

Methanaktivierung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201608999
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201608999Zum Ursprung der effizienten thermischen Chemisorption von Methan durch den heteronuklearen Metalloxydcluster $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$

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

Professor Helmut Baumgärtel zum 80. Geburtstag gewidmet

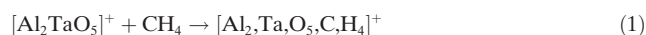
Abstract: Die thermische Gasphasenreaktion des geschlossenschaligen Metalloxydclusters $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ mit Methan ist mittels FT-ICR-Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen untersucht worden. Mechanistische Aspekte der C-H-Bindungsaktivierung von Methan werden beleuchtet, um die Ursachen dieser effizienten Chemisorption aufzudecken, und die elektronischen Ursachen des recht ausgeprägten Unterschieds zwischen den Eigenschaften von $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+/\text{CH}_4$ und denen anderer Systeme werden diskutiert.

Untersuchungen zur Methanaktivierung durch Metalloxydcluster in der Gasphase finden nach wie vor große Beachtung, da sie zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen auf molekularer Ebene beitragen können.^[1] Isolierte Metalloxyde können ferner als Modellsysteme zur Optimierung katalytischer Umwandlungen von Methan durch anorganische Materialien in der Volumenphase dienen.^[2] Aluminiumhaltige Metalloxyde sind dabei von besonderem Interesse, da Al_2O_3 wegen seiner vielfältigen katalytischen Aktivität und hohen Stabilität sowie seiner großen Häufigkeit in der Natur oft als Katalysator oder als Trägermaterial in unterschiedlichen chemischen Prozessen verwendet wird.^[3] Auch Cluster-Ionen, wie $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$,^[4] $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$,^[5] $[\text{Al}_2\text{O}_7]^+$,^[6] $[\text{YAlO}_3]^+$,^[7] $[\text{YAlO}_4]^+$,^[8] $[\text{PtAl}_2\text{O}_4]^+$,^[9] $[\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ ^[10] und $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_n]^+$ ($n = 3, 4, 5$),^[11] aktivieren Methan in der Gasphase. Diese offenschaligen Metalloxyde zeichnen sich dadurch aus, dass sie unter Erzeugung eines Methylradikals ein Wasserstoffatom von Methan abstrahieren können (hydrogen atom transfer, HAT). Diese Reaktion verläuft für nahezu alle dieser Oxide selektiv; darüber hinaus oxidiert $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$, zusätzlich zum HAT, Methan zu Formaldehyd,^[5] und $[\text{PtAl}_2\text{O}_4]^+$ wandelt Methan selektiv zu Formaldehyd um.^[9] Ferner hat sich Aluminium wegen seines ausgeprägten Lewis-Säure-Charakters als ausgezeichneter Methanidakzeptor bei der Methanaktivierung^[4,10] durch einen protonengekoppelten Elektronentransfer (proton-coupled electron transfer, PCET) be-

währt.^[12] Andererseits sind relativistische Effekte^[13] dafür verantwortlich, dass tantalhaltige Cluster-Ionen, wie $[\text{TaO}_2]^+$,^[14] $[\text{TaO}_3]^+$ ^[15] und $[\text{TaN}]^+$,^[16] unter thermischen Bedingungen mit Methan reagieren. Ein gemischter Aluminium-Tantal-Cluster^[17] könnte daher eine Abstufung der Reaktivität gegenüber Methan ermöglichen. Soweit wir wissen, gibt es aber weder in der Gas- noch in der kondensierten Phase Studien zur thermischen Aktivierung von Methan durch heteronukleare Al/Ta-Cluster, obwohl Al/Ta-haltige Katalysatoren für viele andere Reaktionen in der kondensierten Phase eingesetzt werden.^[18]

Hier berichten wir über die recht effiziente Chemisorption von Methan an das geschlossenschalige Oxid $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ bei Raumtemperatur unter Bildung von $[\text{Al}_2\text{TaO}_4(\text{OH})(\text{CH}_3)]^+$. Die Struktur des Produkt-Ions konnte durch die Kombination von Experiment und Theorie bestimmt werden, und mechanistische Aspekte der Reaktionen ließen sich mittels quantenchemischer Rechnungen untersuchen. Außerdem vergleichen wir die Reaktion dieses heteronuklearen Oxidclusters mit der anderer Systeme, z. B. $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_4$,^[14] $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ ^[19] ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) und $[\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$,^[10] und diskutieren die elektronischen Ursachen der stark unterschiedlichen Reaktivitäten.

In der Reaktion von massenselektierten und thermalisierten $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ -Ionen mit CH_4 wird $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{C}_2\text{H}_4]^+$ als einziges Produkt-Ion gebildet (Abbildung 1a und Gleichung (1); technische Details siehe Hintergrundinformatio-



nen). Die molekulare Geschwindigkeitskonstante beträgt $k = (9.1 \pm 2.7) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, was einer Reaktionseffizienz von $\phi = 15\%$, relativ zur Kollisionsrate, entspricht.^[20] In der Reaktion von $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ mit CD_4 verringert sich die Geschwindigkeitskonstante zu $k = (3.2 \pm 1.0) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; der intermolekulare kinetische Isotopeneffekt (KIE) beträgt somit 2.8. In einem Stoßexperiment (collisional activation, CA)^[21] von massenselektierten $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Ionen mit Kollisionsenergien bis zu $E_{\text{coll}} = 5 \text{ eV}$ wird ausschließlich $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{H}]^+$ gebildet, was darauf schließen lässt, dass in dem Produkt-Ion $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{C}_2\text{H}_4]^+$ eine Methylgruppe enthalten ist.

Die Reaktionseffizienz des $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+/\text{CH}_4$ -Paares ist deutlich höher als jene der schon früher beschriebenen Systeme $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_4$ ^[14] und $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ ^[19] ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) (0.25 bzw. $< 0.03\%$), die ebenfalls die entsprechenden Additionsprodukte bilden. Außerdem reagieren die beiden letzten Systeme mit einem inversen KIE. Darüber hinaus

[*] 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.201608999> zu finden.

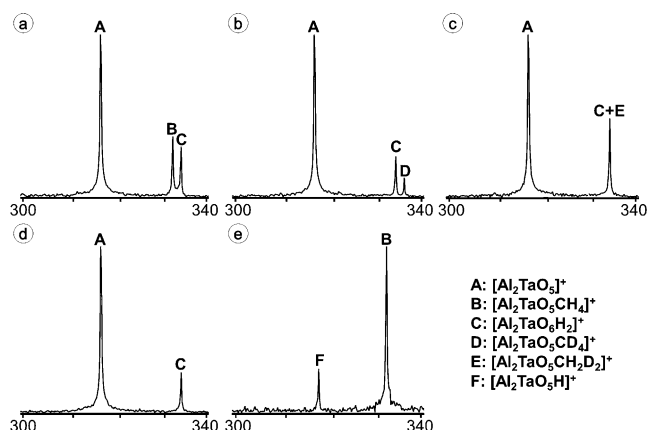


Abbildung 1. Massenspektren der thermischen Reaktionen von massenselektierten $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ -Ionen mit: a) CH_4 , b) CD_4 , c) CH_2D_2 , d) Ar nach einer Reaktionszeit von 2 s ($p = 1 \times 10^{-8}$ mbar); e) CA-Massenspektrum von $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Ionen mit Ar (bis zu 3×10^{-7} mbar) bei einer Kollisionsenergie von $E_{\text{coll}} = 5$ eV. Die mit C markierten Ionen entstehen bei der Reaktion von $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ mit Hintergrundwasser.

unterscheidet sich das $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+/\text{CH}_4$ -System dadurch, dass im CA-Experiment die Rückreaktion, d.h. die Bildung der Reaktanten, nicht beobachtet wird; hingegen werden beide Reaktantenpaare $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_4$ und $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ durch CA aus den entsprechenden Additionscomplexen gebildet.

Als nächstes wurden die Reaktionsmechanismen mithilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht. Die Potentialflächen (potential energy surfaces, PESs) der energetisch günstigsten Reaktionswege sowie ausgewählte Strukturinformationen der relevanten Spezies sind in den Abbildungen 2 und 3 wiedergegeben. Abbildung 2 zeigt die ersten Schritte der Reaktion, während in Abbildung 3 die Details der sich anschließenden Umwandlungen der Intermediate angegeben sind.

Die stabilste Struktur von $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ entspricht laut Rechnungen **A01** (Abbildung 2) und liegt im Singulett-Grundzustand vor; der Triplettzustand von **A01** liegt energetisch 292 kJ mol^{-1} höher. Isomere Strukturen von **A01** und die dazugehörigen relativen Energien sind in den Hintergrundinformationen angegeben. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, wurde die Übertragung eines Wasserstoffatoms auf O_c , O_a , O_b oder O_c als erster Schritt der $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindungsaktivierung berücksichtigt. Insgesamt wurden fünf Reaktionswege auf der PES lokalisiert, die alle von den Begegnungskomplexen **1** oder **4** ausgehen. Bei allen fünf Reaktionspfaden erfolgt die $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindungsspaltung unter Bildung einer M-C- ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Al}$) und einer O-H-Bindung. Während in den Prozessen **1**→**2/3** eine Ta-C- und eine O-H-Bindung generiert werden, führt die Umwandlung von **4** zu **5/6/7** zur Bildung einer Al-C- und einer O-H-Bindung. Im Unterschied zu den Reaktionen, die über den Adduktcomplex **4** verlaufen, sind die beiden von **1** ausgehenden Wege thermisch nicht möglich, da die dazugehörigen Übergangszustände (TSs) energetisch über dem Eintrittskanal (**R**) liegen. Demnach ist die Bildung einer Al-C-Bindung in den ersten Stufen der $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindungsspaltung energetisch günstiger als die Entstehung einer Ta-C-Bindung.

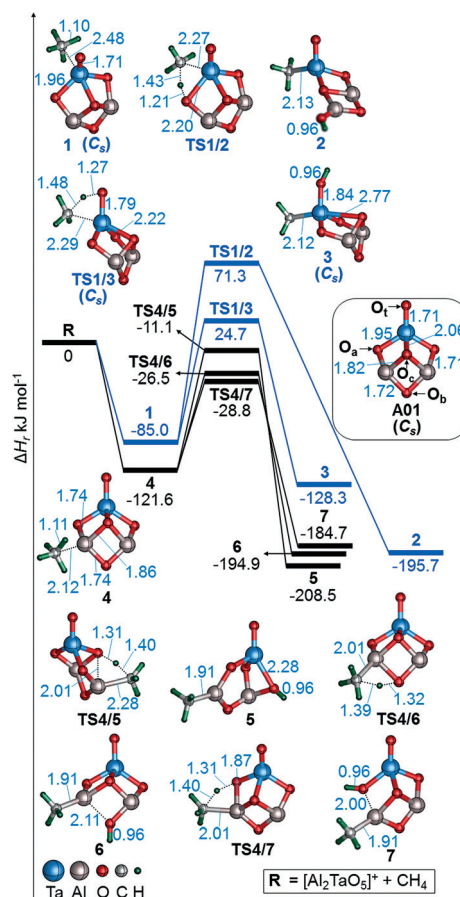


Abbildung 2. Vereinfachte PESs und ausgewählte Strukturinformationen der ersten Schritte der Bindungsaktivierung des $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+/\text{CH}_4$ -Systems, berechnet auf dem CCSD(T)/cc-pvtz//PBE0/def2-TZVP-Niveau. Die um die Nullpunktsschwingung korrigierten relativen Energien sind in kJ mol^{-1} und die Bindungslängen in Å angegeben; zur besseren Übersicht wurde auf die Wiedergabe von Ladungen verzichtet.

Die Intermediate **5**, **6** und **7** können, wie in Abbildung 3 gezeigt ist, über mehrere Schritte zu verschiedenen stabileren Spezies isomerisieren; Intermediat **11** stellt dabei das globale Minimum der PES dar. Bei den experimentell erzeugten $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Ionen kann es sich prinzipiell um jedes der Isomere **5**–**11** handeln; in der Folge beschränkt sich die Diskussion auf Intermediat **11**. Für den Verlust eines Methylradikals von **11** ist eine Energie von ca. 54 kJ mol^{-1} über dem Eintrittskanal **R** erforderlich; in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden kann $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{H}]^+$ daher nicht unter thermischen Bedingungen bei Raumtemperatur, sondern nur durch Energiezufuhr von außen erzeugt werden. In dem CA-Experiment ist zwar die Rückbildung der Reaktanten **R** energetisch bevorzugt, jedoch ist die Sequenz **11**→**R** entropisch viel ungünstiger als der direkte Verlust des Methylradikals. Vermutlich ist dies der Grund dafür, dass bei der Stoßaktivierung von massenselektierten $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{C}_2\text{H}_4]^+$ -Ionen ausschließlich das Produkt-Ion $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{H}]^+$ gebildet wird.

Bei den früher beschriebenen $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_4$ -^[14] und $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ -Paaren^[19] ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) ist thermisch nur die Insertion von $[\text{LM}=\text{O}]^+$ ($\text{LM} = \text{OTa}$ oder XHf) in die $\text{H}_3\text{C-H}$ -

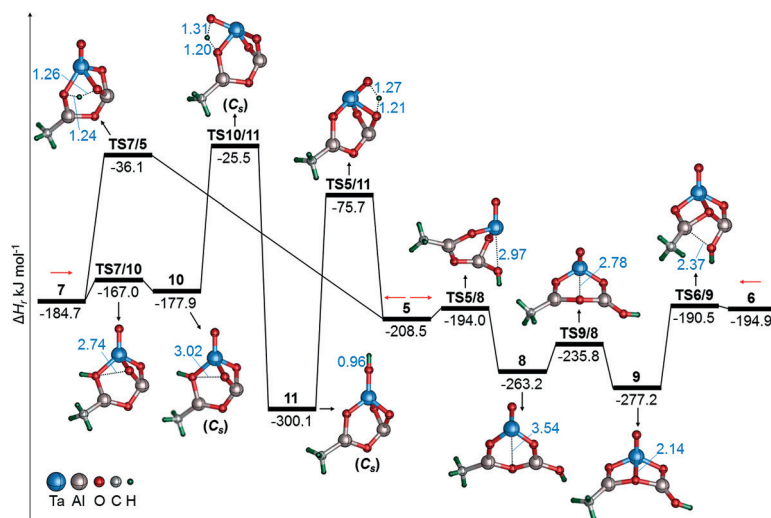


Abbildung 3. Vereinfachte PESs und ausgewählte Strukturinformationen für die Umsetzungen von **5**, **6** und **7**, berechnet auf CCSD(T)/cc-pvtz//PBE0/def2-TZVP-Niveau. Die um die Nullpunktschwingung korrigierten relativen Energien sind in kJ mol^{-1} und die Bindungslängen in Å angegeben; zur besseren Übersicht wurde auf die Wiedergabe von Ladungen verzichtet.

Bindung möglich; $[\text{LM}(\text{CH}_3)(\text{OH})]^+$ stellt jeweils das globale Minimum dar. Diese Ionen bleiben entweder im Potentialtopf gefangen, oder sie dissoziieren zurück zu den Ausgangsverbindungen, falls eine Thermalisierung durch Emission von IR-Photonen oder durch Stöße ausbleibt. Da die Eliminierung von CH_4 nur einen Schritt benötigt, ist die Lebenszeit der Intermediate entscheidend; wie in einem Markierungsexperiment gezeigt wurde, ist der Methanverlust mit einem inversen KIE behaftet. Beim $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+/\text{CH}_4$ -System ist jedoch die mehrstufige Umwandlung zu den unterschiedlichen Intermediaten energetisch viel günstiger als die Rückdissoziation zu **R**. Vermutlich wird im Zuge dieser Umwandlungen interne Energie durch Emission von IR-Strahlung freigesetzt, was zur Stabilisation von $[\text{Al}_2\text{TaO}_5\text{C}_2\text{H}_4]^+$ führt. Dies könnte der Grund für die überraschend hohe Effizienz der Chemisorption von CH_4 durch $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ sein. Ferner stimmt der beobachtete $\text{KIE} > 1$ mit dem Befund überein, dass die $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindungsaktivierung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Zukünftigen Studien bleibt es vorbehalten zu zeigen, ob die gebildeten Intermediate, die eine Al-C-Bindung enthalten, als reaktive Spezies für die Aktivierung weiterer kleiner Moleküle einsetzbar sind.

Um weiteren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, wurde eine Natural-Bonding-Orbital(NBO)-Analyse durchgeführt. Während der Schritt **1**→**3** als Addition von Methan an die $\pi(\text{Ta-O}_i)$ -Bindung beschrieben werden kann, entsprechen die Stufen **1**→**2** und **4**→**5/6/7** ihren Eigenschaften nach einer herkömmlichen σ -Bindungsmetathese. In Abbildung 4 sind jene Orbitale gezeigt, die an den Umwandlungen **1**→**2/3** und **4**→**5/6/7** beteiligt sind. Bei allen fünf Schritten handelt es sich um PCET-Prozesse. So wird beispielsweise bei **1**→**3** ein Elektronenpaar der $\sigma(\text{H}_3\text{C-H})$ -Bindung in das leere $n(\text{Ta})$ -Orbital verschoben, um so die neue $\sigma(\text{C-Ta})$ -Bindung in **TS1/3** zu bilden; das Proton wird durch

das doppelt besetzte $2p(\text{O}_i)$ -Orbital gebunden. Die sich anschließende Reorganisation der Elektronenstruktur schließt diesen Additionsschritt ab. Die Entwicklung der Elektronenstruktur verläuft für **1**→**2** und **4**→**5/6/7** ähnlich: Ein Proton von Methan wird von O_x ($x = a, b, c$) abstrahiert, indem sich ein freies Elektronenpaar zur Bildung der O-H-Bindung in ein $\sigma(\text{O}_x\text{-H})$ -Orbital umwandelt. So entsteht gleichzeitig eine CH_3^- -Einheit in den jeweiligen TSs, deren Elektronenpaare der $2p(\text{CH}_3^-)$ -Orbitale in das leere $n(\text{Ta/Al})$ -Orbital verschoben werden; dadurch wird die Entstehung einer M-C-Bindung ($\text{M} = \text{Ta, Al}$) ermöglicht. Elektronische und strukturelle Isomerisierungen schließen sich an, um die σ -Bindungsmetathese abzuschließen. Die mit den Schritten **1**→**2/3** verknüpften, höheren Barrieren gegenüber jenen für **4**→**5/6/7** basieren vermutlich auf der schwächeren Lewis-Acidität von Tantal; dies stimmt mit den um 25,5 eV unterschiedlichen Energien der leeren $n(\text{Ta})$ - und $n(\text{Al})$ -Orbitale überein. Darüber hinaus trägt auch die recht

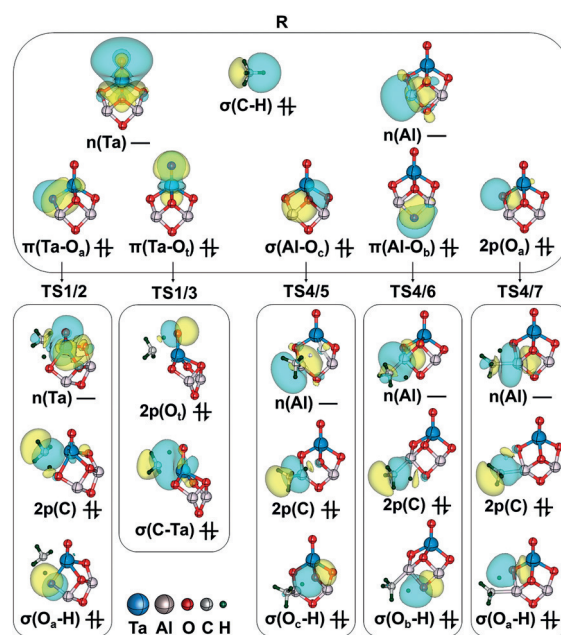


Abbildung 4. Schematisches Orbitaldiagramm, dargestellt durch NBOs der getrennten Reaktanten **R** und der TSs der Schritte **1**→**2/3** und **4**→**5/6/7**. Die blauen und gelben Oberflächen stellen die positiven bzw. negativen Phasen der Wellenfunktion dar.

schwache Lewis-Basizität von O_i zur relativ hohen Barriere für **1**→**2** bei: Während die Ladung an O_i -0.65 beträgt, sind die negativen Ladungen an O_a , O_b und O_c mit -1.13 , -1.35 bzw. -1.20 viel größer.

Im früher beschriebenen System $[\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$ ^[10] konkurriert der PCET-Weg mit dem klassischen HAT-Prozess.^[1,22] Ein HAT ist jedoch für das Reaktionspaar $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+/\text{CH}_4$ nicht möglich, da hier ein geeigneter Was-

serstoffatomakzeptor, der über ein ungepaartes Elektron verfügt, fehlt. Dass die Reaktion von $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ mit CH_4 bedeutend effizienter ist als die von $[\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$ (0.4 %), hängt möglicherweise mit der relativ unterschiedlichen Steifheit der beiden Cluster zusammen. So bleibt beispielsweise die käfigartige Struktur von $[\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ beim $[\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+/\text{CH}_4$ -System erhalten, während die $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ -Einheit des $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+/\text{CH}_4$ -Systems dazu neigt, sich im Zuge der Reaktionen aufzufalten, und dies, obwohl die stabilste Struktur von $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ bereits einem Halbkäfig entspricht. Dies spiegelt sich in den relativ niedrigen Energien der Isomere **8**, **9** und **10** wider. Ob diese Flexibilität des Clusters einer effizienten Thermalisierung durch IR-Strahlung dienlich ist, sollte in zukünftigen Studien geklärt werden.

Wir haben hier ein neues Beispiel einer effizienten, thermischen Aktivierung von Methan durch das geschlossenschalige Oxid $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ vorgestellt und unterschiedliche mechanistische Aspekte diskutiert.^[23] Die Bildung des Chemisorptionsproduktes $[\text{Al}_2\text{TaO}_4(\text{OH})(\text{CH}_3)]^+$ sowie $\text{KIE} > 1$ unterscheiden sich deutlich von den experimentellen Befunden für die $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_4$ - und $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ -Systeme ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Diese Unterschiede können auf das Vorhandensein von energetisch günstigen Isomerisierungsmöglichkeiten zurückgeführt werden, die nur dem Reaktionspaar $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+/\text{CH}_4$, nicht aber den $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_4$ - und $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ -Systemen zur Verfügung stehen. Außerdem verläuft die reaktionseinleitende $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindungsaktivierung durch $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ über einen PCET; das Nichtvorhandensein einer hohen Spindichte an einem geeigneten Wasserstoffatomakzeptor schließt eine klassische HAT-Reaktion aus. Die höhere Reaktivität von $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ gegenüber Methan im Vergleich zu jener von $[\text{Al}_2\text{Mg}_2\text{O}_5]^+$ basiert auf der geringeren Steifheit des Al/Ta-Clusteroxids. Ferner ändern sich die Reaktionswege und -mechanismen durch das Hinzufügen von TaO_2 zu $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$: $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$ wie auch $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ sind sehr reaktiv gegenüber Methan (die Effizienz von $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+/\text{CH}_4$ beträgt 7 %), jedoch tritt ein Wechsel im Reaktionsmechanismus dadurch ein, dass das Oxyradial in $[\text{Al}_2\text{O}_3]^+$ durch (Dublett-) TaO_2 abgefangen wird und damit ein geschlossenschaliger Cluster entsteht. Andererseits kann $[\text{Al}_2\text{TaO}_5]^+$ als $[\text{TaO}_3]^+$ -Oxid betrachtet werden, dem neutrales Al_2O_2 hinzugefügt wurde. Beide geschlossenschaligen Ionen können Methan mit hoher Effizienz aktivieren (die Effizienz von $[\text{TaO}_3]^+/\text{CH}_4$ beträgt 8.6 %), jedoch unterscheiden sich die jeweiligen Produktverhältnisse deutlich. Beim $[\text{TaO}_3]^+/\text{CH}_4$ -System entstehen beispielsweise $^3\text{CH}_2$ und $[\text{TaO}(\text{OH})_2]^+$ als Hauptprodukte nach dem Mechanismus einer Zwei-Zustands-Reaktivität (two-state reactivity, TSR).^[15,24]

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft („UniCat“) unterstützt. Wir danken Dr. Thomas Weiske für technische Hilfe bei den experimentellen Untersuchungen.

Stichwörter: Gasphasenreaktionen · Metalloxydcluster · Methanaktivierung · Quantenchemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14867–14871
Angew. Chem. **2016**, 128, 15090–15094

- [1] a) H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, 629, 91–101; b) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, 54, 1413–1431; c) X. L. Ding, X. N. Wu, Y. X. Zhao, S. G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 382–390; d) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5544–5555; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5638–5650; e) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10096–10115; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10276–10297.
- [2] a) C. Karakaya, R. J. Kee, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, 55, 60–97; b) M. J. da Silva, *Fuel Process. Technol.* **2016**, 145, 42–61; c) J. F. Weaver, C. Hakanoglu, A. Antony, A. Asthagiri, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7536–7547; d) P. Tang, Q. J. Zhu, Z. X. Wu, D. Ma, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 2580–2591; e) G. Valderrama, C. U. de Navarro, M. R. Goldwasser, *J. Power Sources* **2013**, 234, 31–37.
- [3] a) T. Ennaert, J. Van Aelst, J. Dijkmans, R. De Clercq, W. Schutyser, M. Dusselier, D. Verboekend, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 584–611; b) J. Sun, G. H. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *ACS Catal.* **2014**, 4, 3346–3356; c) J. Sun, Y. Wang, *ACS Catal.* **2014**, 4, 1078–1090; d) S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, J. B. Joshi, *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, 92, 2557–2567; e) R. Gounder, E. Iglesia, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 229–238.
- [4] J. L. Li, S. D. Zhou, J. Zhang, M. Schlangen, T. Weiske, D. Usharani, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7973–7981.
- [5] 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.
- [6] Z. C. Wang, T. Weiske, R. Kretschmer, M. Schlangen, M. Kaupp, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16930–16937.
- [7] 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.
- [8] Z. C. Wang, X. N. Wu, Y. X. Zhao, J. B. Ma, X. L. Ding, S. G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 489, 25–29.
- [9] 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.
- [10] J. L. Li, S. D. Zhou, J. Zhang, M. Schlangen, D. Usharani, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 11368–11377.
- [11] S. Feyel, J. Döbler, R. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1946–1950; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1972–1976.
- [12] Jüngste Übersichtsartikel zu PCET: a) S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 8860–8871; b) A. Migliore, N. F. Polizzi, M. J. Therien, D. N. Beratan, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 3381–3465; c) D. R. Weinberg, C. J. Gagliardi, J. F. Hull, C. F. Murphy, C. A. Kent, B. C. Westlake, A. Paul, D. H. Ess, D. G. McCafferty, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4016–4093; d) J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6961–7001; e) P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 7040–7061; f) S. Hammes-Schiffer, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6937–6938.
- [13] a) P. Pyykkö, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 45–64; b) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4442–4454; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4580–4593; c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2769–2770.
- [14] S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 7225–7228.
- [15] S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7257–7260; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 7374–7377.
- [16] S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11678–11681; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 11851–11855.
- [17] H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10090–10100; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 10228–10239.

- [18] a) Y. Q. Cong, M. M. Chen, T. Xu, Y. Zhang, Q. Wang, *Appl. Catal. B* **2014**, *147*, 733–740; b) M. Bachrach, N. Morlanes-Sanchez, C. P. Canlas, J. T. Miller, T. J. Marks, J. M. Notestein, *Catal. Lett.* **2014**, *144*, 1832–1838; c) O. N. Krasnobaeva, I. P. Belomestnykh, T. A. Nosova, T. A. Elizarova, G. V. Isagulyants, S. P. Kolesnikov, V. P. Danilov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2011**, *56*, 1012–1016; d) Y. S. Chen, J. L. G. Fierro, T. Tanaka, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5243–5250.
- [19] S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7685–7688; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7816–7819.
- [20] M. T. Bowers, J. B. Laudenslager, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4711–4712.
- [21] K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* **1983**, *2*, 77–148.
- [22] Jüngste Übersichtsartikel zu HAT, siehe Lit. [1a], und auch:
a) M. Salamone, M. Bietti, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2895–2903;
b) C. T. Saouma, J. M. Mayer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 21–31;
c) W. Z. Lai, C. S. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556–5578; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652–5676;
d) J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 36–46.
- [23] Aktueller Übersichtsartikel: H. Schwarz, P. González-Navarrete, J. Li, M. Schlangen, X. Sun, T. Weiske, S. Zhou, *Organometallics* **2016**, DOI: 10.1021/acs.organomet.6b00372.
- [24] Übersichtsartikel zur TSR: 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.

Eingegangen am 14. September 2016,
veränderte Fassung am 4. Oktober 2016
Online veröffentlicht am 24. Oktober 2016