

VIP Oxidationsstufen Very Important Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202207688

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202207688

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202207688

Die höchste Oxidationsstufe von Rhodium: Rhodium(VII) in $[\text{RhO}_3]^+$

Mayara da Silva Santos,* Tony Stüker, Max Flach, Olesya S. Ablyasova, Martin Timm, Bernd von Issendorff, Konstantin Hirsch, Vicente Zamudio-Bayer, Sebastian Riedel,* und J. Tobias Lau*

Abstract: Obwohl selten, sind die höchsten Oxidationsstufen im Periodensystem nicht nur von grundlegendem Interesse, sondern auch als starke Oxidationsmittel relevant. Die höchsten Oxidationsstufen finden sich für die elektronenreichen späten Übergangsmetalle der Gruppen 7–9 des Periodensystems. Rhodium ist das erste Element aus der Reihe der 4d Übergangsmetalle, für das die höchste bekannte Oxidationsstufe nicht mehr mit seiner Gruppennummer von 9 übereinstimmt, sondern nur den deutlich niedrigeren Wert von +6 annimmt, und auch dies nur in Ausnahmefällen. Höhere Oxidationsstufen des Rhodiums blieben bisher verborgen. Mittels Kombination von massenspektrometrischen, röntgenabsorptionsspektroskopischen und quantenchemischen Untersuchungen von Gasphasenionen der Art $[\text{RhO}_n]^+$, ($n=1-4$), identifizieren wir $[\text{RhO}_3]^+$ als $^1A_1'$ Trioxidorhodium(VII)-Kation, welches das erste Beispiel von Rhodium in seiner höchsten Oxidationsstufe +7, und gleichzeitig in der dritthöchsten experimentell bestätigten Oxidationsstufe des Periodensystems, darstellt.

Das formale Konzept der Oxidationsstufen ist in der Chemie für die Charakterisierung der Eigenschaften der Elemente in Verbindungen von grundlegender Bedeutung.^[1,2] Dabei ist die Suche nach Übergangsmetallelementen in ihren höchsten Oxidationsstufen nicht nur von akademischem Interesse, vielmehr sind Komplexe von Metallzentren in ungewöhnlich hohen Oxidationsstufen auch als starke Oxidationsmittel,^[7-9] Fluoridierungsmittel,^[10-13] in katalytischen Prozessen,^[14-19] oder als reaktive Zwischenstufen wichtiger Reaktionen von Bedeutung.^[20,21]

Innerhalb der 4d Übergangselemente stellt Ruthenium, in Form des Tetraoxidoruthenium(VIII),^[22] das letzte Element dar, für welches die höchste experimentell bestätigte Oxidationsstufe der Gruppennummer entspricht. Die höchste bekannte Oxidationsstufe des folgenden Elements in dieser Reihe, Rhodium, beträgt +6, wie für Rhodium-(VI)hexafluorid und wenige andere Verbindungen gezeigt wurde.^[23] Im Gegensatz dazu stimmt die höchste Oxidationsstufe des 5d Kongeners, Iridium, wieder mit der Gruppennummer überein, und das Tetraoxidoiridium(IX)-Kation, $[\text{IrO}_4]^+$, stellt das einzig bekannte Beispiel eines Elements in der Oxidationsstufe +9 dar.^[24] Zwar wurde für die Gruppe 10 mit Platin(X) in $[\text{PtO}_4]^{2+}$ sogar eine höhere Oxidationsstufe vermutet,^[6] jedoch konnte diese Spezies nicht experimentell nachgewiesen werden, was auch der Vorhersage entspricht, dass das Dikation zu $[\text{PtO}_2]^+$ zerfallen würde.^[5] Unter den Tetraoxidokationen von Elementen der Gruppe 9 nimmt die Stabilität für die leichteren Kongenere Kobalt und Rhodium ab, da die abnehmende Anzahl radialer Knoten in den 4d und 3d Wellenfunktionen zu einer geringeren Überlappung mit Ligandenorbitalen führt.^[1-4] Dies wird wegen der zunehmenden Kontraktion der d-Orbitale des Metallzentrums wesentlich der Pauliabstoßung zwischen den Ligandenorbitalen zugeschrieben.^[1,4] Neunwertiges Rhodium wurde zwar in $[\text{RhO}_4]^+$ oder RhNO_3 vorhergesagt, gleichzeitig wurde jedoch darauf hingewiesen, dass stark kovalente Bindungen in diesen Spezies durch eine Rekonfiguration zu Isomeren mit Rhodium in niedrigeren Oxidationsstufen^[25] oder durch Sauerstoffelimination sogar zum Zerfall in $[\text{RhO}_2]^+$ führen könnten.^[26] Experimentelle und theoretische Untersuchungen an Neutralen zeigen folglich die Bildung von Dioxid-Superoxido $[(\eta^1-\text{O}_2)\text{RhO}_2]$ oder Dioxid-Peroxido $[(\eta^2-\text{O}_2)\text{RhO}_2]$ Komplexen des Rhodiums in den Oxidationsstufen +5 oder +6 anstelle des Tetraoxids, RhO_4 .^[27,28] Die Bildung von $[\text{RhO}_3]^+$ als ein Kandidat für Rhodium-

- [*] M. da Silva Santos, M. Flach, O. S. Ablyasova, Prof. Dr. B. von Issendorff, Prof. Dr. J. T. Lau
Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Hermann-Herder-Straße 3, 79104 Freiburg (Deutschland)
- M. da Silva Santos, M. Flach, O. S. Ablyasova, M. Timm, Dr. K. Hirsch, Dr. V. Zamudio-Bayer, Prof. Dr. J. T. Lau
Abteilung für Hochempfindliche Röntgenspektroskopie, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)
E-mail: mayara.da_silva_santos@helmholtz-berlin.de
tobias.lau@helmholtz-berlin.de
- Dr. T. Stüker, Prof. Dr. S. Riedel
Institut für Chemie und Biochemie–Anorganische Chemie, Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34/36, 14195 Berlin (Deutschland)
E-mail: s.riedel@fu-berlin.de
- © 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

(VII) wurde bisher jedoch weder experimentell noch theoretisch betrachtet.

Hier stellen wir eine massenspektrometrische und röntgenspektroskopische Gasphasenstudie sowie quantenchemische Rechnungen der kationischen Reihe $[\text{RhO}_n]^+$ ($n=0-4$) vor. Wir bestimmen die formalen Oxidationsstufen des Rhodiums in $[\text{RhO}_n]^+$ ($n=0-4$) mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie an der M_3 -Kante des Rhodiums bzw. der K-Kante des Sauerstoffs. Die lokale Anregung des Rhodiumzentrums bzw. der Sauerstoffliganden ermöglicht dabei die Bestimmung der lokalen, nichtbindenden 4d Konfiguration des Rhodiumzentrums sowie eine Charakterisierung der Sauerstoffliganden. Für $[\text{RhO}_3]^+$ vergleichen wir unsere experimentellen Daten mit den berechneten Sauerstoff K-Kantenspektren der niedrigsten Isomere. Dadurch können wir $[\text{RhO}_3]^+$ eindeutig als das Trioxidorhodium(VII)-Kation identifizieren, welches die erste Verbindung des Rhodiums in der Oxidationsstufe +7 darstellt.

Die Experimente wurden mit dem Ionenfallenexperiment am Strahlrohr UES2-PGM der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II durchgeführt. Rechnungen wurden mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) sowie Multireferenzmethoden ausgeführt. Der experimentelle Aufbau ist bereits beschrieben,^[29] weitere Einzelheiten zu den experimentellen und theoretischen Methoden finden sich in den Hintergrundinformationen.

Das experimentelle Röntgenabsorptionsspektrum von $[\text{RhO}_3]^+$ an der K-Kante des Sauerstoffs, Abbildung 1, zeigt zwei intensive Linien bei 528.2 eV und 530.8 eV. Diese charakteristischen Übergänge stimmen gut mit dem ebenfalls in Abbildung 1 gezeigten und mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT, s. Hintergrundinformationen für Einzelheiten) berechneten Spektrum von $[\text{RhO}_3]^+$ im elektronischen $^1A_1'$ Grundzustand mit D_{3h} Punktsymmetrie überein. Das vollständige gerechnete Spektrum ist in Abbildung S6 dargestellt und weicht bei höheren Anregungsenergien vom gemessenen Spektrum ab, die Ursache dafür liegt in den Näherungen der TD-DFT-Rech-

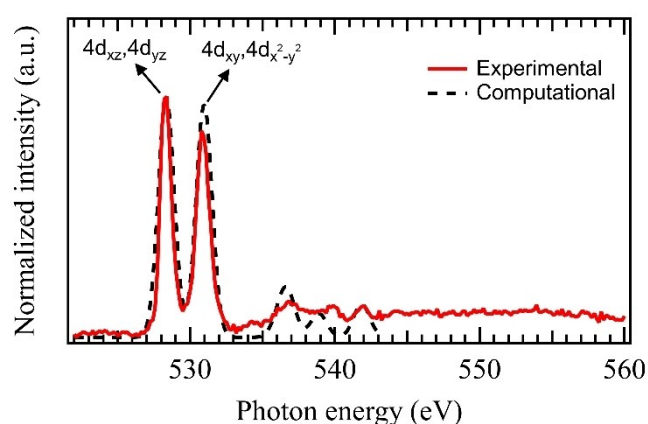


Abbildung 1. Experimentelles Ionenausbeutespektrum (durchgezogene rote Linie) und mit TD-DFT berechnetes Röntgenabsorptionsspektrum des $^1A_1'$ Grundzustands (gestrichelte schwarze Linie) von $[\text{RhO}_3]^+$ an der K-Kante von Sauerstoff. Beide Spektren zeigen unterhalb von 542 eV eine sehr gute Übereinstimmung.

nung.^[30] Für einen Vergleich der absoluten Energien wurde das berechnete Spektrum um +19.7 eV verschoben. Unsere Strukturoptimierung des $[\text{RhO}_3]^+$ konvergiert zu einer trigonal-planaren Struktur mit D_{3h} -Symmetrie und Bindungslängen von 167–169 pm, vgl. Tabelle S6. Diese Werte stimmen mit der aus der Summe der kovalenten Radien erwarteten Bindungslänge von 167 pm für eine Rhodium-Sauerstoff-Doppelbindung überein.^[31]

Der elektronische $^1A_1'$ Grundzustand von $[\text{RhO}_3]^+$ ist in Abbildung 2 dargestellt. Die nichtbindenden Molekülorbitale a_2'' und a_1' stellen sauerstoffzentrierte $2p_z$ bzw. rhodiumzentrierte atomare $4d_{z^2}$ Orbitale dar und sind paarweise mit Valenzelektronen besetzt. Die Doppelbesetzung des a_1' Orbitals sowie die geringe Elektronendichte der weiteren d-abgeleiteten Molekülorbitale weisen auf eine lokale $4d^2$ Elektronenkonfiguration des Rhodiums hin, was auf eine Oxidationsstufe von +7 schließen lässt. Beide Komponenten des zweifach entarteten e'' Orbitals zeigen aus der Bindungsebene heraus und weisen eine antibindende Wechselwirkung der atomaren Orbitale mit π^* -Charakter längs der Bindung auf. Die überwiegenden, atomaren Beiträge von d_{yz} und d_{xz} Orbitalen des Rhodiums werden als e''_θ und e''_ϵ dargestellt. Die Komponenten des e' Orbitals zeigen hingegen eine Wechselwirkung in der Bindungsebene und sind ebenfalls von antibindendem π^* -Charakter.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, rühren die beiden starken Linien im Sauerstoff K-Kantenspektrum von elektronischen Anregungen unter Beteiligung der Sauerstoff 1s sowie der

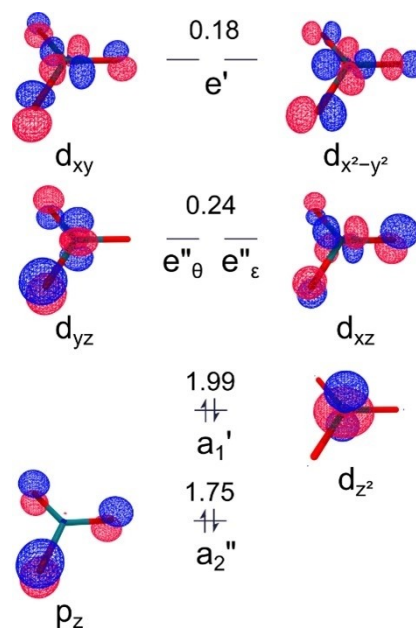


Abbildung 2. Isoflächen der natürlichen Grenzorbitale bei 0.1 e Bohr^{-3} (zustandsspezifische CASSCF(15,20)/aug-cc-pVTZ-DK) des elektronischen Grundzustands $^1A_1'$ von $[\text{RhO}_3]^+$ in D_{3h} Punktsymmetrie, unter Beteiligung der rhodiumzentrierten d Valenzorbitale, a_1' , e' und e'' , sowie dem an den Sauerstoffliganden zentrierten a_1'' Orbital. Pfeile zeigen die Verteilung der Valenzelektronen in der führenden Konfiguration, und Dezimalbrüche die natürliche Besetzung an. Das vollständig (1.99 Elektronen) besetzte, nichtbindende a_1' ($4d^2$) Orbital weist auf Rhodium in der formalen Oxidationsstufe +7 hin.

molekularen e'' und e' Orbitale her. Wesentliche Beiträge der atomaren Orbitale des Rhodiums stellen $4d_{xz}$ und $4d_{yz}$ für die Linie bei 528.2 eV, sowie $4d_{xy}$ und $4d_{x^2-y^2}$ für den Übergang bei 530.8 eV dar. Dies stimmt mit der sehr ähnlichen Sauerstoff K-Kantenanregung von $^1A_1'$ [MnO_3] $^+$ in der Gasphase überein, da für das Trioxidomangan(VII)-Kation ebenfalls zwei starke Linien bei 528.2 und 530.8 eV beobachtet werden.^[32]

Wir haben zusätzlich die vier niedrigsten angeregten Zustände des $[RhO_3]^+$, betrachtet, s. Hintergrundinformationen. Die beiden niedrigsten Zustände, zwei Triplets mit teilweiser Oxidation der Sauerstoffliganden, sind mit etwa 50 kJ mol $^{-1}$ energetisch klar vom elektronischen Grundzustand getrennt, vgl. Tabelle S2. Für diese Triplettzustände des $[RhO_3]^+$ wurden ebenfalls Röntgenabsorptionsspektren an der Sauerstoff K-Kante berechnet, die Bandabstände sowie die Intensitätsverhältnisse entsprechen, wie zu erwarten, jedoch nicht den experimentellen Werten, vgl. Abbildung S6.

Die Sauerstoff K-Kantenspektren aller $[RhO_n]^+$ ($n=0-4$) Kationen sind in Abbildung 3 zur Übersicht zusammengestellt. Hier kann das Spektrum des $[RhO]^+$ als Referenz für die Signatur eines Oxidoliganden im vorhergesagten $^3\Sigma^-$ Grundzustand^[33,34] des $[RhO]^+$ mit einer Dissoziationsenergie von 3 eV betrachtet werden.^[35] Die elektronische Konfi-

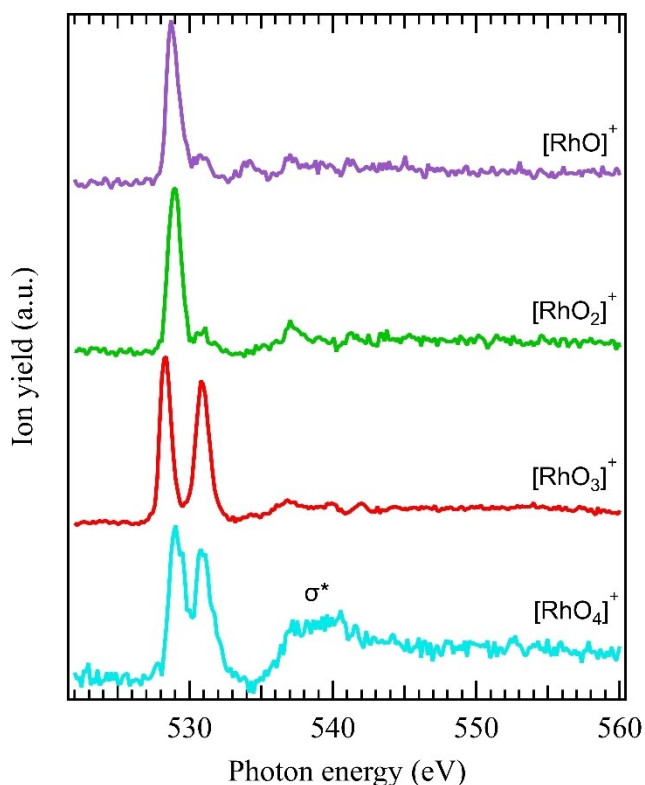


Abbildung 3. Ionenausbeutespektren an der Sauerstoff-K-Kante der $[RhO_n]^+$ ($n=0-4$) Reihe. Das Fehlen jeglicher Sauerstoff-Sauerstoff σ^* -Resonanz für $n=1-3$ zeigt reine Oxidorhodiumkationen an, wohingegen der Nachweis einer Sauerstoff-Sauerstoff σ^* -Resonanz für $[RhO_4]^+$ das Vorhandensein mindestens einer Sauerstoff-Sauerstoffbindung bedeutet.

guration des $[RhO]^+$ legt nahe, dass die Linie bei 528.72 eV einem Übergang in den angeregten Zustand $O1s^{-1}6\pi^3$ entspricht. Da das sehr ähnliche Spektrum von $[RhO_2]^+$, in Übereinstimmung mit der neutralen Spezies $[RhO_2]$,^[27] ebenfalls auf zwei Oxidoliganden hinweist, identifizieren wir in der Reihe $[RhO_n]^+$ ($n=1-3$) ausschließlich Oxidoliganden und können Rhodium in diesen Spezies daher die formalen Oxidationsstufen +3, +5, und +7 zuweisen. Im Gegensatz dazu finden wir für $[RhO_4]^+$ einen σ^* -artigen Übergang bei etwa 540 eV, ähnlich dem $1\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u^*$ Übergang in molekularem Sauerstoff.^[36,37] Diese σ^* -Resonanz zeigt das Vorhandensein einer Sauerstoff-Sauerstoffbindung an und ist ein charakteristisches Merkmal des als Peroxid oder Superoxid an Metalloberflächen chemi- oder physisorbierten Disauerstoffs,^[38,39] der Festkörpersuperoxide,^[40,41] oder des Peroxids in H_2O_2 bzw. in organischen Verbindungen.^[42,43] Dies deutet auf die Anwesenheit mindestens einer Disauerstoffspezies in $[RhO_4]^+$ hin und bestätigt somit das Fehlen des Tetraoxidorhodiumkations.^[25,27,28] Die Oxidationsstufe von Rhodium in $[RhO_4]^+$ kann alleine über die Sauerstoff K-Kantenanregung zwar nicht eindeutig bestimmt werden, wir ordnen hier aber vorläufig eine formale Oxidationsstufe von +4 oder +5 zu, siehe Hintergrundinformationen für weitere Erläuterungen.

Um die ungewöhnliche Oxidationsstufe +7 des Rhodiums zu untermauern, haben wir die Oxidationsstufen der Rhodiumzentren in $[RhO_n]^+$ über eine Messung der chemischen Verschiebung der M_3 -Anregung des Rhodiums bestimmt. Für die $L_{2,3}$ -Kantenanregung der 3d Übergangsmetalle, die mit zunehmender Oxidationsstufe eine lineare Blauverschiebung erfahren, ist dies ein Standardverfahren.^[30,44] Auch für 4d Übergangsmetalle wurde eine ähnliche chemische Verschiebung beobachtet, so verschiebt sich etwa die M_3 Anregung des Molybdäns um 0.49 eV pro Oxidationsstufe.^[45]

Die für $[RhO_n]^+$, ($n=0-4$), an der M_3 -Kante des Rhodiums gemessenen Röntgenabsorptionsspektren sind in Abbildung S3 gezeigt. Der Median der M_3 Anregungsenergie wurde aus der integralen Intensität der Spektren von $[RhO_n]^+$ ($n=0-4$) bestimmt, vgl. Tabelle 1, und zeigt bei einer Auftragung über die Oxidationsstufe des Rhodiums in $[RhO_n]^+$ ($n=0-3$) eine systematische Blauverschiebung, vgl. Abbildung 4. $[RhO_4]^+$ wurde hierbei nicht betrachtet, da die Oxidationsstufe nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Aus den Daten in Abbildung 4 ergibt sich eine lineare Anpassung mit $E_{M_3} = a + b \cdot OS_{Rh}$, wobei E_{M_3} der Median der Rhodium M_3 -Anregungsenergie, OS_{Rh} die formale Oxidationsstufe des Rhodiumzentrums sowie $a=493.85 \pm$

Tabelle 1: Median der M_3 -Anregungsenergie, formale Oxidationsstufe (OS) des Rhodiumzentrums sowie formale Besetzung der aus Rhodium 4d-Orbitalen abgeleiteten Valenzorbitale für das Rhodiumkation und $[RhO_n]^+$ ($n=1-3$) Oxidokationen.

	formaler OS von Rhodium	formale Rh(4d) Besetzung	Median [eV]
Rh^+	+1	$4d^8$	494.67 ± 0.15
$[RhO]^+$	+3	$4d^6$	496.48 ± 0.15
$[RhO_2]^+$	+5	$4d^4$	498.49 ± 0.15
$[RhO_3]^+$	+7	$4d^2$	499.90 ± 0.15

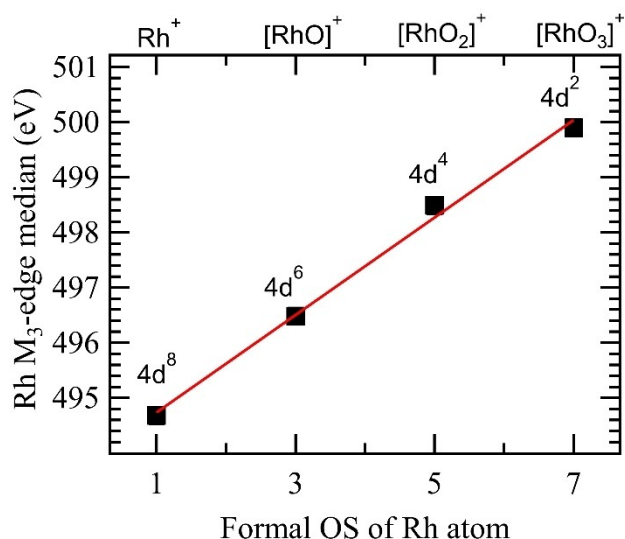


Abbildung 4. Aus der integralen Intensität der M₃-Anregung von Rhodium in [RhO_n]⁺ (n=0–3) bestimmter Median, aufgetragen als Funktion der formalen Oxidationsstufe des Rhodiumzentrums, sowie eine als rote Linie gezeigte Geradenanpassung. Die formale Besetzung der (nichtbindenden) atomaren Rhodium 4d-Orbitale ist ebenfalls eingetragen. Vgl. Zahlenwerte in Tabelle 1.

0.19 eV und $b = 0.88 \pm 0.04$ eV Koeffizienten sind. In Tabelle 1 und Abbildung 4 sind, sowohl für das Rhodiumkation als auch die Oxidorhodiumkationen, ebenfalls die formalen Besetzungszahlen der nichtbindenden, aus Rhodium 4d-Zuständen abgeleiteten, Valenzorbitale genannt, die in engem Zusammenhang mit der chemischen Verschiebung der M₃-Kante des Rhodiums sowie seiner Oxidationsstufe stehen.^[2,44] Wir beobachten eine chemische Verschiebung des Medians der M₃-Anregungsenergie von 0.88 ± 0.04 eV je formaler Oxidationsstufe, vergleichbar mit der chemischen Verschiebung von 0.82 eV an der L₃-Kante von Eisen.^[46] Unser Wert für die Blauverschiebung liegt dabei zwischen dem Wert von 0.40 eV^[45] für die Molybdän M₃-Kante, und den Werten von 1–2 eV für die L₃-Kanten der 3d Übergangsmetalle.^[46,47] Der beobachtete lineare Zusammenhang von M₃ Verschiebung und Oxidationsstufe des Rhodiums bestätigt die Oxidationsstufe +7 in [RhO₃]⁺, in vollständiger Übereinstimmung mit unseren theoretischen Ergebnissen sowie mit der Zuordnung einer Trioxidospezies mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Sauerstoff K-Kante.

Zusammenfassend haben wir die höchste bislang beobachtete Oxidationsstufe von Rhodium, Rhodium(VII) in [RhO₃]⁺, mit einer Kombination aus Massenspektrometrie, Röntgenabsorptionsspektroskopie und quantenchemischen Rechnungen bestimmt. Damit ist Rhodium, neben Technetium und Ruthenium, das dritte Element der 4d Übergangsmetalle, welches die seltene Oxidationsstufe +7 annimmt. Mit seiner ungewöhnlich hohen Oxidationsstufe sollte [RhO₃]⁺ ein starkes Oxidationsmittel sein, und wir würden erwarten, dass sich diese Eigenschaft in Reaktivitätsmessungen in der Gasphase widerspiegelt.^[48] Unserer Rechnungen ergeben eine Elektronenaffinität des [RhO₃]⁺ von 10.6 eV

bzw. 11.1 eV in CCSD(T) bzw. B3LYP Rechnungen. Diese Werte sind höher als 9.59 eV^[49,50] für NO₂⁺ aber deutlich niedriger als 12.07 eV^[51] für O₂⁺. Da sich O₂⁺ mit schwachkoordinierenden Anionen wie [PtF₆][−], [BF₄][−], oder [AsF₆][−] stabilisieren lässt, könnte es, zumindest nach der Elektronenaffinität, ebenfalls möglich sein, [RhO₃]⁺ zu stabilisieren, wie etwa für die Stabilisierung von [IrO₄]⁺ gezeigt wurde.^[26]

Danksagung

Wir danken dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Strahlzeit mit der Ionenfallenapparatur am Strahlrohr UE52-PGM des Speicherrings BESSY II. Dieses Projekt wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung mit der Zuwendung BMBF-05K16VF1 gefördert. BvI, JTL, MF, und OA danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Graduiertenkolleg GRK 2717 für Unterstützung. SR und TS danken dem ERC im Projekt HighPotOx (818862). Rechenzeit wurde vom HPC-Dienst der ZEDAT an der Freien Universität Berlin zur Verfügung gestellt. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Gasphasen • Oxidationsstufe • Oxide • Rhodium • Röntgenabsorptionsspektroskopie

- [1] S. Riedel, M. Kaupp, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 606–624.
- [2] C. K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, **1969**.
- [3] C. K. Jørgensen, *Naturwissenschaften* **1976**, 63, 292–292.
- [4] T. Schlöder, S. Riedel, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, Amsterdam, **2013**, S. 227–243.
- [5] S.-X. Hu, W.-L. Li, J.-B. Lu, J. L. Bao, H. S. Yu, D. G. Truhlar, J. K. Gibson, J. Marçalo, M. Zhou, S. Riedel, W. H. E. Schwarz, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3242–3245; *Angew. Chem.* **2018**, 130, 3297–3300.
- [6] H. S. Yu, D. G. Truhlar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9004–9006; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 9150–9152.
- [7] W. Levason, F. M. Monzittu, G. Reid, W. Zhang, E. G. Hope, *J. Fluorine Chem.* **2017**, 200, 190–197.
- [8] B. C. Bales, P. Brown, A. Dehestani, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2832–2833.
- [9] G. Green, W. P. Griffith, D. M. Hollinshead, S. V. Ley, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 681–686.
- [10] N. Bartlett, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 433–439; *Angew. Chem.* **1968**, 80, 453–460.

- [11] J. H. Holloway, E. G. Hope, P. J. Townson, R. L. Powell, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *76*, 105–107.
- [12] W. W. Dukat, J. H. Holloway, E. G. Hope, M. R. Rieland, P. J. Townson, R. L. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1429–1430.
- [13] J. Lin, S. Zhang, W. Guan, G. Yang, Y. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9545–9550.
- [14] J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 1421–1425.
- [15] F. Tamadon, S. Seidel, K. Seppelt, *Acta Chim. Slov.* **2013**, *60*, 491–494.
- [16] W. Levason, F. M. Monzittu, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *391*, 90–130.
- [17] W. Levason, F. M. Monzittu, G. Reid, W. Zhang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 11681–11684.
- [18] K. Seppelt, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1296–1306.
- [19] W. P. Griffith, S. V. Ley, G. P. Whitcombe, A. D. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1625–1627.
- [20] V. Piccialli, *Synthesis* **2007**, 2585–2607.
- [21] T. A. Betley, Q. Wu, T. Van Voorhis, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1849–1861.
- [22] C. Claus, *J. Prakt. Chem.* **1860**, *79*, 28–59.
- [23] C. L. Chernick, H. H. Claassen, B. Weinstock, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3165–3166.
- [24] G. Wang, M. Zhou, J. T. Goettel, G. J. Schrobilgen, J. Su, J. Li, T. Schlöder, S. Riedel, *Nature* **2014**, *514*, 475–477.
- [25] M. A. Domański, Ł. Wolański, P. Szarek, W. Grochala, *J. Mol. Model.* **2020**, *26*, 52.
- [26] D. Himmel, C. Knapp, M. Patzschke, S. Riedel, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 865–869.
- [27] A. Citra, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4845–4854.
- [28] Y. Gong, M. Zhou, L. Andrews, T. Schlöder, S. Riedel, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *129*, 667–676.
- [29] K. Hirsch, J. T. Lau, P. Klar, A. Langenberg, J. Probst, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller, B. von Issendorff, *J. Phys. B* **2009**, *42*, 154029.
- [30] F. Frati, M. O. J. Y. Hunault, F. M. F. De Groot, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 4056–4110.
- [31] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [32] M. G. Delcey, R. Lindblad, M. Timm, C. Bülow, V. Zamudio-Bayer, B. von Issendorff, J. T. Lau, M. Lundberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 3598–3610.
- [33] P. Song, W. Guan, C. Yao, Z. M. Su, Z. J. Wu, J. D. Feng, L. K. Yan, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 407–415.
- [34] I. R. Ariyaratna, N. M. S. Almeida, E. Miliordos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 16072–16079.
- [35] Y. Chen, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 618–625.
- [36] Y. Meng, P. J. Eng, J. S. Tse, D. M. Shaw, M. Y. Hu, J. Shu, S. A. Gramsch, C.-C. Kao, R. J. Hemley, H.-K. Mao, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 11640–11644.
- [37] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, **1992**, S. 79–113.
- [38] D. A. Outka, J. Stöhr, W. Jark, P. Stevens, J. Solomon, R. J. Madix, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 4119–4122.
- [39] W. Wurth, J. Stöhr, P. Feulner, X. Pan, K. R. Bauchspiess, Y. Baba, E. Hudel, G. Rucker, D. Menzel, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 2426–2429.
- [40] J.-S. Kang, D. H. Kim, J. H. Hwang, J. Baik, H. J. Shin, M. Kim, Y. H. Jeong, B. I. Min, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 193102.
- [41] M. W. Ruckman, J. Chen, S. L. Qiu, P. Kuiper, M. Strongin, B. I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2533–2536.
- [42] E. Rühl, A. P. Hitchcock, *Chem. Phys.* **1991**, *154*, 323–329.
- [43] K. L. Harding, S. Kalirai, R. Hayes, V. Ju, G. Cooper, A. P. Hitchcock, M. R. Thompson, *Chem. Phys.* **2015**, *461*, 117–124.
- [44] G. Van Der Laan, I. W. Kirkman, *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, *4*, 4189–4204.
- [45] J. Chen, *Catal. Today* **1998**, *43*, 147–158.
- [46] H. Tan, J. Verbeeck, A. Abakumov, G. Van Tendeloo, *Ultramicroscopy* **2012**, *116*, 24–33.
- [47] J. K. Kowalska, B. Nayyar, J. A. Rees, C. E. Schiewer, S. C. Lee, J. A. Kovacs, F. Meyer, T. Weyhermüller, E. Otero, S. Debeer, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8147–8158.
- [48] D. Schröder, H. Schwarz, S. Shaik, *Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, **2007**, S. 91–123.
- [49] K. S. Haber, J. W. Zwanziger, F. X. Campos, R. T. Wiedmann, E. R. Grant, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *144*, 58–64.
- [50] D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2451–2458.
- [51] R. G. Tonkyn, J. W. Winniczek, M. G. White, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *164*, 137–142.

Manuskript erhalten: 25. Mai 2022

Akzeptierte Fassung online: 12. Juli 2022

Endgültige Fassung online: 10. August 2022