-1}) anders als die Übergangsstruktur **TSa** des Reaktionspaars $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+/\text{CH}_4$ energetisch sehr viel niedriger als die separierten Reaktanten. Intermediat **2b** enthält zwei neu gebildete, strukturell gleichwertige OH-Gruppen, deren Eliminierung jeweils zum Produkt **P** führt; letzteres liegt energetisch 24 kJ mol^{-1} niedriger als die getrennten Reaktanten. Da die OH-Gruppen in **2b** ununterscheidbar sind, ist es folgerichtig, dass im Markierungsexperiment mit H_2^{18}O $[\text{Ga}_2\text{MgO}_3^{18}\text{OH}]^+$ und $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4\text{H}]^+$ in einem 1:1-Verhältnis entstehen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Spaltung einer der Ga-O(H)-Bindungen unter gleichzeitiger Eliminierung einer OH-Gruppe. Der alternative Mechanismus einer konventionellen HAT-Reaktion, wie er für die Aktivierung von CH_4 zutrifft, wurde auch für die Reaktion von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ mit Wasser untersucht. Bei diesem Mechanismus nähert sich das Substrat, wie erwähnt, direkt dem reaktiven Sauerstoffatom des Clusters ($\text{R} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \mathbf{1c}$, Abbildung 2); allerdings ist die Bindungsaktivierung mit einem enormen Energieaufwand verbunden: Die Übergangsstruktur **TSc** liegt 22 kJ mol^{-1} höher als die getrennten Reaktanten. Dieser Mechanismus spielt daher für die Reaktion des Clusters mit Wasser unter thermischen Bedingungen keine Rolle.

Die Struktureigenschaften der stationären Zustände sind bei den Reaktionspfaden $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+/\text{CH}_4$ und $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+/\text{H}_2\text{O}$ mit den Übergangsstrukturen **TSa** bzw. **TSc** recht ähnlich. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, verändern sich die Ga-O_r[−]-Bindung des reaktiven Zentrums und die C-H-Bindung von Methan in der Reaktion von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ mit CH_4 kaum: Beim Übergang von **1a** zu **TSa** wird erstere um lediglich 0.02 Å kürzer (von 1.78 auf 1.76 Å) und letztere um nur 0.07 Å länger (von 1.09 auf 1.16 Å). Diese Befunde sind typisch für eine frühe Übergangsstruktur und eine damit verbundene relativ kleine intrinsische Barriere (3 kJ mol^{-1}). Ebenso verkürzt sich die Ga-O_r[−]-Bindung in der Reaktion von $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ mit H_2O von **1c** zu **TSb** um nur 0.01 Å , und die aktivierte O-H-Bindung von Wasser verlängert sich um 0.13 Å (von 0.96 auf 1.09 Å ; Tabelle 1). Die unterschiedlich großen Barrieren von 3 kJ mol^{-1} und 19 kJ mol^{-1} für die C-H- bzw. O-H-Aktivierung über **TSa** bzw. **TSb** können auf das unterschiedliche Ausmaß der Dehnung der C-H- (5%) und der O-H-Bindung (14%) in **TSa** bzw. **TSb** sowie auf die unterschiedlichen Bindungsdissoziationsenergien (BDEs) zurückgeführt werden. Dies führt für die O-H-Aktivierung über **TSb** zu einer ausgeprägten Barriere, die unter thermischen Bedingungen nicht überwunden werden kann.

Auch die unterschiedlichen Energieprofile der C-H- und O-H-Aktivierungen über **TSa** und **TSb** können anhand einer Analyse der Geometrieänderungen erklärt werden. Ganz anders als bei der C-H-Aktivierung des Reaktionspaars

$[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+/\text{CH}_4$ verlängern sich im $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+/\text{H}_2\text{O}$ -System die Ga-O_r[−]-Bindung des reaktiven Zentrums des Clusters und die O-H-Bindung von Wasser auf dem Weg von **1b** zu **TSb** um 0.15 bzw. 0.27 Å (von 1.80 auf 1.95 Å bzw. von 0.97 auf 1.24 Å ; Tabelle 1). Diese drastischen Bindungsdehnungen, besonders die der starken O-H-Bindung, bedingen die beträchtliche höhere intrinsische Barriere für die O-H-Aktivierung über **TSb**. Ferner kann der relativ große Energieunterschied von 100 kJ mol^{-1} zwischen den beiden Begegnungskomplexen **1a** und **1b** zugunsten des letzteren auf die starke Wechselwirkung des Ga-Atoms des reaktiven Zentrums mit dem Sauerstoffatom von H_2O zurückgeführt werden: Die berechnete Wiberg-Bindungsordnung der Ga-C-Bindung in **1a** beträgt nur 0.08 , während sich für die Ga-O_w-Bindung in **1b** ein Wert von 0.24 ergibt. Während in **1b** eine starke Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Ga-Atom und O_w vorliegt, ist das Wassermolekül in **1c** nur über relativ schwache Dispersionswechselwirkungen an den Cluster gebunden.

Eine Grenzorbinaleanalyse der Veränderung der Elektronendichte lieferte weitere Erkenntnisse.^[10] Wie in Abbildung 3 gezeigt, reagiert $[\text{Ga}_2\text{MgO}_4]^+$ mit CH_4 nach dem klassischen HAT-Mechanismus.^[11] Im Übergangszustand **TSa** sind drei Elektronen über die C-H-O-Einheit delokalisiert;

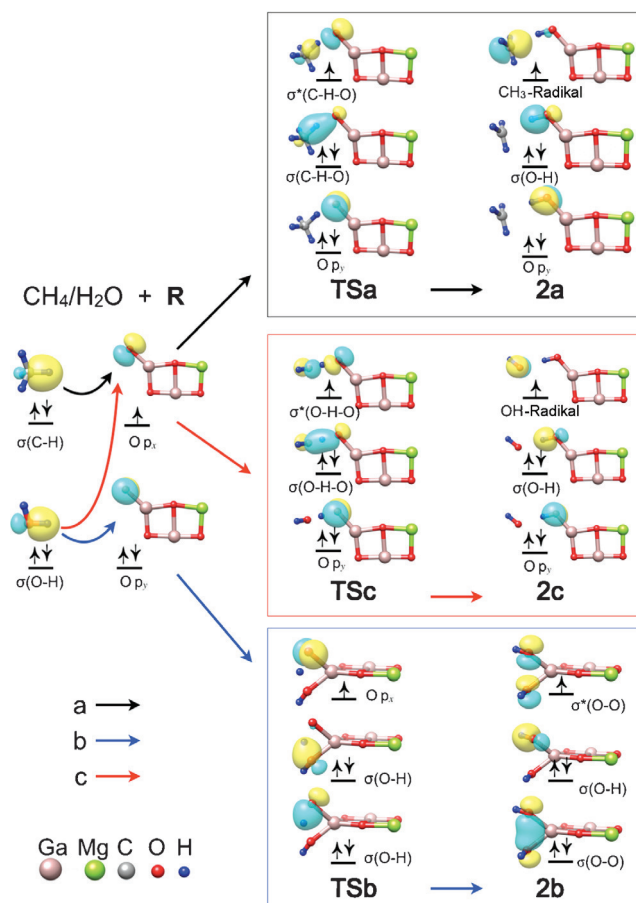


Abbildung 3. MO-Diagramme für den homolytischen HAT von Methan (schwarz) und Wasser (rot) sowie den PCET von Wasser (blau). Der Übersichtlichkeit halber sind die Strukturen von **TSb** und **2b** um 90° um die Ga_(OH)-Mg-Achse gedreht.

eines davon stammt vom O_i^- -Radikal (O_{p_x} in **R**) und die beiden anderen von der $\sigma(C-H)$ -Bindung von CH_4 . Die Elektronenstruktur von **TSa** ist durch eine Drei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung mit einem doppelt besetzten, bindenden Orbital entlang der C-H-O-Achse, $\sigma(C-H-O)$, und einem einfach besetzten, antibindenden Orbital, $\sigma^*(C-H-O)$, charakterisiert; das doppelt besetzte p_y -Orbital von O_i^- steht im rechten Winkel zur C-H-O-Achse und nimmt an der Hybridisierung nicht teil. Auch die Reaktion von $[Ga_2MgO_4]^{+}$ mit H_2O über **TSb** mit einer kollinearen O-H-O-Anordnung entspricht einer klassischen HAT-Reaktion. Für das Reaktionspaar $[Ga_2MgO_4]^{+}/H_2O$ gibt es aber – wie erwähnt – einen alternativen Reaktionsweg zur Aktivierung der O-H-Bindung. Statt die relativ große Anregungsenergie für die Übertragung eines Elektrons vom $\sigma(O-H)$ -Orbital zum O_{p_x} -Orbital aufzuwenden, kann das Elektronenpaar des O_{p_y} -Orbitals des Clusters ein Proton von der $\sigma(O-H)$ -Bindung des Wassers abstrahieren. Dies führt dazu, dass in **TSb** vier Elektronen für die Bildung von zwei starken $\sigma(O-H)$ -Bindungen zur Verfügung stehen; hier steht das O_{p_x} -Orbital rechtwinklig zur O-H-O-Achse und ist sowohl in **R** als auch in **TSb** einfach besetzt. In **2b** ist das ungepaarte Elektron in einem $\sigma^*(O-O)$ -Orbital gleichmäßig über das H-abstrahierende Sauerstoffatom und das O-Atom der Wassereinheit delokalisiert. Dieser Reaktionsweg weist daher die Eigenschaften eines protonengekoppelten Elektronentransfers (proton-coupled electron transfer, PCET) auf, der in summa äquivalent zu einem HAT ist.^[11b,12]

In dieser Studie zur Aktivierung von Methan und Wasser durch den heteronuklearen Oxidcluster $[Ga_2MgO_4]^{+}$ belegten wir, dass die beiden Reaktionen über unterschiedliche Mechanismen verlaufen. Die höhere Reaktivität von $[Ga_2MgO_4]^{+}$ gegenüber der stärkeren O-H-Bindung von Wasser beruht auf einem protonengekoppelten Elektronentransfer; dadurch kann die doppelte Besetzung des energetisch relativ hoch liegenden, einfach besetzten O_{p_x} -Orbitals umgangen und damit die Energie der Übergangsstruktur des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes herabgesetzt werden. Dieser Reaktionsweg ist für die Aktivierung von Methan nicht zugänglich, stattdessen verläuft die Reaktion hier als klassische Wasserstoffatomübertragung, für die eine hohe Spindichte an der O_i^- -Einheit des Clusters von besonderer Bedeutung ist.^[11]

Stichwörter: Bindungsaktivierung · Computerchemie · Gasphasenreaktionen · Massenspektrometrie · Radikale

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12298–12302
Angew. Chem. **2015**, *127*, 12298–12477

- [1] a) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 487–498; b) G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2692–2696.
[2] a) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, DOI: 10.1002/anie.201500649; *Angew. Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/ange.201500649; b) R. Horn, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 23–39; c) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 1413–1431; d) P. Schwach, M. G. Willinger, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11381–11384; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11591–11594; e) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*,

- 10096–10115; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276–10297; f) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170–1211; g) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2599–2599; h) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154–162.
[3] a) M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, B. Åkermark, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11863–12001; b) D. Cappelletti, E. Ronca, L. Belpassi, F. Tarantelli, F. Pirani, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1571–1580; c) H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761; d) P. J. Roach, W. H. Woodward, A. W. Castleman, A. C. Reber, S. N. Khanna, *Science* **2009**, *323*, 492–495; e) M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21–36; f) O. Blum, D. Stöckigt, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 603–604; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 637–639.
[4] M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1176–1185.
[5] 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) L.-N. Wang, Z.-X. Zhou, X.-N. Li, T.-M. Ma, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6957–6961; c) X.-N. Wu, S.-Y. Tang, H.-T. Zhao, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6672–6677; d) J.-H. Meng, X.-J. Deng, Z.-Y. Li, S.-G. He, W.-J. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5580–5583; e) J.-B. Ma, Z.-C. Wang, M. Schlangen, S.-G. He, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1226–1230; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1264–1268; f) N. Dietl, X. H. Zhang, C. van der Linde, M. K. Beyer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3017–3028; g) Z.-C. Wang, J.-W. Liu, M. Schlangen, T. Weiske, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11496–11501; h) R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6097–6101; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6213–6217; i) Z.-C. Wang, T. Weiske, R. Kretschmer, M. Schlangen, M. Kaupp, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16930–16937; j) N. P. R. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1783–1788; k) N. Dietl, R. F. Höckendorf, M. Schlangen, M. Lerch, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1430–1434; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1466–1470; l) N. Dietl, R. Paul, C. Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4966–4969; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5068–5072; m) K. Chen, Z.-C. Wang, M. Schlangen, Y.-D. Wu, X. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9619–9625; n) U. Zavyalova, G. Weinberg, W. Frandsen, F. Girgsdies, T. Risse, K. P. Dinse, R. Schloegl, R. Horn, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1779–1788; o) U. Zavyalova, M. Geske, R. Horn, G. Weinberg, W. Frandsen, M. Schuster, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 949–959; p) S. Feyel, D. Schröder, H. Schwarz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4961–4967.
[6] a) J.-B. Ma, Y.-X. Zhao, S.-G. He, X.-L. Ding, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2049–2054; b) Z. C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, J. B. Ma, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3703–3707; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3763–3767; c) J.-B. Ma, Z.-C. Wang, M. Schlangen, S.-G. He, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5991–5994; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6093–6096; d) N. P. R. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4861–4863; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4955–4957; e) S. Feyel, J. Döbler, R. F. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1946–1950; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1972–1976; f) S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681–4685; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797–4801; g) B. C. Garrett, D. A. Dixon, D. M. Camaioni, D. M. Chipman, M. A. Johnson, C. D. Jonah, G. A. Kimmel, J. H. Miller, T. N. Rescigno, P. J. Rossky, S. S. Xantheas, S. D. Colson, A. H. Laufer, D. Ray, P. F. Barbara, D. M. Bartels, K. H. Becker, K. H. Bowen, S. E. Bradforth, I. Carmichael, J. V.

- Coe, L. R. Corrales, J. P. Cowin, M. Dupuis, K. B. Eisenthal, J. A. Franz, M. S. Gutowski, K. D. Jordan, B. D. Kay, J. A. LaVerne, S. V. Lymar, T. E. Madey, C. W. McCurdy, D. Meisel, S. Mukamel, A. R. Nilsson, T. M. Orlando, N. G. Petrik, S. M. Pimblott, J. R. Rustad, G. K. Schenter, S. J. Singer, A. Tokmakoff, L.-S. Wang, T. S. Zwier, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 355–390; h) G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4259–4271.
- [7] a) D. M. Golden, S. W. Benson, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 125–134; b) J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 465–500.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] a) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544–5555; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638–5650; b) W. Lai, C. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556–5578; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652–5676.
- [12] a) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36–46; b) C. T. Saouma, J. M. Mayer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 21–31.

Eingegangen am 24. April 2015
Online veröffentlicht am 1. Juli 2015