

Gasphasenreaktionen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201605259
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201605259Die Chemie von $[\text{AuO}]^+/\text{CH}_4$ in der Gasphase: Selektive Sauerstoffatom-Übertragung auf, statt Wasserstoffatom-Abstraktion von Methan

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

Professor Zvi Rappaport zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die thermischen Reaktionen von $[\text{AuO}]^+$ mit Methan wurden mittels FT-ICR-Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen untersucht. Im Gegensatz zu den bereits untersuchten Oxiden der 11. Gruppe, $[\text{CuO}]^+$ und $[\text{AgO}]^+$, reagiert $[\text{AuO}]^+$ mit CH_4 ausschließlich unter Bildung von CH_3OH durch Sauerstoffatomübertragung. Der neuartige Mechanismus dieser spezifischen Oxidation wird vorgestellt und die Ursachen der Trägheit des $[\text{AgO}]^+/\text{CH}_4$ -Reaktionspaares mittels theoretischer Untersuchungen aufgeklärt.

Die Oxidation von Methan stellt eine wichtige Methode dar, diesen in großen Mengen vorkommenden Rohstoff in höherwertige Produkte zu überführen.^[1] Die direkte Erzeugung von Methanol oder Formaldehyd durch C-O-Kupplung wurde in vielen Gasphasenstudien zur Methanaktivierung^[2] erfolgreich realisiert.^[3] So sind die Übergangsmetalloxide MO^+ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}$) in der Lage, das Sauerstoffatom auf Methan unter Eliminierung von Methanol zu übertragen.^[3e,g,k-n] Auch größere Cluster-Oxide, z. B. $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$ oder $[\text{PtAl}_2\text{O}_4]^+$, oxidieren Methan zu Formaldehyd,^[3b,c] und in den Reaktionen von Methan mit sauerstoffreichen Cluster-Ionen, wie $[\text{CrO}_2]^+$, $[\text{PtO}_2]^+$ und $[\text{TaO}_3]^+$, werden sowohl Methanol als auch Formaldehyd gebildet.^[3a,f,i] Allerdings konkurrieren diese Prozesse oft mit Nebenreaktionen; nur in wenigen Fällen gelang es, die Chemoselektivität durch Dotierung („Doping“) zu erhöhen.^[2a,4] Die spezifische Bildung von Methanol wurde in den Reaktionen von $[\text{CoO}]^+$ und $[\text{NiO}]^+$ mit Methan beobachtet; dieser Prozess findet für $[\text{CoO}]^+$ jedoch nur mit einer geringen Effizienz statt.^[3c,m]

In dieser Mitteilung berichten wir über die selektive Umwandlung $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ mittels Sauerstoffatomübertragung vom „nackten“ $[\text{AuO}]^+$ auf Methan. Die hohe Selektivität von $[\text{AuO}]^+$ steht im deutlichen Gegensatz zu der Reaktivität des leichteren Oxides $[\text{CuO}]^+$, das zur spinselektiven Übertragung sowohl eines Sauerstoff- als auch eines Wasserstoffatoms („oxygen-atom transfer“, OAT,^[5] bzw. „hydrogen-atom transfer“, HAT^[6]) in der Lage ist.^[3d] Mechanistische

Aspekte der thermischen Reaktion von $[\text{AuO}]^+$ mit CH_4 sowie die Ursachen dieser außergewöhnlich selektiven Oxidation werden in dieser Arbeit diskutiert. Außerdem stellen wir die Potentialhyperfläche des $[\text{AgO}]^+/\text{CH}_4$ -Systems vor.

In der Reaktion von massenselektierten und thermalisierten $[\text{AuO}]^+$ -Ionen mit CH_4 wird Au^+ als einziges Produkt-Ion gebildet, Abbildung 1a und Gl. (1). Die Geschwindigkeitskonstante beträgt $k = (5 \pm 1.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$, was einer Reaktionseffizienz von $\phi = 8\%$ relativ zur Kollisionsrate entspricht.^[7] Aufgrund der Unsicherheit bei der Messung des absoluten Druckes sind diese Messungen mit einem Fehler von $\pm 30\%$ behaftet.^[3g] Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von $[\text{AuO}]^+$ mit CD_4 ist mit $k = (2.5 \pm 1.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ geringer, und der intermolekulare kinetische Isotopeneffekt $\text{KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ beträgt 2.0.



Zusätzlich zu den Experimenten wurde der Reaktionsmechanismus mittels quantenchemischer Rechnungen untersucht. Die Potentialhyperflächen („potential-energy sur-

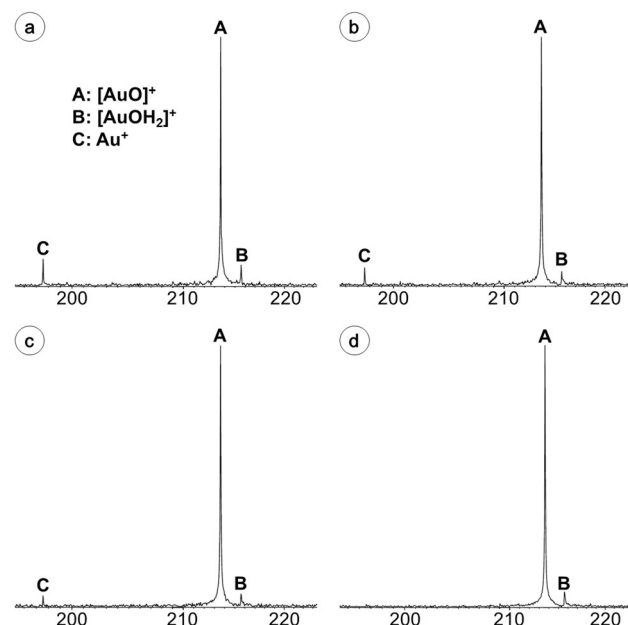


Abbildung 1. Massenspektren der thermischen Reaktion von massenselektierten $[\text{AuO}]^+$ -Ionen mit Methan: a) CH_4 , b) CH_2D_2 , c) CD_4 , und d) Ar ($p = 8 \times 10^{-8} \text{ mbar}$; Reaktionszeit 1.5 s); das mit B markierte Signal kann auf die Reaktion von $[\text{AuO}]^+$ mit Hintergrundwasser zurückgeführt werden; weitere technische Details sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

[*] Dr. S. Zhou, Prof. 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

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201605259> zu finden.

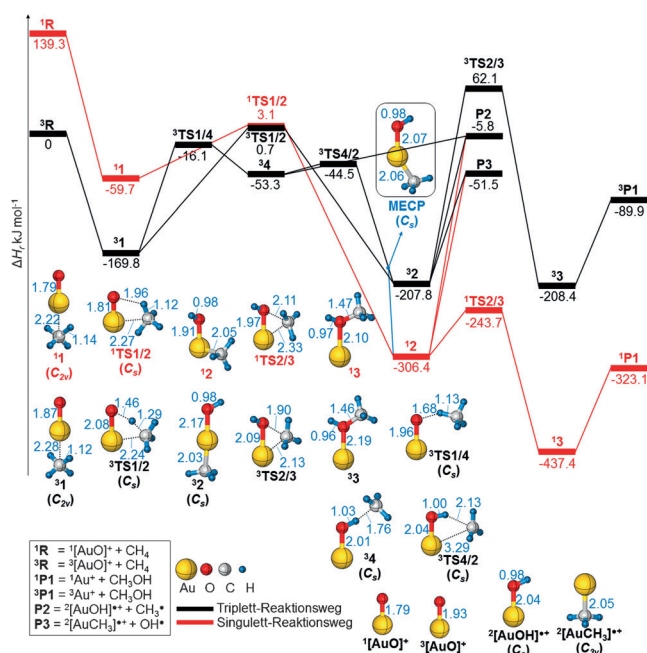


Abbildung 2. PES und ausgewählte Strukturinformationen der Reaktionen von $[\text{AuO}]^+$ mit CH_4 berechnet auf dem CCSD(T)/BSII//B2GPP-PLYP/BSI-Niveau. Die um Nullpunktschwingungsenergien korrigierten Energien sind in kJ mol^{-1} und die Bindungslängen in Å angegeben; zur besseren Übersicht sind keine Ladungen angegeben.

faces“, PESs) der energetisch günstigsten Reaktionswege sowie strukturelle Informationen der in der Reaktion von $[\text{AuO}]^+$ mit CH_4 erzeugten relevanten Spezies sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Zwei Spinzustände von $[\text{AuO}]^+$ wurden bei den Rechnungen berücksichtigt. Der Triplettzustand $^3[\text{AuO}]^+$ entspricht dem Grundzustand, jedoch spielt der angeregte Singulettzustand in dem $[\text{AuO}]^+/\text{CH}_4$ -System ebenfalls eine Rolle. Auf der Singulett-PES wurde nur ein Reaktionsweg lokalisiert (rote PES in Abbildung 2): Ausgehend von dem Begegnungskomplex $^1\text{1}$, in dem η^3 -koordiniertes Methan fest an das Goldatom gebunden ist, wird über eine oxidative Insertion von $^1[\text{AuO}]^+$ in die $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung über $^1\text{TS1/2}$ das ziemlich stabile Intermediat $^1\text{2}$ gebildet. Die sich anschließende Spaltung der Au-X-Bindung ($\text{X} = \text{C}$ oder O) in $^1\text{2}$ führt zur Bildung von $^2[\text{AuOH}]^+ + \text{CH}_3^\cdot$ (P2) bzw. $^2[\text{AuCH}_3]^+ + \text{OH}^\cdot$ (P3); allerdings ist die Rückübertragung der Methylgruppe über $^1\text{TS2/3}$ zur Bildung des Methanolkomplexes $^1\text{3}$ energetisch viel günstiger. Aus dem so erzeugten Intermediat $^1\text{3}$ kann Methanol in einem insgesamt ziemlich exothermen Prozess unter Bildung von $^1\text{P1}$ eliminiert werden. Der gleiche Weg der Insertion und anschließender Rückbindung wurde auch für den Triplett-Grundzustand lokalisiert. Wie in Abbildung 2 gezeigt, sind die Transformationen der Sequenz $^3\text{R} \rightarrow ^3\text{1} \rightarrow ^3\text{2} \rightarrow ^3\text{3} \rightarrow ^3\text{P1}$ denjenigen auf der Singulett-PES strukturell relativ ähnlich. Da jedoch beide Übergangszustände $^1\text{TS1/2}$ und $^3\text{TS1/2}$ energetisch über dem Eintrittskanal im Grundzustand (^3R) liegen, ist keiner dieser Reaktionswege thermisch möglich. Demnach sollte im Experiment keines der Produkte $\text{P}_{1,2,3}$ beobachtet werden! Es wurde jedoch ein neuartiger Reaktionsweg auf der Triplett-PES lokalisiert, der unter thermischen Bedingungen zugänglich ist; dieser wurde

in den theoretischen Untersuchungen zum verwandten $[\text{CuO}]^+/\text{CH}_4$ -System nicht berücksichtigt.^[3d,8] Ausgehend von $^3\text{1}$ kann über $^3\text{TS1/4}$ ein Wasserstoffatom von Methan auf das Sauerstoffatom übertragen werden. Hierbei bildet sich das Intermediat $^3\text{4}$, in dem das Methylradikal über die neugebildete Hydroxygruppe an den Cluster gebunden ist (die Spindichte am C-Atom beträgt 0.88). Statt jedoch unter Eliminierung von CH_3^\cdot das Produkt-Ion $^2[\text{AuOH}]^+$ zu bilden, koordiniert die Methylgruppe über $^3\text{TS4/2}$ unter Bildung des Au^{III} -Insertionskomplexes $^3\text{2}$ an das Goldatom. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist dieser Reaktionsweg ($^3\text{1} \rightarrow ^3\text{TS1/4} \rightarrow ^3\text{4} \rightarrow ^3\text{2}$) für die selektive Erzeugung von Au^+ und CH_3OH entscheidend.

Bleibt eine Kreuzung zwischen dem angeregten Singulett-Zustand und dem Triplett-Grundzustand des $[\text{AuO}]^+/\text{CH}_4$ -Systems unberücksichtigt, dann verläuft der energetisch günstigste Reaktionsweg über $^3\text{R} \rightarrow ^3\text{1} \rightarrow ^3\text{4} \rightarrow ^3\text{2} \rightarrow \text{P3}$, der zur Bildung von $[\text{AuCH}_3]^+$ und eines OH-Radikals führt (P3); mit dieser Sequenz könnte die Bildung von Methanol nach $^3\text{R} \rightarrow ^3\text{1} \rightarrow ^3\text{4} \rightarrow ^3\text{2} \rightarrow ^3\text{3} \rightarrow ^3\text{P1}$ nicht konkurrieren. Jedoch ist es CH_3OH , welches in der Reaktion von $[\text{AuO}]^+$ mit CH_4 entsteht, und es werden weder P2 noch P3 gebildet (Abbildung 1)! Daher verläuft die Bildung von Methanol vermutlich über eine Zweizustandsreaktivität („two-state reactivity“, TSR)^[9] der Triplett- und Singulett-Hyperflächen. Ein Kreuzungspunkt minimaler Energie („minimum energy crossing point“, MECP)^[10] zwischen den beiden Potentialflächen konnte in der Nähe von $^3\text{2}$ lokalisiert werden (Abbildung 2). Eine Verkleinerung des O-Au-C-Bindungswinkel des MECPs führt zu Bildung von $^1\text{2}$, welches um 100 kJ mol^{-1} energetisch niedriger liegt als der MECP. Damit verläuft der energetisch günstigste Weg der Reaktion von $[\text{AuO}]^+$ mit CH_4 über $^3\text{R} \rightarrow ^3\text{1} \rightarrow ^3\text{4} \rightarrow \text{MECP} \rightarrow ^1\text{2} \rightarrow ^1\text{3} \rightarrow ^1\text{P1}$; in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten können alle anderen Reaktionswege mit diesem Reaktionsweg energetisch nicht konkurrieren. Außerdem weist das Fehlen der Signale für $[\text{AuOH}]^+$ (P2) und $[\text{AuCH}_3]^+$ (P3), die durch die Eliminierung von CH_3^\cdot bzw. OH^\cdot entstünden, auf eine ziemlich effiziente Kreuzung zwischen beiden Spinzuständen hin („intersystem crossing“, ISC). Da das ISC des bereits untersuchten $[\text{CuO}]^+/\text{CH}_4$ -Systems weniger effizient ist, kann hier die HAT-Reaktion, die ausschließlich auf der PES des Triplett-Grundzustandes von $[\text{CuO}]^+/\text{CH}_4$ stattfindet, mit dem OAT-Prozess konkurrieren; letzterer verläuft auch hier unter einem Wechsel vom Triplett- in den Singulett-Zustand über ein TSR-Szenario.

Wie in Abbildung 2 dargestellt, ist die C-H-Bindung in der Übergangsstruktur $^3\text{TS1/4}$ bereits gebrochen. Im Einklang mit dem experimentell bestimmten KIE von 2.0 stellt $^3\text{TS1/4}$ stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der von $[\text{AuO}]^+$ vermittelten Bildung von CH_3OH dar. Darüber hinaus wurden – auf Anregung eines Gutachters – auch die Reaktionswege für die Bildung der alternativen Produktpaare Formaldehyd/ H_2 und Metylen/Wasser berechnet. Diese Prozesse sind energetisch allerdings viel ungünstiger (für Details, siehe die Hintergrundinformationen).

Um einen noch tieferen Einblick in die selektive Sauerstoffübertragung von $[\text{AuO}]^+$ auf CH_4 zu gewinnen, wurden die Elektronenstrukturen der Intermediate und Übergangsstrukturen der in Abbildung 2 gezeigten Reaktionswege ein-

gehend analysiert. Die Au-O-Bindung von $^3[\text{AuO}]^+$ im Grundzustand kann, wie schon in früheren Arbeiten gezeigt,^[11] mit einem Donor-Akzeptor-Modell beschrieben werden. So wird das Elektronenpaar aus dem p_z -Orbital des Sauerstoffs in das leere $6s$ -Orbital von Au^+ übertragen, und die Elektronen der p_x - und p_y -Orbitale des Sauerstoffs besetzen jeweils einfach besetzte, schwach antibindende π^* -Molekülorbitale. Da die Rückbindung der Au-d-Orbitale nur schwach ausgeprägt ist,^[11] beträgt die Spindichte am Sauerstoffatom 1.92 und die am Goldatom nur 0.08. Dieses Bindungsmuster ähnelt dem der schon früher beschriebenen zweiatomigen Oxide $[\text{MO}]^+$ (M = späte 3d-Übergangsmetalle, einschließlich Cu), bei denen ebenfalls zwei π^* -Orbitale einfach besetzt sind.^[12] Da jedoch Gold im Intermediat **2** zweifach koordiniert ist, hat letzteres einen Singulett-Grundzustand. So sind in $^1\mathbf{2}$ beide Liganden über eine kovalente $\sigma(\text{Au-C})$ - bzw. $\sigma(\text{Au-O})$ -Bindung gebunden, während das Orbital der Au-O-Bindung in $^3\mathbf{2}$ nur einfach besetzt ist, was eine relativ schwache $\text{BDE}((\text{H}_3\text{C})\text{Au}^+-\text{OH}) = 156 \text{ kJ mol}^{-1}$ zur Folge hat. Daher ist auch die Au-O-Bindung in $^3\mathbf{2}$ viel länger als die in $^1\mathbf{2}$ (2.17 Å versus 1.91 Å); ebenso ist auch die Au-C-Bindung leicht verlängert (2.05 Å in $^3\mathbf{2}$ und 2.03 Å in $^1\mathbf{2}$). Außerdem ist die berechnete Bindungsenergie $\text{BDE}((\text{HO})\text{Au}^+-\text{CH}_3)$ (301 kJ mol^{-1}) beträchtlich größer als $\text{BDE}(\text{Au}^+-\text{CH}_3)$ (209 kJ mol^{-1}), d.h. die Gegenwart des Hydroxyliganden stärkt die Au-C-Bindung in Intermediat **2**. Bemerkenswert ist auch die höhere relative Energie von $\mathbf{P2}$ im Vergleich zu $\mathbf{P3}$, was auf $\text{BDE}(\text{Au}^+-\text{OH})$ (63 kJ mol^{-1}) $<$ $\text{BDE}(\text{Au}^+-\text{CH}_3)$ hinweist. Da die Liganden in $[\text{AuCH}_3]^+$ und $[\text{AuOH}]^+$ jeweils ein Elektron in das leere $6s$ -Orbital von Au^+ übertragen, beruht die niedrigere Bindungsenergie sehr wahrscheinlich auf der größeren Elektronegativität des OH-Liganden, der weniger geneigt ist, seine Elektronendichte mit dem ziemlich elektronegativen Goldatom zu teilen.^[15]

Abgesehen von der unterschiedlichen Produktverteilung der beiden $[\text{MO}]^+/\text{CH}_4$ -Systeme ($M = \text{Cu}, \text{Au}$), reagiert $[\text{AuO}]^+$ weniger effizient ($\phi = 8\%$) als $[\text{CuO}]^+$ ($\phi = 51\%$).^[3d] Dies steht im Widerspruch zu einfachen Bindungsüberlegungen mit $\text{BDE}(\text{Cu}^+-\text{O})$ (130 kJ mol^{-1}) $>$ $\text{BDE}(\text{Au}^+-\text{O})$ (109 kJ mol^{-1}); demnach sind die Ursachen der unterschiedlichen Reaktionseffizienzen komplexerer Natur und beruhen vermutlich auf detaillierteren Unterschieden zwischen den PESs beider Spezies; dies wurde auch schon für andere Systeme in einem anderen Zusammenhang diskutiert.^[2b]

Wie von einem Gutachter vorgeschlagen, haben wir ferner versucht, $[\text{AgO}]^+$ ausgehend von unterschiedlichsten Silbersalzen (für Details, siehe die Hintergrundinformationen) unter den gleichen Bedingungen zu erzeugen, unter denen $[\text{AuO}]^+$ generiert wurde. Jedoch waren diese Versuche wie auch unabhängige Experimente von Roithová und Mitarbeitern nicht erfolgreich.^[17] Entsprechend unseren theoretischen Ergebnissen ist es jedoch ohnehin nicht zu erwarten, dass $[\text{AgO}]^+$ mit CH_4 unter thermischen Bedingungen reagiert. Wie in Abbildung 3 gezeigt, liegen bereits die Übergangsstrukturen der ersten Schritte der Methanaktivierung für beide Spinzustände von $[\text{AgO}]^+$ energetisch weit oberhalb des Eintrittskanals des $[\text{AgO}]^+/\text{CH}_4$ -Paares. Da außerdem der MECP für den Triplett-Singulett-Übergang auf der Reaktionskoordinate *hinter* der Übergangsstruktur $^3\text{TS5/6}$ des ge-

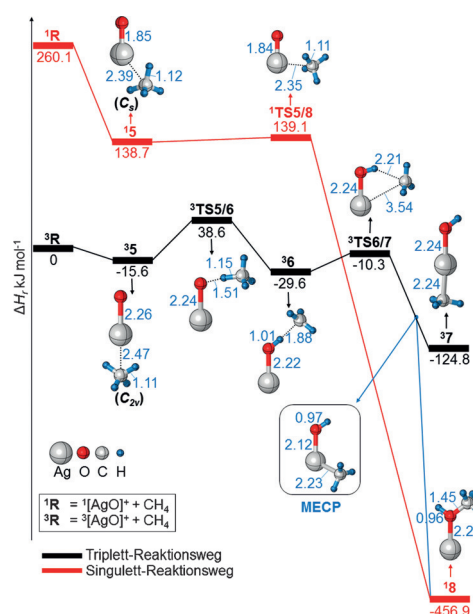
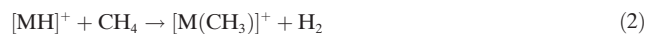


Abbildung 3. PES und ausgewählte Strukturinformationen der Reaktionen von $[\text{AgO}]^+$ mit CH_4 berechnet auf dem CCSD(T)/BSII//B2GPPYP/BSI-Niveau. Die um Nullpunktschwingungsenergien korrigierten Energien sind in kJ mol^{-1} und die Bindungslängen in Å angegeben; zur besseren Übersicht sind keine Ladungen angegeben.

schwindigkeitsbestimmenden Schrittes lokalisiert wurde, begünstigt auch ein TSR-Szenario die C-H-Aktivierung von Methan nicht, die demnach – unter thermischen Bindungen – durch $[\text{AgO}]^+$ nicht stattfinden kann.

R. Hoffmanns Diktum „The Same and Not the Same“^[18] trifft, trotz einiger Gemeinsamkeiten, auch auf die thermischen Reaktionen von CH_4 mit den drei kationischen Oxiden der Münzmetalle $[\text{MO}]^+$ ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) zu: $[\text{CuO}]^+/\text{CH}_4$ reagiert sowohl unter HAT als auch unter OAT, während $[\text{AgO}]^+$ inert ist; im Gegensatz dazu ist $[\text{AuO}]^+/\text{CH}_4$ reaktiv und selektiv, da hier CH_3OH das ausschließliche Reaktionsprodukt darstellt.

Eine ähnliche Situation unterschiedlicher Reaktivitäten derselben Gruppe des Periodensystems wurde auch – besonders hinsichtlich mechanistischer Aspekte – für den beobachteten Ligandenaustausch, Gl. (2), der $[\text{MH}]^+/\text{CH}_4$ -Paare beschrieben ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$).^[19]



Zusammenfassend gilt, dass eine durch $[\text{AuO}]^+$ vermittelte thermische Aktivierung von Methan möglich ist und dass die selektive Bildung von CH_3OH auf einen neuartigen Mechanismus zurückgeführt werden kann. Die Wasserstoffübertragung von Methan zu $[\text{AuO}]^+$ und die sich anschließende Bildung von $[\text{AuOH}]^+$ und $[\text{AuCH}_3]^+$ unter Eliminierung von CH_3^{\cdot} bzw. OH^{\cdot} sind zwar unter thermischen Bedingungen im Triplett-Grundzustand ebenfalls möglich, können jedoch mit dem OAT-Prozess unter Erzeugung von CH_3OH nicht konkurrieren, da letzterer aufgrund eines effizienten ISC zur Singulett-PES stark bevorzugt ist. Abgesehen von den Gemeinsamkeiten der PESs des $[\text{AuO}]^+/\text{CH}_4$ -Paares und seiner „Verwandten“ $[\text{CuO}]^+$ und $[\text{AgO}]^+$, tritt für

$[\text{CuO}]^+/\text{CH}_4$ wegen eines weniger effizienten ISC die HAT-Reaktion in Konkurrenz zum OAT auf, während $[\text{AgO}]^+$ mit CH_4 gar nicht reagiert.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft („UniCat“) unterstützt. Wir danken Dr. Thomas Weiske und Marjan Firouzbakht für technische Hilfe und den anonymen Gutachtern für hilfreiche Kommentare. Besonders sind wir Professor Jana Roithová für ihre Hinweise zu den experimentellen Ergebnissen des $[\text{AgO}]^+/\text{CH}_4$ -Paares dankbar.^[17]

Stichwörter: Gasphasenreaktionen · Goldoxide · Methanoxidation · Quantenchemische Rechnungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10877–10880
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11036–11039

- [1] a) A. I. Olivos-Suarez, A. Szecsenyi, E. J. M. Hensen, J. Ruiz-Martinez, E. A. Pidko, J. Gascon, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2965–2981; b) R. Horn, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 23–39; c) C. A. Haynes, R. Gonzalez, *Nat. Chem. Biol.* **2014**, *10*, 331–339; d) P. Tang, Q. J. Zhu, Z. X. Wu, D. Ma, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2580–2591; e) A. Caballero, P. J. Perez, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8809–8820; f) G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2009**; g) M. S. Fan, A. Z. Abdullah, S. Bhatia, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 192–208.
- [2] Für jüngere Übersichtsartikel zu den Mechanismen der Aktivierung von Methan in der Gasphase, siehe: a) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10090–10100; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10228–10239; b) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 1413–1431; c) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096–10115; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276–10297.
- [3] a) S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7257–7260; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7374–7377; b) 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; c) 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; d) 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; e) 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; f) M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretschmar, H. Schwarz, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 142–147; g) 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; h) M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1567–1579; i) A. Fiedler, I. Kretschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9941–9952; j) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973–1995; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126–2150; k) M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2033–2040; l) R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1174–1176; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1232–1235; m) M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1994**, *13*, 4072–4081; n) Y. M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7815–7826.
- [4] 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.
- [5] a) J. Xiao, X. W. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7226–7236; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7364–7375; b) M. Kaupp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 546–549; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 554–558; c) A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 763–771.
- [6] Für jüngere Übersichtsartikel zum HAT, siehe: a) M. Salamone, M. Bietti, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2895–2903; b) H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *629*, 91–101; c) C. T. Saouma, J. M. Mayer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 21–31; d) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544–5555; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638–5650; e) W. Z. Lai, C. S. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556–5578; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652–5676; f) X. L. Ding, X. N. Wu, Y. X. Zhao, S. G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 382–390; g) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36–46.
- [7] M. T. Bowers, J. B. Laudenslager, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4711–4712.
- [8] E. Rezabal, F. Ruiperez, J. M. Ugalde, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1148–1153.
- [9] 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.
- [10] J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 95–99.
- [11] F. X. Li, K. Gorham, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11043–11052.
- [12] a) „Characterization, Orbital Description, and Reactivity Patterns of Transition-Metal Oxo Species in the Gas Phase“: D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, in *Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations* (Hrsg.: B. Meunier), Springer, Berlin, Heidelberg, Berlin, **2000**, S. 91–123; b) S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393–1407; c) A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10734–10741.
- [13] Dieser Wert beruht auf experimentellen Ergebnissen: F. X. Li, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133114–133126; der theoretische Wert von $\text{BDE}(\text{Au}^+-\text{CH}_3)$ beträgt nach unseren Rechnungen 223 kJ mol^{-1} .
- [14] Basierend auf Rechnungen dieser Studie.
- [15] a) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442–4454; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580–4593; b) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769–2770.
- [16] M. T. Rodgers, B. Walker, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *182*, 99–120.
- [17] J. Roithová, persönliche Mitteilung an H. S. (1. Juni 2016).
- [18] R. Hoffmann, *The Same and Not the Same*, Columbia University Press, New York, **1995**.
- [19] a) M. Schlangen, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 2203–2210; b) M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5614–5617; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5711–5715; c) M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1641–1644; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1667–1671.

Eingegangen am 30. Mai 2016
Online veröffentlicht am 8. Juli 2016