

Protoniertes Benzol: IR-Spektrum und Struktur von $C_6H_7^+*$

Nicola Solcà und Otto Dopfer*

Die Protonierung aromatischer Moleküle ist ein zentraler Prozess in der Organischen Chemie. Beispielsweise treten protonierte aromatische Moleküle (AH^+) als Intermediate in elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen auf, dem wahrscheinlich typischsten Reaktionsmechanismus aromatischer Moleküle.^[1] Spektroskopische Studien in Lösung zeigen, dass fundamentale Eigenschaften dieser Ionen-Molekül-Reaktionen stark von der Umgebung abhängen.^[1,2] Um Solvatationseffekte von den intrinsischen molekularen Eigenschaften zu separieren, sind Studien in der Gasphase erforderlich.^[3] Fast alle bisher bekannten Daten zu Protonierungsprozessen in der Gasphase wurden mit massenspektrometrischen Methoden gewonnen,^[3] die jedoch nur indirekte und häufig nicht eindeutige Strukturinformationen liefern. Spektroskopische Daten für die direkte und eindeutige Strukturbestimmung sind bisher für isolierte AH^+ -Ionen nicht erhältlich, hauptsächlich wegen der Schwierigkeit, hohe Konzentrationen zu erzeugen. Spektren von AH^+ in der Gasphase sind nicht nur wünschenswert, um grundlegende Reaktionsmechanismen zu studieren, sondern auch, um diese Ionen in terrestrischen und extraterrestrischen Kohlenwasserstoffplasmen zu identifizieren, z.B. in Verbrennungsprozessen^[4] und interstellaren Medien.^[5]

Protoniertes Benzol, $C_6H_7^+$, ist der einfachste protonierte aromatische Kohlenwasserstoff und dient seit mehr als einem halben Jahrhundert als Standardmolekül für die Untersuchung des Mechanismus elektrophiler aromatischer Substitutionen. Die meisten quantenchemischen Studien betrachten drei Bindungsstellen des Protons an Benzol (Abbildung 1).^[6] Das Benzenium-Ion **1**, oft auch σ -Komplex oder Wheland-Intermediat genannt, wird als globales Minimum auf der

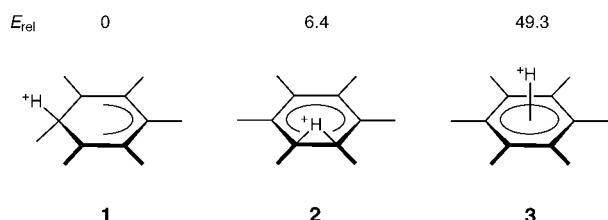


Abbildung 1. Berechnete Strukturen und relative Energien (E_{rel} in kcal mol^{-1}) stationärer Punkte auf der Potentialfläche von $C_6H_7^+*$:^[14] **1:** σ -Komplex (Benzenium-Ion, Wheland-Intermediat, globales Minimum, C_{2v} -Symmetrie); **2:** verbrückte Struktur (Benzenium-Ion, Übergangszustand erster Ordnung, C_s -Symmetrie); **3:** π -Komplex (Übergangszustand zweiter Ordnung, C_{6v} -Symmetrie).

[*] Priv.-Doz. Dr. O. Dopfer, Dipl.-Chem. N. Solcà
Institut für Physikalische Chemie
Universität Basel
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3855
E-mail: otto.dopfer@unibas.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert (Projekt 20-63459.00). O.D. wird im Rahmen eines Heisenberg-Stipendiums von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (DO 729/1-1).

$C_6H_7^+$ -Potentialfläche erhalten. Die verbrückte Struktur **2** wird als niedrigster Übergangszustand für Protonenwanderung zwischen äquivalenten σ -Komplexen vorhergesagt, mit einer Aktivierungsbarriere $E_a \approx 6-11 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der flächenprotonierte π -Komplex **3** wird als Übergangszustand zweiter Ordnung identifiziert und liegt ca. 50 kcal mol^{-1} oberhalb von **1**. Neben **1-3** existieren noch einige weitere, weniger stabile $C_6H_7^+$ -Isomere.^[7] Diese werden im Folgenden nicht mehr betrachtet, da sie keinen Sechsring aufweisen und daher in der hier angewandten experimentellen Prozedur nicht erzeugt werden.^[3a,7,8]

Hinweise auf $C_6H_7^+$ als σ -Komplex in der kondensierten Phase erbrachten NMR-,^[9] IR-^[9b,d,10] und UV-Spektroskopie^[10] sowie die Röntgenstrukturanalyse von Salzen oder supersauren Lösungen. NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen sind mit einem statischen σ -Komplex **1** vereinbar. Spektren bei höheren Temperaturen zeigen die Äquivalenz aller Protonen an, die durch schnellen intramolekularen Austausch bedingt ist.^[9a] Die daraus abgeleitete Aktivierungsbarriere für Protonenwanderung, $E_a = 10 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$,^[9a] ist vereinbar mit theoretischen Werten,^[6] wenn man **2** als tiefsten Übergangszustand für die intramolekulare 1,2-H-Wanderung zugrunde legt. Die Schlussfolgerungen aus den Gasphasenstudien zur Bestimmung der Struktur von $C_6H_7^+$ ohne Störung durch starke Solvatationseffekte sind kontrovers. Das UV-Spektrum des isolierten $C_6H_7^+*$ ^[11] weicht in der Tat signifikant von dem Spektrum in Lösung ab^[10] und enthält keine strukturbestimmenden Informationen. Eine eindeutige Strukturermittlung mittels Massenspektrometrie^[3,7] scheitert an indirekten und zweifelhaften Interpretationen.^[3a] Obwohl in den meisten Studien **1** als stabilste $C_6H_7^+$ -Struktur abgeleitet wird,^[3a-d] kommt eine kürzlich durchgeführte Analyse^[3e] zum Schluss, dass **3** wahrscheinlich um ca. $3-4 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch tiefer liegen sollte.

Die einzige bisherige spektroskopische Bestimmung einer AH^+ -Struktur in der Gasphase wurde kürzlich für protoniertes Phenol durchgeführt, und zwar mittels IR-Photodissociationsspektren seiner nicht kovalenten Komplexe mit Ar-Liganden.^[8] Die hohe Empfindlichkeit und Selektivität dieser Methode überwinden das Problem der niedrigen Ionenkonzentrationen.^[12] Die gleiche Methode wird hier angewandt, um das Schwingungsspektrum und die stabilste Struktur des protonierten Benzols abzuleiten, und zwar aus Spektren schwach gebundener Dimere mit inerten Liganden (L). Die schwache Wechselwirkung mit L bewirkt nur eine vernachlässigbar kleine Störung von $C_6H_7^+$, und die IR-Spektren der $C_6H_7^+ \cdot L$ -Dimere entsprechen in hohem Maße dem Spektrum des isolierten Ions.

In Abbildung 2 werden die IR-Spektren von $C_6H_7^+ \cdot Ar$ (a) und $C_6H_7^+ \cdot N_2$ (b) im Bereich der C-H-Streckschwingungen verglichen. Die Positionen, Breiten und Zuordnungen der beobachteten Übergänge sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Beide IR-Spektren sind nahezu identisch und bestätigen damit die Erwartung, dass Ar und N_2 keinen nennenswerten Einfluss auf das IR-Spektrum des isolierten $C_6H_7^+$ in diesem Spektralbereich ausüben.^[13] In Abbildung 2c-e sind die berechneten Spektren der drei in Abbildung 1 gezeigten $C_6H_7^+$ -Strukturen wiedergegeben:^[14] des σ -Komplexes (c), des π -Komplexes (d) und der verbrückten Struktur (e). Der

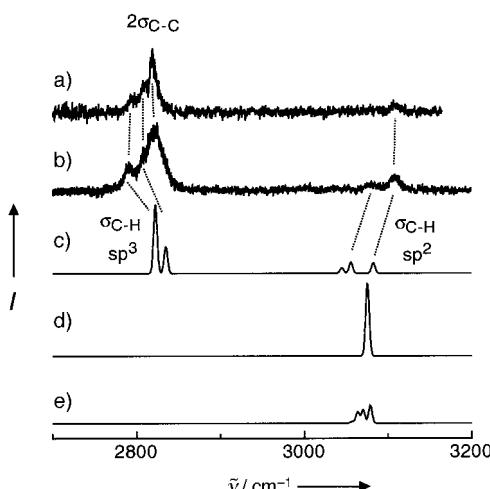


Abbildung 2. Experimentelle IR-Photodissoziationsspektren von a) $\text{C}_6\text{H}_7^+\cdot\text{Ar}$ und b) $\text{C}_6\text{H}_7^+\cdot\text{N}_2$ im Bereich der C-H-Streckf fundamentalen, aufgenommen im C_6H_7^+ -Fragmentkanal. Diese werden mit den berechneten Spektren der folgenden drei C_6H_7^+ -Strukturisomere verglichen, wobei eine Koni lutionsbreite von 5 cm^{-1} verwendet wird.^[14] c) σ -Komplex 1, d) π -Komplex 3, e) verbrückte Struktur 2. Entsprechende Übergänge sind durch gepunktete Linien verbunden. Aromatische C-H-Streckf fundamentalen ($\sigma_{\text{C}-\text{H}}, \text{sp}^2$) treten zwischen 3000 und 3200 cm^{-1} auf, während aliphatische C-H-Streckf fundamentalen ($\sigma_{\text{C}-\text{H}}, \text{sp}^3$) nahe 2800 cm^{-1} vorkommen. Der C-C-Streckoberton ($2\sigma_{\text{C}-\text{C}}$, sp^2) ist in den simulierten Spektren nicht berücksichtigt.

Tabelle 1. Positionen (in Klammern: Halbwertsbreiten) und Zuordnungen der in den IR-Spektren von $\text{C}_6\text{H}_{7-n}\text{D}_n^+\cdot\text{Ar}/\text{N}_2$ -Dimeren beobachteten Übergänge [cm^{-1}].

Dimer	Position	Zuordnung
$\text{C}_6\text{H}_7^+\cdot\text{Ar}$	2795 (6)	sym $\sigma_{\text{C}-\text{H}} (\text{sp}^3)$
	2810 (8)	asym $\sigma_{\text{C}-\text{H}} (\text{sp}^3)$
	2819 (8)	$2\sigma_{\text{C}-\text{C}} (\text{sp}^2)$
	3110 (10)	$\sigma_{\text{C}-\text{H}} (\text{sp}^2)$
$\text{C}_6\text{H}_7^+\cdot\text{N}_2$	2792 (9)	sym $\sigma_{\text{C}-\text{H}} (\text{sp}^3)$
	2809 (6)	asym $\sigma_{\text{C}-\text{H}} (\text{sp}^3)$
	2821 (15)	$2\sigma_{\text{C}-\text{C}} (\text{sp}^2)$
	3081 (14)	$\sigma_{\text{C}-\text{H}} (\text{sp}^2)$
	3109 (12)	$\sigma_{\text{C}-\text{H}} (\text{sp}^2)$
$\text{C}_6\text{H}_6\text{D}^+\cdot\text{N}_2$	2804 (10)	$\sigma_{\text{C}-\text{H}} (\text{sp}^3)$
	2821 (16)	$2\sigma_{\text{C}-\text{C}} (\text{sp}^2)$
	2797 (13)	$\sigma_{\text{C}-\text{H}} (\text{sp}^3)$
$\text{C}_6\text{D}_6\text{H}^+\cdot\text{Ar}$		

Vergleich mit den theoretischen IR-Spektren zeigt, dass die experimentellen Spektren eindeutig von dem σ -Komplex 1 dominiert werden, weil nur diese Struktur Absorptionen nahe 2800 cm^{-1} aufweist. Die beiden Banden bei 2823 und 2835 cm^{-1} im theoretischen Spektrum von 1 entsprechen der symmetrischen und antisymmetrischen C-H-Streckschwingung der aliphatischen CH_2 -Gruppe (sp^3 -Hybridisierung des C-Atoms) und sind damit ein eindeutiger spektroskopischer Fingerabdruck von 1. Die experimentellen Spektren weisen eigentlich drei Übergänge in dieser Region bei etwa 2795 , 2810 und 2820 cm^{-1} auf. Aufgrund der relativen Intensitäten werden die ersten beiden Banden den aliphatischen C-H-Streckmoden zugeordnet. Die weiter unten diskutierten Deuterierungsexperimente belegen, dass die dritte und intensivste Bande von dem Oberton einer C-C-Streckbande ($2\sigma_{\text{C}-\text{C}}$)

stammt, der in den Simulationen nicht berücksichtigt ist. Zwei weitere Banden bei etwa 3080 und 3110 cm^{-1} fallen in den Bereich der aromatischen C-H-Streckmoden (sp^2 -Hybridisierung der C-Atome). Eine gute Übereinstimmung der relativen Positionen und Intensitäten der Banden wird wiederum nur mit dem berechneten Spektrum von 1 beobachtet. Die Vibrationsanalyse demonstriert daher, dass die Komplexe von 1 die gemessenen IR-Spektren stark dominieren, während die Dimere von 2 oder 3 nicht (oder nur in geringem Ausmaß) dazu beitragen. Da die eingesetzte Ionenquelle bevorzugt das stabilste AH^+ -Isomer produziert, wird der σ -Komplex von C_6H_7^+ (1) als die stabilste Struktur des protonierten Benzols bestimmt, in Übereinstimmung mit den Rechnungen.^[6]

IR-Spektren (teilweise) deuterierter $\text{C}_6\text{H}_{7-n}\text{D}_n^+$ -Ionen, die mit Ar oder N₂ komplexiert sind, bestätigen die Zuordnungen der drei Banden um 2800 cm^{-1} (Abbildung 3, Tabelle 1).

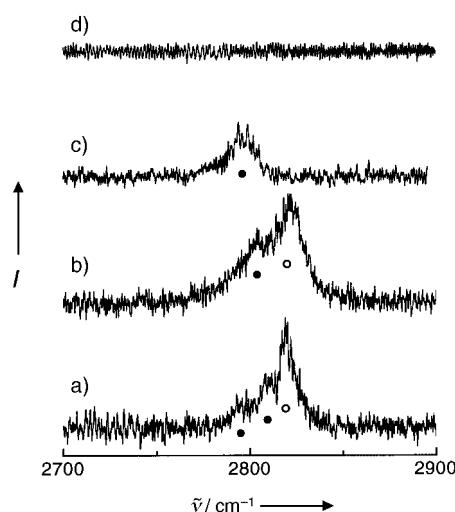


Abbildung 3. IR-Photodissoziationsspektren von a) $\text{C}_6\text{H}_7^+\cdot\text{Ar}$, b) $\text{C}_6\text{H}_6\text{D}^+\cdot\text{N}_2$, c) $\text{C}_6\text{D}_6\text{H}^+\cdot\text{Ar}$ und d) $\text{C}_6\text{D}_7^+\cdot\text{Ar}$ im Bereich der aliphatischen C-H-Streckf fundamentalen. Der intensive $2\sigma_{\text{C}-\text{C}}$ -Oberton des Ringes (leerer Kreis) kommt in den Spektren (c) und (d) nicht vor. Die Zahl der Übergänge, die aliphatischen C-H-Streckf fundamentalen zugeordnet werden (gefüllte Kreise), entspricht der Zahl der H-Atome in der Methylengruppe.

Übergänge, die den aliphatischen C-H-Streckmoden der Methylengruppe der $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_2]^+$ -Isotopologe zugeordnet werden, sind mit einem gefüllten Kreis markiert, während der $2\sigma_{\text{C}-\text{C}}$ -Oberton des Ringes durch einen offenen Kreis gekennzeichnet ist. Anders als bei $\text{C}_6\text{H}_7^+\cdot\text{Ar}$ (Abbildung 3a) werden bei $\text{C}_6\text{H}_6\text{D}^+\cdot\text{N}_2$ nur zwei Banden beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass das D-Atom bevorzugt in die Methylengruppe eingebaut wird. Das resultierende Ion, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CDH}]^+$, zeigt nur eine aliphatische C-H-Streckmode, und ihre Frequenz (2804 cm^{-1}) liegt zwischen den entsprechenden Fundamentalen von $\text{C}_6\text{H}_7^+\cdot\text{Ar}$ und $\text{C}_6\text{H}_7^+\cdot\text{N}_2$. Der intensive Oberton bei 2821 cm^{-1} wird durch einfache Deuterierung der Methylengruppe nicht verschoben. Das $\text{C}_6\text{D}_6\text{H}^+\cdot\text{Ar}$ -Spektrum (Abbildung 3c) zeigt einen einzelnen Peak bei 2797 cm^{-1} , welcher der aliphatischen C-H-Streckmode von $[\text{C}_5\text{D}_5\text{CDH}]^+$ zugeordnet wird. Deuterierung des Ringes verschiebt daher den Oberton aus dem untersuchten

Spektralbereich heraus. Damit führen die Deuterierungsexperimente zu folgenden wesentlichen Schlussfolgerungen: Entsprechend Gleichung (1c) im Abschnitt *Experimentelles* führt die einfache Deuteronierung von C_6H_6 durch D_3^+ zur Bildung von $[C_5H_5CHD]^+$. In ähnlicher Weise wird durch die einfache Protonierung von C_6D_6 mit H_3^+ ausschließlich $[C_5D_5CDH]^+$ gebildet. Die effiziente Kühlung auf $T < 100$ K durch Stöße in der Ionenquelle verhindert eine weitere Wanderung der übertragenen D- und H-Atome weitgehend.^[15] NMR-Spektren in Lösung zeigten, dass die intramolekulare 1,2-H-Wanderung in **1** in der Tat für $T < 130$ K unterdrückt wird.^[9a] Die aus den Deuterierungsexperimenten abgeleitete Zuordnung von $2\sigma_{C-C}$ wird durch unsere Ab-initio-Rechnungen und die IR-Spektren der Salze der $C_6H_7^+$ -Isotopologe im Spektralbereich 1400–1600 cm⁻¹ gestützt.^[9d, 10] In Übereinstimmung mit den angegebenen Zuordnungen werden für $C_6D_7^+$ in Abbildung 3d keine Übergänge beobachtet.

Die Hauptstrategie der vorliegenden Arbeit beruht auf der Tatsache, dass die Ar- und N₂-Liganden aufgrund der geringen Wechselwirkung praktisch keinen Einfluss auf $C_6H_7^+$ ausüben. Berechnungen bestätigen die Gültigkeit dieser Hypothese.^[14] Beispielsweise erweist sich die intermolekulare π -Bindung zum Ring als stabilste Bindungsstelle für Ar an **1**, mit einer Dissoziationsenergie D_e von nur 1.2 kcal mol⁻¹. H-Bindungen von Ar zu aliphatischen oder aromatischen Protonen sind sogar noch instabiler ($D_e < 0.8$ kcal mol⁻¹). Obwohl die Wechselwirkung von **1** mit N₂ etwas stärker ist ($D_e = 2.7$ kcal mol⁻¹ für die π -Bindung), sind die Spektren von $C_6H_7^+\cdot Ar$ und $C_6H_7^+\cdot N_2$ sehr ähnlich. Die berechneten Frequenzverschiebungen der C-H-Streckschwingungen von **1** durch Komplexierung mit Ar oder N₂^[14] sind deutlich kleiner als die Breiten der beobachteten Übergänge (Tabelle 1). Also ist die Störung von **1** durch Ar oder N₂ sehr gering und sicherlich viel kleiner als Solvatationseffekte in bisherigen Spektren in kondensierter Phase. Zum Beispiel unterscheiden sich die IR-Spektren von $C_6H_7^+\cdot Ar$ und $C_6H_7^+\cdot N_2$ bezüglich der Positionen und Intensitäten sehr deutlich von denen entsprechender Salze,^[9d] was den starken Einfluss der Solvation auf die Spektren in Salzen hervorhebt.

Der σ -Komplex von $C_6H_7^+$ (**1**) wurde in der vorliegenden Arbeit mittels IR-Spektroskopie eindeutig als stabilste Struktur des protonierten Benzols identifiziert. Damit konnte die seit langer Zeit bestehende kontroverse Diskussion über die Geometrie des Grundzustandes dieses fundamentalen Ions beendet werden. Interessanterweise unterscheidet sich das Proton stark von größeren „sphärischen“ geschlossenschaligen Ionen (z.B. Alkalimetall- oder Ammonium-Ionen), welche die Bildung eines π -Komplexes (Kation- π -Wechselwirkung) gegenüber der eines σ -Komplexes bevorzugen.^[16] Das vorgestellte Spektrum von $C_6H_7^+$ eröffnet die Möglichkeit, dieses Ion in grundlegenden organischen Reaktionsmechanismen (z.B. aromatische Substitution und Protonentransfer) und diversen Kohlenwasserstoffplasmen zu identifizieren. Das Potenzial der experimentellen Technik kann zukünftig genutzt werden, um die drastischen Effekte der schrittweisen Solvation auf die Eigenschaften von Ionen-Molekül-Reaktionen zu bestimmen, indem AH⁺·L_n-Cluster-

ionen in Abhängigkeit von ihrer Größe charakterisiert werden (kontrollierte Solvatation).

Experimentelles

IR-Spektren von $C_6H_7^+\cdot L$ werden in einem Tandem-Massenspektrometer aufgenommen, das mit einer Ionenquelle und einer Oktupolfalle gekoppelt ist.^[8, 15] In der Clusterionenquelle wird ein gepulster Molekularstrahl mit Elektronenstoßionisation kombiniert. Die expandierende Gasmischung wird erzeugt, indem eine Ar/H₂/He- oder N₂/H₂/He-Gasmischung bei Raumtemperatur und ca. 10 bar Stagnationsdruck durch ein mit flüssigem Benzol gefülltes Reservoir geleitet wird. Für Deuterierungsexperimente werden C_6D_6 und/oder D₂ eingesetzt.^[17] Eine wesentliche Reaktionsssequenz für die Erzeugung von $C_6H_7^+\cdot L$ besteht aus Elektronenstoßionisation von H₂ [Gl. (1a)], schnellen exothermen Protonentransferreaktionen [Gl. (1b) und (1c)] und nachfolgenden Dreikörper-Assoziationen im Hochdruckbereich der Überschallexpansion [Gl. (1d)]:



$C_6H_7^+\cdot L$ -Dimere werden mittels eines ersten Quadrupol-Massenspektrometers selektiert und wechselwirken in einem benachbarten Oktupol mit einem abstimmbaren IR-Laserpuls, der von einem optischen parametrischen Oszillator erzeugt wird. Resonante Schwingungsanregung induziert gemäß Gleichung (2) den Bruch der intermolekularen Bindung:



Die erzeugten $C_6H_7^+$ -Fragmentionen werden von einem zweiten Quadrupol-Massenspektrometer selektiert und als Funktion der Laserwellenlänge aufgezeichnet, um das IR-Aktionsspektrum von $C_6H_7^+\cdot L$ zu erhalten.

Eingegangen am 29. Mai 2002 [Z19393]

- [1] a) J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, New York **1985**; b) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 240.
- [2] a) V. A. Koputyg, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 122, 1; b) D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. MacLean in *Carbonium Ions*, Vol. 2 (Hrsg.: G. A. Olah, P. v. R. Schleyer), Wiley, New York, **1970**, S. 837.
- [3] a) D. Kuck, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, 9, 583; b) S. Fornarini, *Mass Spectrom. Rev.* **1997**, 15, 365; c) S. Fornarini, M. E. Crestoni, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 827; d) B. Chiavarino, M. E. Crestoni, C. H. DePuy, S. Fornarini, R. Gareyev, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16201; e) R. S. Mason, C. M. Williams, P. D. J. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1027.
- [4] A. B. Fialkov, J. Dennebaum, K. H. Homann, *Combust. Flame* **2001**, 125, 763.
- [5] a) T. Snow, L. V. Page, Y. Keheyian, V. M. Bierbaum, *Nature* **1998**, 391, 259; b) D. Smith, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1473.
- [6] a) M. N. Glukhovtsev, A. Pross, A. Nicolaides, L. Radom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2347; b) Z. B. Maksic, B. Kovacevic, A. Lesar, *Chem. Phys.* **2000**, 253, 59; c) R. Sumathy, E. S. Kryachko, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 510, zit. Lit.
- [7] S. G. Lias, P. Ausloos, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 3613.
- [8] N. Solcà, O. Doppler, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 342, 191.
- [9] a) G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asencio, G. Liang, D. A. Forsyth, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6299; b) Y. Okami, N. Nanbu, S. Okuda, S. Hamanaka, M. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 5259; c) T. Xu, D. H. Barich, P. D. Torres, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 406; d) C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K. C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6314; e) D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1148.
- [10] H. H. Perkampus, E. Baumgarten, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 965; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 776.

- [11] a) B. S. Freiser, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3136;
b) B. S. Freiser, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3214.
- [12] E. J. Bieske, O. Dopfer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3963.
- [13] O. Dopfer, R. V. Olkhov, J. P. Maier, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10754.
- [14] Ab-initio-Rechnungen wurden auf dem MP2/6-311G(2df,2pd)-Niveau durchgeführt. Alle Koordinaten wurden bei der Suche nach stationären Punkten relaxiert. Energien wurden bezüglich Basissatz-Superpositionsfehler und anharmonischer Nullpunktsenergien korrigiert. Harmonische Frequenzen wurden mit dem Faktor 0.94260 skaliert. Frequenzberechnungen der Dimere wurden auf dem MP2/6-31G*-Niveau durchgeführt.
- [15] O. Dopfer, D. Roth, J. P. Maier, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11702.
- [16] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
- [17] Die genaue Zusammensetzung des Gasgemisches ist H₂:He:Ar (im Verhältnis 1:1:16) für die Produktion von C₆H₇⁺:Ar, H₂:He:N₂ (1:1:20) für C₆H₇⁺:N₂, D₂:He:N₂ (1:3:28) für C₆H₆D⁺:N₂, H₂:He:Ar (1:1:20) für C₆D₆H⁺:Ar und D₂:He:Ar (1:3:28) für C₆D₇⁺:Ar.