

Spinabhängige, thermische Aktivierung von Methan durch den geschlossenschaligen Cluster $[\text{TaO}_3]^+$

Shaodong Zhou, Jilai Li, Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

Professor Jose Riveros gewidmet

Abstract: Die thermischen Reaktionen des geschlossenschaligen Metallocidclusters $[\text{TaO}_3]^+$ mit Methan wurden mittels FT-ICR-Massenspektrometrie sowie modernen quantenchemischen Methoden untersucht. Während die Bildung von Methanol und Formaldehyd zu erwarten war, ist die Fähigkeit von $[\text{TaO}_3]^+$ zur Abstraktion von zwei Wasserstoffatomen unter Eliminierung von CH_2 sehr ungewöhnlich. Mechanistisch entstehen CH_2O und CH_3OH auf der Potentialfläche des Singulett-Grundzustandes, während die Eliminierung von $^3\text{CH}_2$ über eine Zweizustandsreaktivität verläuft.

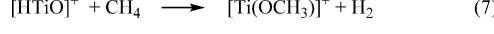
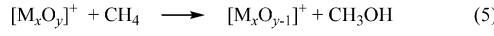
Die thermische Abstraktion eines Wasserstoffatoms (hydrogen-atom transfer, HAT) von einem Kohlenwasserstoff [Gl. (1)]^[1] wird häufig durch offenschalige Metallocidcluster vermittelt; daneben gibt es aber auch eine ganze Reihe anderer Reaktionswege, um Methan zu aktivieren.^[2] So sind beispielsweise einfache Metallkationen in der Lage, Methan unter Dehydrierung zu Metall-Carben-Komplexen oder deren Isomeren umzuwandeln [Gl. (2)].^[3] Darüber hinaus sind Beispiele einer C-C-Kupplung mit Methan bekannt, die durch Metallcarbene vermittelt werden [Gl. (3) und (4)],^[3j,k,4] und einige Metallocidcluster sind zur Oxidation von Methan zu Methanol und Formaldehyd befähigt [Gl. (5) bzw. (6)].^[5] Im Unterschied dazu sind die vor einigen Jahren beschriebenen Befunde zur thermischen Aktivierung von Methan durch geschlossenschalige Cluster eher unerwartet. Demnach verläuft die Eliminierung von H_2 bei der Reaktion des kationischen Oxids $[\text{HTiO}]^+$ mit Methan über eine σ -Bindungsmetathese [Gl. (7)],^[6] und der geschlossenschalige Dioxidcluster $[\text{TaO}_2]^+$ reagiert mit Methan unter Bildung von $[\text{Ta}(\text{O})(\text{OH})(\text{CH}_3)]^+$. Als treibende Kraft für diesen Insertionsprozess dient die Bildung einer besonders starken $\text{Ta}-\text{CH}_3$ -Bindung, wofür relativistische Effekte verantwortlich sind.^[7] Auch die geschlossenschaligen Cluster $[\text{XHfO}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) liefern mit Methan unter thermischen Bedingungen das Insertionsprodukt $[\text{Hf}(\text{X})(\text{OH})(\text{CH}_3)]^+$; diese Reaktion wird durch einen starken Ligandeneffekt des Halogenatoms begünstigt.^[8]

* Dr. S. Zhou, Dr. J. Li, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz

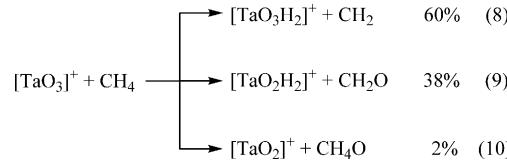
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: helmut.schwarz@tu-berlin.de

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601965> zu finden.



Hier berichten wir über einen neuen Reaktionstypus, bei dem unter Freisetzung von Methylen zwei Wasserstoffatome aus Methan auf den geschlossenschaligen Cluster $[\text{TaO}_3]^+$ übertragen werden. Zusätzlich zu diesem bisher unbekannten Prozess findet die Oxidation von Methan unter Bildung von Methanol und Formaldehyd statt [Gl. (8)–(10)].



Bei der Reaktion von massenselektierten und thermalisierten $[\text{TaO}_3]^+$ -Ionen mit CH_4 wird unter Ionenzyklotronresonanz(ICR)-Bedingungen die Bildung von drei Produkt-Ionen beobachtet [Gl. (8)–(10)]. Die Gesamtreaktionseffizienz beträgt 8.6 % relativ zur Stoßrate;^[9] dies entspricht einer Geschwindigkeitskonstanten $k = (5 \pm 1.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, und in früheren Arbeiten wurde ein Fehler^[10] von $\pm 30\%$ bestimmt, der durch die Unsicherheit bei der Messung des absoluten Druckes bedingt ist. Der Anteil der Reaktionen von $[\text{TaO}_3]^+$ mit Hintergrundwasser an der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten beträgt ca. 20 % und wurde berücksichtigt. Das FT-ICR-Massenspektrum ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Die Identität der an diesen Reaktionen beteiligten Atome wurde durch Markierungsexperimente ermittelt. So bildet sich aus dem Reaktionspaar $[\text{TaO}_3]^+/\text{CD}_4$ bei der Reaktion nach Gleichung (9) ausschließlich das Ion $[\text{TaO}_2\text{D}_2]^+$, während bei dem $[\text{TaO}_3]^+/\text{CH}_2\text{D}_2$ -System die Ionen $[\text{TaO}_2\text{H}_2]^+$, $[\text{TaO}_2\text{HD}]^+$ und $[\text{TaO}_2\text{D}_2]^+$ im Verhältnis 3:8:1 entstehen. Basierend auf einem kinetischen Modell^[11] kann diese H/D-Verteilung am besten durch einen kinetischen Isotopeneffekt (KIE) von 3.0 für den ersten und KIE = 1.0 für den zweiten C-H-Aktivierungsschritt beschrieben werden. Die Interpre-

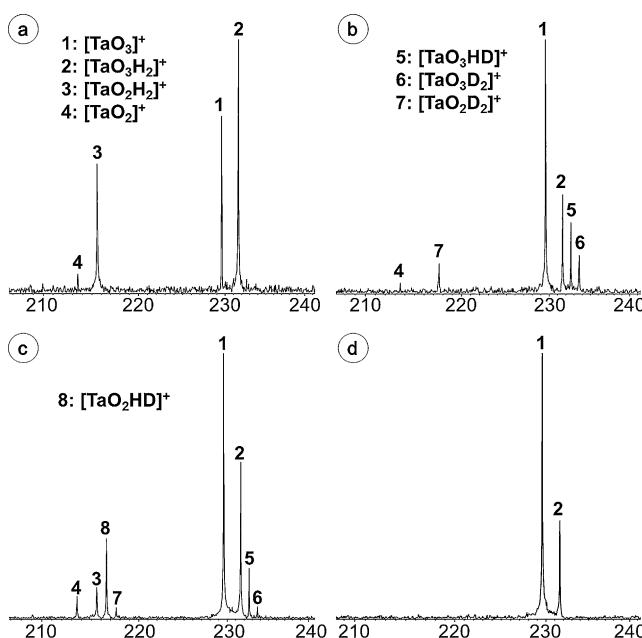
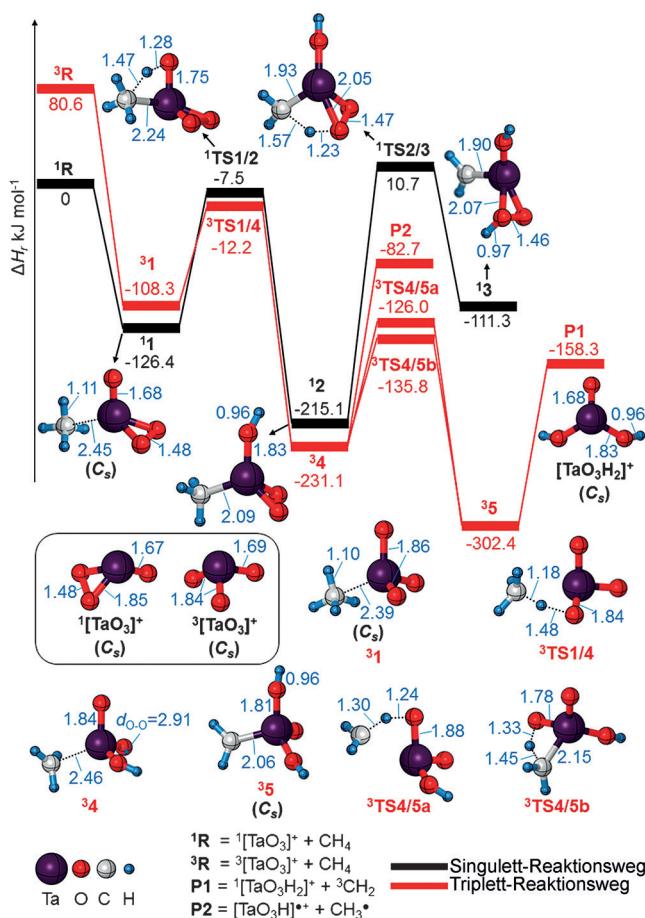


Abbildung 1. Massenspektren der thermischen Reaktionen von $[\text{TaO}_3]^+$ mit: a) CH_4 , b) CD_4 , c) CH_2D_2 und d) Argon ($p = 5 \times 10^{-8}$ mbar; Reaktionszeit 5 s); das Signal 2 in Abbildung 1d) ist auf die Reaktion von $[\text{TaO}_3]^+$ mit Hintergrundwasser zurückzuführen; die dazugehörigen PESs finden sich in den SI. Bei der Analyse der Daten sind die Beiträge der Reaktionen mit Hintergrundgasen berücksichtigt worden.

tation der Daten hinsichtlich der Eliminierung von Methylen [Gl. (8)] ist hingegen komplizierter. So entsteht das Produkt-Ion $[\text{TaO}_3\text{H}_2]^+$ auch bei Reaktionen von $[\text{TaO}_3]^+$ mit Hintergrundgasen (Abbildung 1d), sehr wahrscheinlich mit Wasser (Abbildung 3s in den Hintergrundinformationen (SI)); die Intensität der $[\text{TaO}_3\text{H}_2]^+$ -Ionen ist jedoch erheblich höher, wenn CH_4 in die Reaktionszelle eingeleitet wird (vgl. Abbildung 1a,d). Außerdem lässt das bei der Reaktion von $[\text{TaO}_3]^+$ mit CD_4 erzeugte Signal für $[\text{TaO}_3\text{HD}]^+$ (Abbildung 1b) darauf schließen, dass dieses Produkt-Ion in einer Sekundärreaktion entstanden sein muss. Tatsächlich finden H/D-Austauschreaktionen von $[\text{TaO}_3\text{H}_2]^+$ mit seiner Umgebung statt: Beispielsweise bilden die massenselektierten $[\text{TaO}_3\text{H}_2]^+$ -Ionen in Gegenwart der Substrate CD_4 bzw. CH_2D_2 die Produkt-Ionen $[\text{TaO}_3\text{HD}]^+$ bzw. $[\text{TaO}_3\text{D}_2]^+$ (Abbildung 1b,c, SI). Diese Beobachtung stimmt mit theoretischen Ergebnissen überein, wonach der H/D-Austausch exotherm und unter thermischen Bedingungen kinetisch zugänglich ist (Abbildung 2s, SI). Ein Doppelresonanzexperiment belegt jedoch, dass die Ionen $[\text{TaO}_3\text{D}_2]^+$ nicht nur durch einen H/D-Austausch gebildet werden, sondern auch in einer primären Reaktion von $[\text{TaO}_3]^+$ mit CD_4 entstehen. So beobachtet man die Bildung von $[\text{TaO}_3\text{D}_2]^+$ bei der Reaktion von $[\text{TaO}_3]^+$ und CD_4 auch dann, wenn $[\text{TaO}_3\text{H}_2]^+$ - oder isobare $[\text{TaO}_3\text{D}]^+$ -Ionen kontinuierlich aus der ICR-Zelle entfernt werden. Dies belegt eindeutig, dass das Produkt-Ion $[\text{TaO}_3\text{D}_2]^+$ auch durch die Abstraktion von zwei Deuteriumatomen aus CD_4 entsteht. Die Bestimmung eines intramolekularen KIE für die Dehydrierung nach Gleichung (8) durch einen Vergleich der relativen Intensitäten der Produkt-Ionen $[\text{TaO}_3\text{HD}]^+$ und $[\text{TaO}_3\text{D}_2]^+$ des $[\text{TaO}_3]^+/\text{CH}_2\text{D}_2$ -Systems ist

jedoch wegen der Bildung dieser Ionen in sekundären H/D-Austauschreaktionen nicht möglich. An der Befähigung von $[\text{TaO}_3]^+$ zur thermischen Dehydrierung von Methan unter der Freisetzung von Methylen besteht jedoch kein Zweifel.

Die Mechanismen der in Gleichungen (8)–(10) beschriebenen Prozesse wurden darüber hinaus durch quantenchemische Rechnungen untersucht. Die Singulett-Grundzustandsstruktur von $[\text{TaO}_3]^+$ unterscheidet sich deutlich von der um 81 kJ mol⁻¹ höher liegenden Struktur des Triplett-Zustandes (Abbildung 2). ${}^1[\text{TaO}_3]^+$ hat einen Peroxoliganden mit einer O-O-Bindung von 1.48 Å; diese ist in ${}^3[\text{TaO}_3]^+$ gebrochen ($d_{\text{O}-\text{O}} = 2.95$ Å). ${}^3[\text{TaO}_3]^+$ hat somit eine Struktur $[\text{O}=\text{Ta}-(\text{O}')_2]^+$, bei der die Spindichten hauptsächlich über die beiden Sauerstoffatome verteilt ist (jeweils 0.96).



zeugt, der anschließend über die Übergangsstruktur $^1\text{TS1/2}$ das $\text{H}_3\text{C-H}$ -Insertionsintermediat $^1\mathbf{2}$ liefert. Die Übertragung eines zweiten Wasserstoffatoms von der neugebildeten Methylgruppe auf eines der beiden Sauerstoffatome der Peroxogruppe von $^1\mathbf{2}$ ist durch die energetisch anspruchsvolle Übergangsstruktur $^1\text{TS2/3}$ blockiert; allerdings ermöglicht das Kreuzen des angeregten Triplet-Zustandes mit der Singulett-Potentialfläche einen Reaktionsverlauf entsprechend einer Zweizustandsreakтивität (two-state reactivity, TSR).^[12] Der dazugehörige Kreuzungspunkt mit minimaler Energie (minimal energy crossing point, MECP) wurde nicht lokalisiert,^[13] jedoch ist das Triplet-Insertionsintermediat unter thermischen Bedingungen energetisch über $^3\mathbf{1} \rightarrow ^3\text{TS1/4} \rightarrow ^3\mathbf{4}$ zugänglich, wobei die hohe Spindichte am terminalen Sauerstoffatom in $^3[\text{TaO}_3]^+$ eine HAT-Reaktion von Methan begünstigt. Da auch im Intermediat $^3\mathbf{4}$ ein großer Teil der Spindichte auf einer Oxylgruppe lokalisiert ist (0.92; die Spindichte auf der Methylgruppe beträgt 0.62)), kann ein weiterer HAT von der Methylgruppe auf dieses Sauerstoffatom über $^3\mathbf{4} \rightarrow ^3\text{TS4/5a} \rightarrow ^3\mathbf{5}$ erfolgen. Interessanterweise gibt es zu diesem Elementarschritt eine um 10 kJ mol⁻¹ energetisch günstigere Alternative, bei der das Wasserstoffatom auf das Sauerstoffatom der Ta=O-Einheit übertragen wird. In beiden Fällen wird das Intermediat $^3\mathbf{5}$ gebildet, bei dem die Spindichte hauptsächlich am Kohlenstoffatom der Methylengruppe (0.75) und auf dem Oxoliganden (1.05) lokalisiert ist. Die CH_2 -Einheit ist über eine $\sigma(\text{Ta-C})$ -Bindung mit dem Metallzentrum verbunden; durch eine homolytische Spaltung dieser Bindung entsteht der geschlossenschalige Komplex $[\text{TaO}_3\text{H}_2]^+$ zusammen mit Triplett- CH_2 ($\mathbf{P1}$). Der Verlust der Methylgruppe aus $^3\mathbf{4}$ zur Bildung von $[\text{TaO}_3\text{H}]^+$ ist energetisch viel anspruchsvoller als die beiden Übergangsstrukturen $^3\text{TS4/5a}$ und $^3\text{TS4/5b}$. Dieses Ergebnis stimmt mit dem experimentellen Befund überein, dass das Produkt-Ion $[\text{TaO}_3\text{H}]^+$ nicht beobachtet wird.

Die energetisch günstigsten Reaktionswege der beiden anderen Reaktionswege [Gl. (9) und (10)] verlaufen ausschließlich auf der Singulett-PES; zusätzliche Informationen dazu finden sich in den SI. Wie in Abbildung 3 gezeigt, erfolgt ausgehend von Intermediat $^1\mathbf{2}$ eine Rückbindung der Methylgruppe zum Oxoliganden unter Bildung des stabilen Komplexes $[\text{Ta(O)(OH)(OCH}_3)]^+$ ($^1\mathbf{6}$). Ab hier trennen sich die Reaktionswege für die Bildung von $[\text{TaO}_2]^+$ und $[\text{TaO}_2\text{H}_2]^+$: Eine Wasserstoffatomübertragung von der Methylgruppe zum Oxoliganden über $^1\text{TS6/7}$ führt zur Bildung von $[\text{Ta(OH)}_2(\text{CH}_2\text{O})]^+$ ($^1\mathbf{7}$), während durch einen Protonentransfer von OH zu OCH_3 über $^1\text{TS6/8}$ das Intermediat $[\text{TaO}_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ ($^1\mathbf{8}$) entsteht. Durch Dissoziation von $^1\mathbf{7}$ bzw. $^1\mathbf{8}$ entstehen schließlich die Endprodukte $[\text{TaO}_2\text{H}_2]^+ + \text{CH}_2\text{O}$ ($\mathbf{P3}$) bzw. $[\text{TaO}_2]^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ ($\mathbf{P4}$). Die direkte Übertragung der Methylgruppe von Ta zum Hydroxyliganden, d.h. der Reaktionsschritt $^1\mathbf{2} \rightarrow ^1\mathbf{8}$, kann unter thermischen Bedingungen ausgeschlossen werden, da sie mit einer Barriere verknüpft ist, die energetisch ca. 200 kJ mol⁻¹ höher liegt als $^1\text{TS2/6}$. In Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert $\text{KIE} = 3.0$ stellt $^1\text{TS1/2}$ den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Bildung von Formaldehyd ($\mathbf{P3}$) dar; die zweite C-H-Bindungsaktivierung, $^1\mathbf{6} \rightarrow ^1\mathbf{7}$, beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, in Einklang mit $\text{KIE} =$

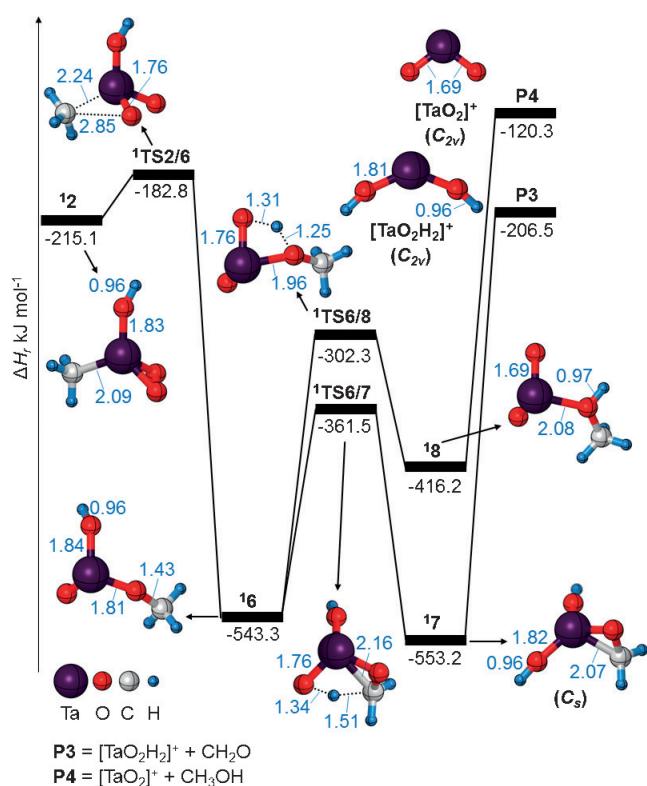


Abbildung 3. PESs und ausgewählte Strukturinformationen zur Bildung von $[\text{TaO}_2\text{H}_2]^+$ und $[\text{TaO}_2]^+$ ausgehend von $^1\mathbf{2}$, berechnet auf dem CCSD(T)/BSII//PBE0/BSI-Niveau. Die um die Nullpunktsschwingungsenergien korrigierten Energien sind in kJ mol⁻¹ und die Bindungslängen in Å angegeben; Ladungen sind nicht gezeigt.

1.0. Darüber hinaus ist die Bildung von $\mathbf{P4}$ thermochemisch viel ungünstiger als die von $\mathbf{P3}$, was ebenfalls mit den experimentellen Befunden übereinstimmt.

Der wichtigste Strukturunterschied der Singulett- und Triplet-Zustände von $[\text{TaO}_3]^+$ bei der Reaktion mit CH_4 betrifft die Gegenwart eines Peroxoliganden O_2^{2-} für den Singulett-Zustand im Unterschied zum Vorhandensein zweier Oxyleinheiten (O^-) bei der reaktiven Spezies des Triplet-Zustandes. Die Spaltung von O_2^{2-} in zwei atomare Oxoliganden O^- wurde früher bereits im Zusammenhang mit der Oxidation von CO zu CO_2 beschrieben, wobei die Bindungsspaltung durch eine als Elektronenreservoir fungierende Au_2 -Einheit unterstützt wird.^[14] Im hier beschriebenen Fall wird die Spaltung des O_2^{2-} -Liganden durch eine Kreuzung der Potentialflächen (intersystem crossing, ISC) zugänglich gemacht, d.h., die Entstehung von $^3\text{CH}_2$ wird durch einen Singulett→Triplet-Übergang ermöglicht. Der dazugehörige MECP zur Bildung von $[\text{TaO}_3\text{H}_2]^+$ wurde von uns zwar nicht lokalisiert, aber der relativ hohe Reaktionsanteil von 60% lässt auf ein recht effizientes ISC schließen.

Da für die Bildung der Produktpaare $[\text{TaO}_2\text{H}_2]^+/\text{CH}_2\text{O}$ und $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_3\text{OH}$ laut den Rechnungen kein Spinwechsel erforderlich ist, handelt es sich bei den drei Produktkanälen um spinabhängige chemische Transformationen, wie sie auch schon für das System $[\text{CuO}]^+/\text{CH}_4$ beschrieben worden sind.^[5c]

Durch die Kombination von Experimenten in der Gasphase mit quantenchemischen Rechnungen wurden hier die Ursachen der außergewöhnlichen Reaktivität geschlossenschaliger Ionen $[\text{TaO}_3]^+$ gegenüber Methan analysiert. Außer der Oxidation von Methan unter Bildung von Methanol und Formaldehyd wurde auch eine bislang nicht beschriebene doppelte Wasserstoffatomübertragung beobachtet. Während CH_2O und CH_3OH auf der Singulett-Potentialfläche erzeugt werden, ist für die Bildung von $[\text{TaO}_3\text{H}_2]^+$ und ${}^3\text{CH}_2$ eine Zweizustandsreakтивität^[12] verantwortlich.

Danksagung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft („UniCat“) für großzügige Unterstützung und Dr. Thomas Weiske für technische Hilfe.

Stichwörter: Doppelte Wasserstoffabstraktion · Gasphasenreaktionen · Geschlossenschalige Cluster · Methanaktivierung · Quantenchemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7257–7260
Angew. Chem. **2016**, *128*, 7374–7377

- [1] Neuere Übersichtsartikel zum HAT: 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; c) W. Lai, C. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556–5578; *Angew. Chem. 2012*, *124*, 5652–5676; d) X.-L. Ding, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 382–390; e) Y.-X. Zhao, X.-L. Ding, Y.-P. Ma, Z.-L. Wang, S.-G. He, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 449–465.
- [2] Neuere Übersichtsartikel zur Aktivierung von Methan in der Gasphase: a) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 1413–1431; b) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096–10115; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276–10297.
- [3] a) V. J. F. Lapoutre, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. Oomens, J. M. Bakker, A. Sweeney, A. Mookherjee, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4115–4126; b) P. B. Armentrout, L. Parke, C. Hinton, M. Citir, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1157–1173; c) A. Shayesteh, V. V. Lavrov, G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5602–5611; d) L. G. Parke, C. S. Hinton, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17773–17787; e) F. X. Li, X. G. Zhang, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *255*, 279–300; f) P. B. Armentrout, S. Shin, R. Liyanage, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1242–1260; g) X. G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5563–5575; h) C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *239*, 75–83; i) J. K. Perry, G. Ohanessian, W. A. Goddard, *Organometallics* **1994**, *13*, 1870–1877; j) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8344–8351; k) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769–2770.
- [4] a) S. Zhou, J. Li, X.-N. Wu, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 441–444; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 452–455; b) aktueller Übersichtsartikel zur Gasphasenchemie von Metallcarbenkomplexen: S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 494–502.
- [5] a) Y. X. Zhao, Z. Y. Li, Z. Yuan, X. N. Li, S. G. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9482–9486; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9636–9640; 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) N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4966–4969; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5068–5072; d) A. Božović, S. Feil, G. K. Koyanagi, A. A. Viggiano, X. H. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, D. K. Bohme, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11605–11610; e) M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1567–1579.
- [6] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6097–6101; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6213–6217.
- [7] S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2016**, DOI: 10.1002/chem.201600498.
- [8] S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, DOI: 10.1002/anie.201602312; *Angew. Chem.* **2016**, DOI: 10.1002/ange.201602312.
- [9] M. T. Bowers, J. B. Laudenslager, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4711–4712.
- [10] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175–191.
- [11] M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1405–1420.
- [12] a) J. N. Harvey, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 1–14; b) S. Shaik, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *354*, 5–14; c) S. Shaik, H. Hirao, D. Kumar, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 532–542; d) W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522–531; e) P. E. M. Siegbahn, T. Borowski, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 729–738; f) S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2279–2328; g) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75–105; h) S. Shaik, S. P. de Visser, F. Ogliaro, H. Schwarz, D. Schröder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 556–567; i) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145; j) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193–199; k) P. B. Armentrout, *Science* **1991**, *251*, 175–179.
- [13] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 95–99.
- [14] L. N. Wang, Z. Y. Li, Q. Y. Liu, J. H. Meng, S. G. He, T. M. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11720–11724; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11886–11890.

Eingegangen am 25. Februar 2016,
veränderte Fassung am 18. März 2016
Online veröffentlicht am 9. Mai 2016