

**Ionen in der Gasphase**

# Relativistische Effekte in der Gasphasenchemie von Ionen aus experimenteller Sicht

Helmut Schwarz\*

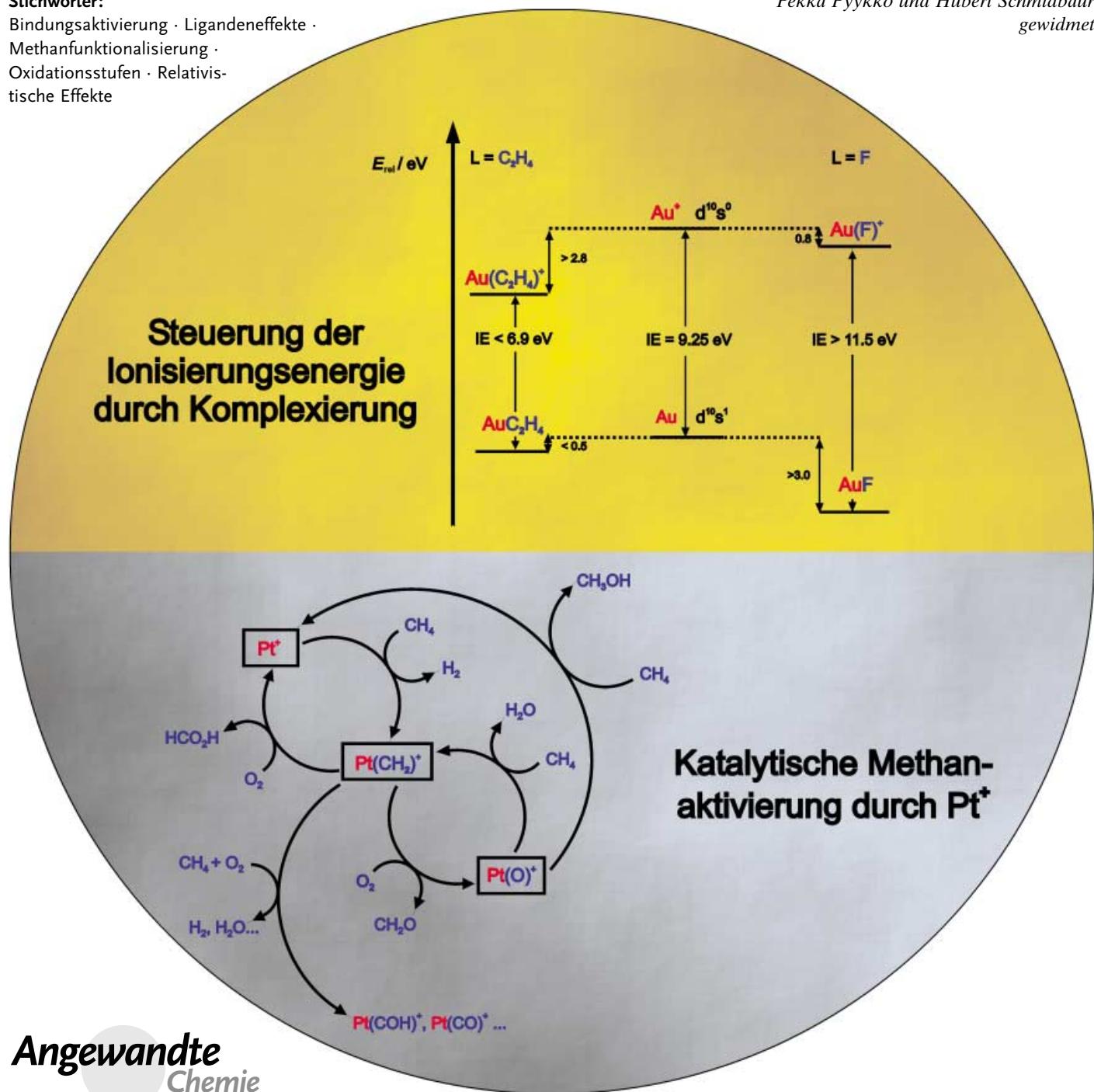
**Stichwörter:**

Bindungsaktivierung · Ligandeneffekte ·

Methanfunktionalisierung ·

Oxidationsstufen · Relativis-

tische Effekte

Pekka Pyykkö und Hubert Schmidbaur  
gewidmet

**Ü**ber den Nachweis der Existenz schwer fassbarer Moleküle hinaus dienen Gasphasenexperimente, in Verbindung mit Ergebnissen aus quantenchemischen Rechnungen, zur Aufklärung der entscheidenden Rolle relativistischer Effekte in etlichen Bereichen der Übergangsmetallchemie. Speziell die thermochemischen Daten von Goldhalogeniden in unterschiedlichen Ladungszuständen, die faszinierenden strukturellen Eigenschaften von Gold( $\eta$ )-Komplexen, die drastischen Effekte von Liganden auf die Ionisierungsenergie von Gold oder die Bindungssituation in kationischen Metallcarbenkomplexen werden hier als Beispiele behandelt. Des Weiteren soll der Chemie kationischer Metallcarbenkomplexe und ihrer Bedeutung für die Methanfunktionalisierung besondere Aufmerksamkeit zukommen. Es ist das Zusammenspiel von Experimenten an „isolierten“ Molekülen unter wohldefinierten Bedingungen und zuverlässigen quantenchemischen Berechnungen elektronischer Strukturen, die unser Verständnis für relativistische Effekte in der Übergangsmetallchemie, Katalyse und darüber hinaus entscheidend vorangebracht haben.

„[Relativistic effects] are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions.“

Paul A. M. Dirac<sup>[1]</sup>

## 1. Einleitung

Die Relativitätstheorie und die Quantenmechanik sind zwei der Grundpfeiler der wissenschaftlichen Entwicklung des vergangenen Jahrhunderts. Das Konzept der nichtrelativistischen Quantenmechanik wurde um 1926 formuliert und innerhalb von weniger als zwei Jahren von Dirac um das Konzept der speziellen Relativität maßgeblich erweitert.<sup>[1,2]</sup> Dirac selbst war ironischerweise davon überzeugt, dass relativistische Effekte in der alltäglichen Chemie keine Rolle spielen,<sup>[1]</sup> und erst ein halbes Jahrhundert später war seine Maxime revidiert und die Bedeutung von Relativität in der Chemie voll anerkannt.<sup>[3]</sup>

Heutzutage besteht Konsens darüber, dass viele atomare und molekulare Eigenschaften relativistischen Effekten zuzuschreiben sind. Zu den bekanntesten Beispielen zählen die erhöhten Ionisierungsenergien (IE), Elektronenaffinitäten (EA), Atomisierungsenergien und Schmelzpunkte des Goldes gegenüber seinem leichteren Homologen, dem Silber; auch die gelbe Farbe von Gold<sup>[4]</sup> oder die geringere Größe von Au<sup>I</sup>-<sup>[5]</sup> gegenüber Ag<sup>I</sup>-Verbindungen sind auf eine relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals und eine Destabilisierung der 5d-Orbitale von Gold zurückzuführen. Die zwischen kationischen Au<sup>I</sup>-Zentren ungewöhnlich starke attraktive Wechselwirkung, die Schmidbaur zur Schöpfung des Begriffs „Aurophilie“ veranlasste,<sup>[6]</sup> wird ebenfalls relativistischen Effekten zugeschrieben,<sup>[7]</sup> wobei jedoch die hierfür existierenden unterschiedlichen Interpretationen von Dispersionsschwellenwirkungen als einem Haupteinfluss aussehen.<sup>[8]</sup> Kein Zweifel besteht jedoch am „lokalen Maximum“

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	4581
2. Ungewöhnliche Thermochemie und atypische Strukturen	4581
3. Einfluss relativistischer Effekte auf die Reaktivität	4586
4. Weitere Systeme	4590
5. Fazit	4590

relativistischer Effekte bei Gold, dem relativistischen Element schlecht-hin.<sup>[3c]</sup> Selbstverständlich ist ebenso eine ganze Reihe atomarer, spektroskopischer und molekularer Eigenschaften anderer schwerer Elemente von relativistischen Effekten beeinflusst. Die innerhalb eines DFG-Schwerpunktprogramms erzielten Ergebnisse zu diesem Thema wurden kürzlich zusammengefasst.<sup>[9a]</sup>

Dieser Aufsatz konzentriert sich auf eine Diskussion ausgewählter thermochemischer, struktureller und Reaktivitäts-Aspekte „nackter“ Atome und Moleküle – in verschiedensten Ladungszuständen –, die in der hochverdünnnten Gasphase erzeugt und untersucht werden. Das Charakteristikum dieser Experimente, die Abwesenheit störender Effekte wie Aggregation, Solvatation oder der Einfluss von Gegenionen, ermöglicht eine Erforschung der intrinsischen Eigenschaften der zu untersuchenden Spezies. In den meisten Experimenten werden modernste massenspektrometrische Methoden angewendet, die eine Erzeugung von massenselektierten Spezies im elektronischen Grundzustand und Reaktivitätsstudien unter wohldefinierten Einzelstoßbedingungen erlauben. Für eine genauere Beschreibung der experimentellen Methoden sei der interessierte Leser auf die jeweils angegebene Originalliteratur verwiesen.

## 2. Ungewöhnliche Thermochemie und atypische Strukturen

### 2.1. Schwer fassbare Goldhalogenide

Den Startpunkt meiner Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der relativistischen Effekte markierte der experimentelle Nachweis von AuF, dem bis dahin am schwierigsten fassbaren

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz  
Institut für Chemie, Sekr. C4  
Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-314-21102  
E-mail: helmut.schwarz@www.chem.tu-berlin.de

Metallhalogenid,<sup>[10]</sup> in der Gasphase. Während die Aussage, es gebe „noch immer keinen Nachweis für die Existenz eines definitiv charakterisierten Gold(I)-fluorids“<sup>[11]</sup> zumindest insofern zutrifft, als die Verbindung nicht als Festkörper vorliegt, sondern quantenchemischen Rechnungen zufolge exotherm zu  $\text{Au}_{(s)}$  und  $\text{AuF}_{3(s)}$  disproportioniert,<sup>[12a]</sup> verhält es sich für „isoliertes“  $\text{AuF}$  durchaus anders. So konnte anhand der in Gleichung (1) gezeigten Reaktion die Existenz von



$\text{AuF}$  in Übereinstimmung mit den aus früheren quantenchemischen Rechnungen stammenden Vorhersagen definitiv bewiesen werden.<sup>[12b,c]</sup> Der dissoziativen Ionisierung von  $\text{AuF}_3$  in der Gasphase folgen dabei Elektronentransferexperimente mit massenselektiertem  $\text{AuF}^+$  unter Anwendung der leistungsfähigen Neutralisations-Reionisations(NR)-Massenspektrometrie.<sup>[13]</sup> Später wurde dieser spektakuläre Fund durch Emissions-<sup>[14]</sup> und Mikrowellenspektren<sup>[15]</sup> von  $\text{AuF}$  bestätigt. Letztere Methode liefert auch Molekülkonstanten einschließlich des Gleichgewichtsabstandes von  $r = 1.9184 \text{ \AA}$  für isoliertes  $\text{AuF}$ , der mit den Daten aus Vorhersagen durch Ab-initio-Rechnungen gut übereinstimmt.<sup>[12a,16]</sup> In Ion-Molekül-Reaktionen wurde die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von neutralem  $\text{AuF}$  zu  $73 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt;<sup>[10]</sup> dieser Wert korreliert zufriedenstellend mit Ergebnissen aus hochkorrelierten quantenchemischen Rechnungen (im Bereich von  $67\text{--}77 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $D_0$ ).<sup>[12a,16b,17]</sup> Ein Vergleich von nichtrelativistischen mit relativistischen Rechnungen zeigt, dass die Bindungsenergie von  $\text{AuF}$  eine bei zweiatomigen Molekülen bisher unübertroffene relativistische Stabilisierung erfährt.

Für die schwereren zweiatomigen Goldhalogenide  $\text{AuX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) und ihre kationischen Analoga  $\text{AuX}^+$  wurden kürzlich in einer kombinierten experimentellen und theoretischen Studie, basierend auf Fourier-Transformations-Ionen-cyclotronenresonanz-Massenspektrometrie und quasirelativistischen CCSD(T)-Rechnungen, thermochemische Daten abgeleitet.<sup>[18]</sup> Nach Umrechnung auf 0 K ergaben sich die folgenden Werte (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ):  $D_0(\text{Au-Cl}) = 66 \pm 3$ ,  $D_0(\text{Au-Br}) = 50 \pm 5$  sowie die Grenzwerte  $52 < D_0(\text{Au-I}) < 64$  und  $54 < D_0(\text{Au}^+-\text{I}) < 66$ . Von besonderem Interesse ist sicher ein

Vergleich der Bindungsenergien der leichten mit denen der schweren Goldhalogenide, d.h.  $\text{Au-F}/\text{Au}^+\text{-F}$  und  $\text{Au-I}/\text{Au}^+\text{-I}$ , durch den sich ein Einblick in die bei Gold(I)- und Gold(II)-Verbindungen vorherrschende Bindungssituation gewinnen lässt. So ist die  $\text{Au}^+\text{-F}$ -Bindung mit  $D = 18 \text{ kcal mol}^{-1}$ <sup>[10,12a,19]</sup> wohl eine der schwächsten Metall-Fluorid-Bindungen; der Wert ähnelt den Bindungsenergien ionisierter Alkalihalogenide. Eine kovalente Bindung von  $\text{Au}^+$  zu einem offensichaligen Liganden  $X^-$  muss mit einer Anregung des  $6s^05d^{10}$ -Grundzustands in einen  $6s^15d^9$ -Zustand einhergehen, sodass formal eine ungünstige  $\text{Au}(n)$ -Verbindung resultiert.  $\text{Au}^+\text{-X}$ -Moleküle sind eher als Ion-Dipol-Komplexe aus dem Gold(I)-Kation und einem  $X^-$ -Radikal anzusehen. Somit erklärt sich der zunächst gegen jede Intuition beobachtete signifikante Anstieg von  $D(\text{Au}^+\text{-X})$  in der Reihe  $\text{X}=\text{F}$  bis  $\text{X}=\text{I}$ , da sowohl Polarisierbarkeit als auch Ladungtransferstabilisierung mit der Größe von  $X$  zunehmen. Genau das Gegenteil trifft auf die Bindung zwischen neutralem Gold und  $X^-$ -Radikalen zu, denn in diesem Fall koppelt die  $6s^15d^{10}$ -Konfiguration von Gold mit dem ungepaarten Elektron von  $X^-$ , was zu einer überwiegend kovalenten Bindung mit beträchtlicher Bindungsenergie führt. Bei der Ionisierung von  $\text{AuX}$  wird jedoch eines der bindenden Elektronen entfernt, mit der interessanten Konsequenz, dass offensichalige  $X^-$ -Liganden eine drastische Erhöhung von  $\text{IE}(\text{AuX})$  gegenüber  $\text{IE}(\text{Au})$  (9.25 eV) bewirken; z.B. ist  $\text{IE}(\text{AuF}) \approx 11.5 \text{ eV}$ .<sup>[12a,20]</sup>

Trotz vielfacher Behauptungen<sup>[21]</sup> ist reines Gold(II)-dichlorid,  $\text{AuCl}_2$ , zumindest in kondensierter Phase nicht bekannt. Jüngste massenspektrometrische Experimente unter Anwendung von nicht weniger als drei unterschiedlichen Methoden liefern jedoch nicht nur den eindeutigen Nachweis der Existenz von neutralem  $\text{AuX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ );<sup>[22]</sup> erstaunlicher ist der Befund, dass in diesen Golddihalogeniden, zumindest in isolierter Form, das Gold in drei unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen kann, nämlich in Form von  $\text{AuX}_2^-$  (formal  $\text{Au}^1$ ),  $\text{AuX}_2$  (formal  $\text{Au}^{II}$ ) und  $\text{AuX}_2^+$  (formal  $\text{Au}^{III}$ ). Die Dihalogenidkonnektivität,  $\text{X-Au-X}$ , ist für die anionische und neutrale Verbindung stark bevorzugt, während experimentelle und umfangreiche quantenchemische Rechnungen auf die Bildung einer  $\text{X-X}$ -Bindung im Zuge der Oxidation von neutralem  $\text{AuX}_2$  zu  $\text{Au}(\text{X}_2)^+$  hinweisen. Abbildung 1 zeigt das Redoxprofil von  $\text{AuCl}_2^-$ ,  $\text{AuCl}_2$  und  $\text{AuCl}_2^+$  gemäß skalar-relativistischer Coupled-Cluster(CCSD(T))-Rechnungen; die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist gut, wenn nicht gar ausgezeichnet.<sup>[22]</sup>

Was die Stabilität von  $\text{AuCl}_2$  betrifft, so ist eine Disproportionierung von neutralem Gold(II)-dichlorid gemäß Gleichung (2) nach einem Born-Haber-Zyklus  $38 \text{ kcal mol}^{-1}$  endotherm.



Während gasförmiges  $\text{AuCl}_2$  gegen Disproportionierung stabil ist, wird das Molekül in der kondensierten Phase aufgrund der bevorzugten Oxidationsstufen  $\text{Au}^1$  und  $\text{Au}^{III}$  vermutlich als  $\text{Au}^+\text{[AuCl}_4^-]$  vorliegen. Folglich muss bei der präparativen Herstellung von Gold(II)-dichlorid die Dispro-



Helmut Schwarz studierte Chemie an der Technischen Universität Berlin. Dort promovierte er unter Anleitung von F. Bohlmann 1972 und habilitierte sich im Jahre 1974. Es folgten wissenschaftliche Aufenthalte am MIT Cambridge, an der ETH Zürich und der Cambridge University, bevor er 1978 eine Professur an der TU Berlin annahm. Seine wissenschaftlichen Beiträge wurden mit zahlreichen Auszeichnungen gewürdigt, darunter dem Otto-Bayer-Preis (1989), dem Leibniz-Forschungspreis, dem Lise-Meitner-Preis (1997), der Liebig-Denkprobe (1998), der Prelog-Medaille in Gold (2000), dem Field and Franklin Award (2001) und dem Otto-Hahn-Preis für Chemie und Physik (2003). Zurzeit bekleidet er das Amt des Vizepräsidenten der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

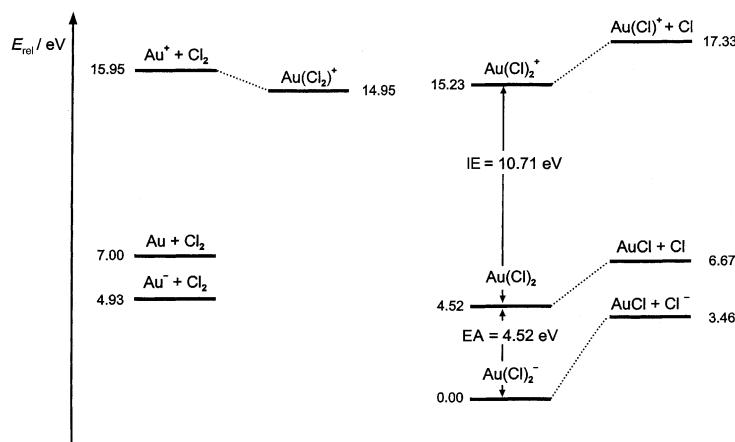


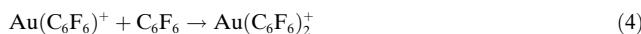
Abbildung 1. Redoxprofil von  $\text{AuCl}_2^-$ ,  $\text{AuCl}_2$  und  $\text{AuCl}_2^+$  (aus Lit. [22]).

portionierung durch geschickte Wahl der Ligandenumgebung verhindert werden. Ein vortreffliches Beispiel für eine derartige Stabilisierung von Gold(II) lieferten kürzlich Seppelt und Mitarbeiter, denen die Synthese und strukturelle Charakterisierung des Komplexes  $[\text{AuXe}_4]^{2+}([\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-)_2$  gelang.<sup>[23]</sup>

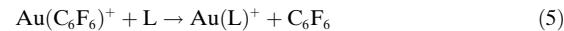
## 2.2. Kationische $\text{Au}^1$ -Komplexe: Was macht sie so einzigartig?

Die Komplexierung des Gold(I)-Kations durch eine Reihe von anorganischen und organischen Liganden mit diversen Heteroatomen wurde experimentell und theoretisch umfassend untersucht. Die Bindungsenergie des als Referenzverbindung angesehenen  $\text{Au}(\text{Xe})^+$ -Komplexes wurde anhand von CCSD(T)-Rechnungen unter Verwendung großer Basisätze zu  $D_0(\text{Au}^+-\text{Xe}) = 30.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt.<sup>[20]</sup> Dieser Benchmark-Wert dient als Bezugspunkt, um berechnete und experimentell bestimmte Bindungsenergien von  $\text{Au}(\text{L})^+$  in einer relativen Kationenaffinitäts-Skala für Heteroatomliganden L anzugeben, d. h.:  $\text{Xe} < \text{C}_6\text{F}_6 < \text{H}_2\text{O} < \text{CO} < \text{H}_2\text{S} < \text{CH}_3\text{CN} \approx \text{C}_2\text{H}_4 \approx \text{NH}_3 \approx \text{CH}_3\text{NC} < \text{CH}_3\text{SCH}_3 < \text{PH}_3$ . Diese geschlossenschaligen Liganden bilden Komplexe mit einer außergewöhnlich breiten Spanne von Bindungsenergien (30–96  $\text{kcal mol}^{-1}$ ), was  $\text{Au}^1$ -Verbindungen einzigartig gegenüber anderen einfach geladenen Übergangsmetallkationen macht. Darüber hinaus sind einige der strukturellen Aspekte dieser Komplexe recht bemerkenswert.

Die  $\text{Au}(\text{L})^+$ -Komplexe sind durch Gasphasensynthese aus massenselektiertem  $\text{Au}^+$  und Hexafluorbenzol,  $\text{C}_6\text{F}_6$ , leicht zugänglich. Mit 9.91 eV ist  $\text{IE}(\text{C}_6\text{F}_6)$  hinreichend hoch, um einen Elektronentransfer zu vermeiden, gleichzeitig steht dem Liganden für die effiziente Bildung von  $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_6)^+$  eine ausreichend große Zahl rovibronischer Zustände zur Verfügung, um sich bei niedrigen Drücken durch Strahlungsemision gemäß Gleichung (3) stabilisieren zu können.<sup>[24]</sup> Mit  $\text{C}_6\text{F}_6$  im Überschuss reagiert das Monoaddukt zum zweifach koordinierten Ion weiter [Gl. (4)].



Ausbeuten an  $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_6)^+$  von bis zu 70% (bezogen auf  $\text{Au}^+$ ) können auf schnelle und gut reproduzierbare Weise erzielt werden. In Folgereaktionen kann anschließend  $\text{C}_6\text{F}_6$  durch andere, ähnlich gut oder stärker koordinierende Liganden L oder  $\text{L}'$  gemäß Gleichungen (5) und (6) substituiert werden, sodass nahezu alle „nackten“  $\text{Au}^1$ -Komplexe leicht zugänglich sind.



Weder mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  noch mit den Edelgasen Kr und Ar konnte Ligandensubstitution an  $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_6)^+$  beobachtet werden, was auf eine wesentlich schwächere Bindung dieser Liganden als in  $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_6)^+$  hindeutet. Mit Wasser oder mit Xe findet jedoch effizienter Ligandaustausch bei Raumtemperatur statt (Abbildung 2).

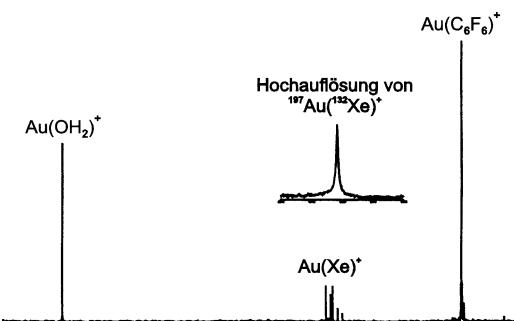


Abbildung 2. Bildung von  $\text{Au}(\text{Xe})^+$  und  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$  aus der Reaktion von massenselektiertem  $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_6)^+$  mit Xenon und Hintergrundwasser (aus Lit. [9b]).

Eine detaillierte Analyse der experimentellen Befunde<sup>[20]</sup> in Verbindung mit verlässlichen quantenchemischen Studien ergibt einige bemerkenswerte Trends in den  $\text{Au}^1\text{-L}$ -Bindungsenergien relativ zu  $D_0(\text{Au}^+-\text{Xe}) = 30.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , z. B.  $D(\text{Au}^+-\text{C}_6\text{F}_6) \approx 34$ ,<sup>[20]</sup>  $D(\text{Au}^+-\text{OH}_2) \approx 38$ ,<sup>[20, 24–26]</sup>  $D_0(\text{Au}^+-\text{CO}) = 48$ ,<sup>[20, 27]</sup>  $D(\text{Au}^+-\text{SH}_2) \approx 55$ ,<sup>[20]</sup>  $D(\text{Au}^+-\text{C}_2\text{H}_4) \geq 65$ ,<sup>[20, 26, 28]</sup>  $D(\text{Au}^+-\text{NH}_3) \geq 68$ ,<sup>[20]</sup> und  $D(\text{Au}^+-\text{PH}_3) \geq 80–95 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[20, 29]</sup> Einige der Bindungsenergien sind ausgesprochen hoch. Die  $\text{Au}^1\text{-C}_2\text{H}_4$ -Wechselwirkung beispielsweise ist fast doppelt so stark wie die entsprechende Wechselwirkung bei den leichteren Homologen Kupfer und Silber.<sup>[28, 30]</sup> Sie ist sogar hinreichend groß, um den formal kovalent gebundenen Iodliganden am  $\text{Au}^1$ -Kation durch Ethen zu verdrängen [Gl. (7)].<sup>[24]</sup>

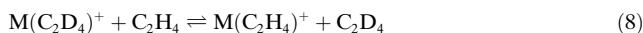


Die Ursache für diese anomal großen Effekte wird weiter unten erörtert. Zunächst soll kurz auf einige ungewöhnliche strukturelle Aspekte von ausgewählten  $\text{Au}(\text{L})^+$ -Komplexen eingegangen werden.

Gemäß der Bader'schen Atoms-in-Molecules(AIM)-Analyse<sup>[31]</sup> wird das  $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ -System am Besten als ein

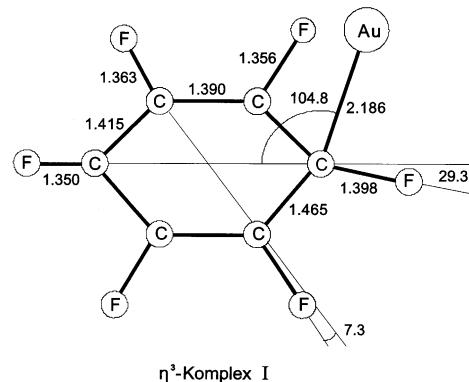
kationisches Metallacyclopropan beschrieben, und nicht etwa als einfacher Vertreter eines Dewar-Chatt-Duncanson-Metall-Olefin-Komplexes.<sup>[30]</sup> Es liegt somit eine völlig andere Bindungssituation als bei  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Ag}^+$  vor, die laut AIM-Analyse in erster Linie T-förmige, elektrostatisch gebundene  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ - und  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ -Komplexe bilden. Diese strukturellen Unterschiede werden in dem Ausmaß an Pyramidalisierung der Methylengruppen des  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Liganden nach Komplexierung an  $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) sichtbar. In CCSD(T)-Geometrieeoptimierungen wurden folgende  $\text{H}_2\text{CC}$ -Diederwinkel erhalten:  $180^\circ$  in freiem Ethen,  $167.9^\circ$  in  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ ,  $169.8^\circ$  in  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$  und  $163.2^\circ$  in  $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ .

Genauerer Einblick in Bindungsmechanismen von Übergangsmetallkomplexen können häufig Gleichgewichts-Isotopeneffekte (EIE) liefern.<sup>[32]</sup> Die Untersuchung „isolierter“  $\text{M}(\text{Olefin})^+$ -Komplexe in der Gasphase hat den einzigartigen Vorteil, dass die in kondensierter Phase störenden Effekte entfallen. Aus diesem Grund wurde eine detaillierte, durch gründliche theoretische Analysen ergänzte massenspektrometrische Studie für die in Gleichung (8) gezeigte Austauschreaktion ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) ausgeführt.

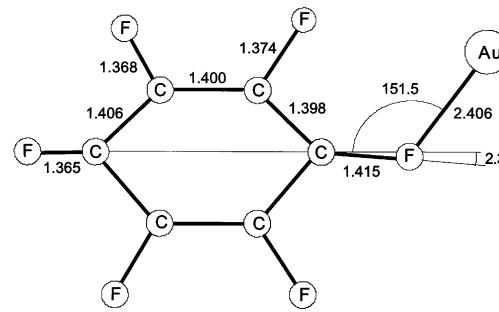


Die gemessenen inversen sekundären EIEs von  $0.86 \pm 0.02$  für  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)^+/\text{Cu}(\text{C}_2\text{D}_4)^+$ ,  $0.83 \pm 0.02$  für  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+/\text{Ag}(\text{C}_2\text{D}_4)^+$  und  $0.74 \pm 0.02$  für  $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)^+/\text{Au}(\text{C}_2\text{D}_4)^+$  zugunsten der deuterierten Metallkomplexe stimmen hervorragend mit den berechneten Werten von  $0.86$ ,  $0.83$  und  $0.74$  überein. Als Fazit dieser Benchmark-Studie muss allerdings festgehalten werden, dass EIEs nicht als generell gültige Sonde zur Bestimmung von Olefin-Bindungsmechanismen, strukturellen Reorganisationen, der Unterscheidung zwischen  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffzentren sowie insbesondere dem damit verknüpften Grad der Pyramidalisierung gelten können. Während Bindungsschemata und Pyramidalisierungsgrad in  $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$  sich von Kupfer zu Gold *diskontinuierlich* verändern, sinken die EIEs *monoton* von  $\text{Cu}^+$  nach  $\text{Au}^+$ .

Dass  $\text{Au}^+$  kovalente gegenüber vorwiegend elektrostatischen Bindungen bevorzugt,<sup>[28]</sup> kann auch in den kationischen Arenkomplexen  $\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  und  $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_6)^+$  beobachtet werden. Theoretische Untersuchungen zu  $\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  zeigen, dass – im Unterschied zu den meisten anderen einfach positiv geladenen Metall-Benzol-Komplexen –  $\text{Au}^+$  deutlich von der  $C_{6v}$ -symmetrischen Koordination zugunsten von  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -artiger Komplexierung abweicht.<sup>[34]</sup>  $\text{Au}^+$  verhält sich wie ein „großes“ Proton,<sup>[35]</sup> das in Gegenwart von Benzol durch den einfachen Wechsel zwischen  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Komplexierung im  $\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ <sup>[36a,b]</sup> die Wasserstoff-Ringwanderung<sup>[36c,d]</sup> in protonierten Arenen widerspiegelt. Auch für  $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_6)^+$  werden zwei Strukturisomere vorausgesagt.<sup>[20]</sup> In der energetisch stabilsten  $C_s$ -symmetrischen Struktur I in Abbildung 3 ist  $\text{Au}^+$   $\eta^3$ -koordiniert und befindet sich über der Ringebene. Die zweite,  $\eta^1$ -end-on-koordinierte Struktur II, in der  $\text{Au}^+$  – ganz analog zu protoniertem Hexafluorbenzol<sup>[37]</sup> – an ein Fluoratom gebunden ist, ist lediglich  $4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  weniger stabil; eine hypothetische  $C_{6v}$ -Struktur liegt  $18.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher in der Energie und entspricht einem Sattelpunkt zweiter Ordnung.



$\eta^3$ -Komplex I



$\eta^1$ -End-on-Komplex II

Abbildung 3. Berechnete Strukturen der  $\eta^3$ - und  $\eta^1$ -koordinierten  $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_6)^+$ -Isomere I und II; ausgewählte Bindungslängen sind in Å, Winkel in Grad angegeben (aus Lit. [20]).

Auch die Koordination von  $\text{Au}^+$  in  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$  und  $\text{Au}(\text{H}_2\text{S})^+$  ist recht bemerkenswert. Alle anderen einfach positiv geladenen  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})^+$ - und  $\text{M}(\text{H}_2\text{S})^+$ -Komplexe mit Haupt- oder Nebengruppenmetallen M sind planar; nicht so die beiden Gold(i)-Komplexe.<sup>[20,25]</sup> Diese Abweichung von der Planarität – Abbildung 4 zeigt das  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$ -Molekül – ist auch in diesen beiden Komplexen darauf zurückzuführen,

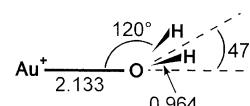


Abbildung 4. Berechnete Struktur von  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$ ; ausgewählte Bindungslängen sind in Å, Winkel in Grad angegeben (aus Lit. [9, 20]).

dass  $\text{Au}^+$  sich wie ein „großes“ Proton<sup>[35,38,39]</sup> in  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{H}_3\text{S}^+$  verhält, denn wiederum bevorzugt  $\text{Au}^+$  die kovalente gegenüber der überwiegend elektrostatischen Bindung.<sup>[28]</sup> Diese würde, als Ergebnis einer perfekten Ausrichtung von  $\text{Au}^+$  nach den  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -Dipolen, in einer planaren  $C_{2v}$ -Geometrie resultieren.

Wie der folgende einfache Überblick über die chemischen Eigenschaften der Münzmetalle verdeutlichen soll, beruhen die außergewöhnlichen Eigenschaften von Gold auf relativistischen Effekten. Die elektronischen Grundzustände aller drei Atome Cu, Ag und Au weisen eine  $d^{10}s^1$ -Konfiguration im neutralen und eine  $d^{10}s^0$ -Konfiguration im einfach positiv

geladenen Zustand auf. Aufgrund von relativistischen Effekten wird das 6s-Orbital von Gold um etwa 2 eV stabilisiert; beim Kupfer und Silber dagegen spielen relativistische Effekte, die ungefähr quadratisch mit der Kernladungszahl einhergehen,<sup>[3,42]</sup> kaum eine Rolle, sodass das 6s-Orbital von Gold ausgesprochen elektrophil ist im Vergleich zu den 4s- und 5s-Orbitalen von Cu und Ag. Bei einer rein elektrostatischen Ion-Dipol-Wechselwirkung wäre hinsichtlich der Energien der Metall-Ligand-Bindung eine Abnahme von  $\text{Cu}^+$  nach  $\text{Au}^+$  zu erwarten; durch die hohe Elektrophilie des 6s-Orbitals von  $\text{Au}^+$  gewinnen jedoch dative Wechselwirkungen in Form von partiell Elektronentransfer vom Liganden zum Gold enorm an Bedeutung, sodass der Anteil der kovalenten Bindung in Gold(i)-Komplexen zunimmt, und dies umso mehr, je geringer die Ionisierungsenergie des Liganden ist.<sup>[24,43]</sup> Die Bindungssituationen können mit Blick auf die oben erwähnten Beispiele zusammenfassend folgendermaßen analysiert werden: 1) Ähnlich den Oxonium- und Sulfoniumionen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{H}_3\text{S}^+$  weichen  $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})^+$  und  $\text{Au}(\text{H}_2\text{S})^+$  von der Planarität ab, weil die Liganden als  $\sigma$ -Donor wirken können.<sup>[25]</sup> Wie bereits erwähnt (und in Lit. [35] ausführlich erörtert), ähneln die Bindungseigenschaften von Gold(i) ganz ausgeprägt denen eines Protons. 2) Die außergewöhnlich starke Gold(i)-Ethen-Bindung ( $D(\text{Au}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4) > 65 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) lässt sich auf die gute  $\pi$ -Donoreigenschaft von Ethen zurückführen. Zudem ist die Differenz von  $\text{IE}(\text{C}_2\text{H}_4) = 10.5 \text{ eV}$  und  $\text{IE}(\text{Au}) = 9.35 \text{ eV}$  hinreichend klein, um einen partiellen Elektronentransfer zu  $\text{Au}^+$  zuzulassen. Noch stärker gebunden als  $\text{Au}^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_4$  ist  $\text{Au}^+ \cdot \text{PH}_3$ ; hierfür sind die besseren Donoreigenschaften und die niedrigere Ionisierungsenergie von Phosphan (9.87 eV) gegenüber  $\text{C}_2\text{H}_4$  maßgeblich. 3) Der drastische Einfluss des Liganden auf die Ionisierungsenergie von  $\text{Au}(\text{L})$  (Abbildung 5) kann mit elektronischen Argumenten begründet werden. Wegen des einfach besetzten 6s-Orbitals im neutralen Goldatom ist die Au-L-Wechselwirkung mit *geschlossenschaligen* Liganden L relativ schwach (z.B.  $< 12 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$ ),<sup>[44]</sup> wohingegen  $\text{Au}^+$  starke

elektrostatische und kovalente Wechselwirkungen mit Ladungstransfer eingeht. Ein Vergleich der Bindungsenergien  $D(\text{Au-L})$  und  $D(\text{Au}^+ \cdot \text{L})$  impliziert im Fall von  $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$  eine *Herabsetzung* der Ionisierungsenergie von Gold um nahezu 2.3 eV bei Komplexbildung mit Ethen. Ergebnissen von Häberlen und Rösch<sup>[29]</sup> zufolge ist  $\text{IE}(\text{Au}(\text{PH}_3))$  sogar 2.9 eV niedriger als  $\text{IE}(\text{Au})$ . Wie bereits oben im Zusammenhang mit den Bindungsenergien von Gold(i)-halogeniden erwähnt, trifft auf die Bindung von Gold zu Radikalen ( $\text{X}^\bullet$ ) exakt Gegenteiliges zu. Bei den neutralen Spezies führt die Kopplung der  $5d^{10}6s^1$ -Konfiguration von Gold mit dem ungepaarten Elektron von  $\text{X}^\bullet$  zu einer starken Au-X-Bindung ( $> 70 \text{ kcal mol}^{-1}$  für  $\text{X} = \text{F}$ ), wohingegen bei positiv geladenen Spezies eines der bindenden Elektronen fehlt, was notwendigerweise eine merkliche Schwächung der Bindung zur Folge hat. Offenschalige X-Liganden führen somit zu einer drastischen *Erhöhung* von  $\text{IE}(\text{AuX})$ .<sup>[12a,20]</sup>

### 2.3. Metallcarbenkomplexe

Die durch nackte Übergangsmetallionen  $\text{M}^+$  vermittelte Aktivierung von Methan war bereits Gegenstand zahlreicher grundlegender Gasphasenstudien.<sup>[45]</sup> Die Dehydrierung von Methan ist zwar bei Raumtemperatur mit elektronisch angeregten Metallionen gemäß Gleichung (9) unter Bildung eines Metallcarbenkomplexes,  $\text{M}(\text{CH}_2)^+$ , möglich,<sup>[46]</sup> thermalierte, einfach positiv geladene 3d- und 4d-Übergangsmetalle im Grundzustand reagieren mit Methan jedoch nicht.<sup>[45b,47]</sup>



Um die Dehydrierung von Methan thermoneutral zu gestalten, ist eine Metall-Methyliden-Bindung mit  $D_0(\text{M}^+ \cdot \text{CH}_2) = 111 \text{ kcal mol}^{-1}$  erforderlich. Irikura und Beauchamp berichteten in ihren wegweisenden Arbeiten als Erste über die spontane, stöchiometrische Dehydrierung von Methan durch die Übergangsmetallkationen der dritten Periode,  $\text{M}^+$  ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{W}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$ ), zu Wasserstoff und  $\text{M}(\text{CH}_2)^+$ .<sup>[48,49]</sup> Dieser enorme Reaktivitätsunterschied ist auf die deutlich stärkeren  $\text{M}^+ \cdot \text{CH}_2$ -Bindungen der 5d-Metalle zurückzuführen.<sup>[50]</sup> So sind beispielsweise  $D(\text{Ni}^+ \cdot \text{CH}_2) = 76 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $D(\text{Pd}^+ \cdot \text{CH}_2) = 68 \text{ kcal mol}^{-1}$  erheblich kleiner als im entsprechenden 5d-Komplex mit  $D(\text{Pt}^+ \cdot \text{CH}_2) = 112 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,<sup>[51]</sup> was durch eine relativistische Stabilisierung des Metallcarbenkations  $\text{M}(\text{CH}_2)^+$  hervorgerufen wird.<sup>[50]</sup> Am Beispiel von  $\text{M} = \text{Pt}$  wurde dieser bemerkenswerte Effekt anhand von vollrelativistischen vierkomponentigen Dirac-Fock-Coulomb-Rechnungen unter Einbeziehung von Korrelationseffekten quantifiziert.<sup>[52]</sup> Die Stabilisierung des 6s-Orbitals in dem 5d-Metallkation geht einher mit einer wesentlich besseren Überlappung der  $\pi$ -Orbitale des Carbenfragments mit den  $5d_\pi$ -Orbitalen von Pt als mit den  $3d_\pi$ - und  $4d_\pi$ -Orbitalen von Ni und Pd. Ebenso wurden die Reaktionen von  $\text{Ir}^+$ ,<sup>[47d,53]</sup>  $\text{Pt}^+$ <sup>[54]</sup> und anderen Übergangsmetallkationen mit Methan auf unterschiedlichen Theorieebenen detailliert untersucht.<sup>[55]</sup>

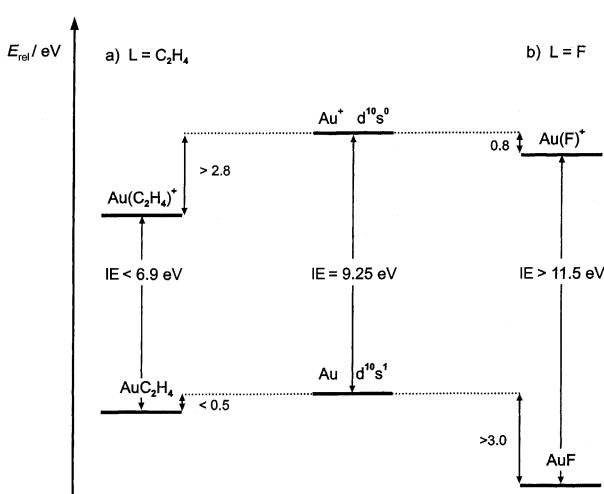
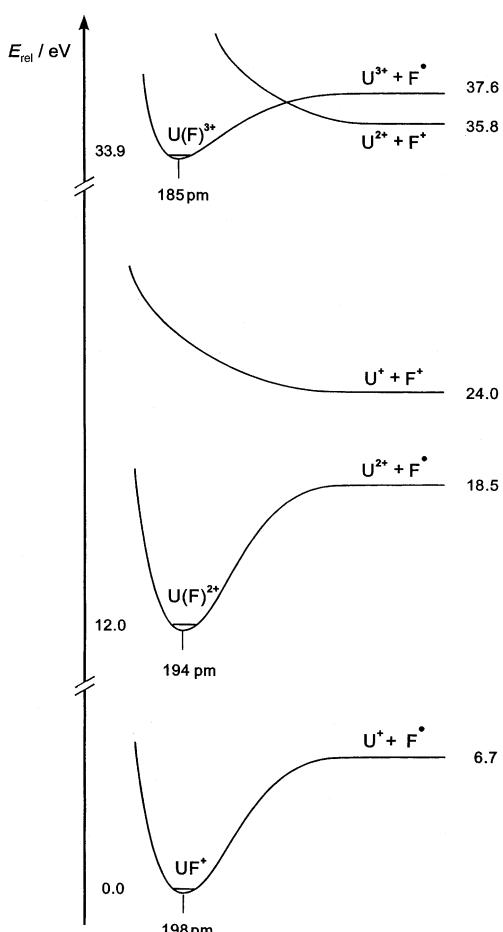


Abbildung 5. Einfluss von Komplexierung auf die Ionisierungsenergie von Gold: a) geschlossenschaliger Ligand,  $\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$ ; b) offenschaliger Ligand,  $\text{X} = \text{F}$ .

## 2.4. Weitere Beispiele für relativistisch stabilisierte Systeme

Einer der Gründe für die vergleichsweise niedrigen Ionisierungsenergien der Actinoide ist die relativistische Destabilisierung der 6d-Orbitale. Diese Abnahme der Ionisierungsenergien, die teilweise denen der Alkalimetalle ähneln (z.B. IE(Ac) = 5.17 eV und IE(Na) = 5.12 eV), ermöglicht die Erzeugung mehrfach geladener Kationen in Oxidations- und Ladungszuständen, die mit anderen Elementen – wenn überhaupt – nur sehr schwierig zu erreichen sind. So können die zweiatomigen Kationen  $UF^{n+}$  ( $n=1-3$ ) durch dissoziative Elektronenionisierung von  $UF_6$  erzeugt werden. Ausgesprochen beachtlich ist die Tatsache, dass nicht nur das Mono- und Dikation thermochemisch stabil sind, sondern sogar zweiatomiges  $UF^{3+}$  gegen eine um 1.9 eV endotherme Coulomb-Explosion gemäß Gleichung (10) stabil ist (Abbildung 6).<sup>[56,57]</sup> Im Unterschied hierzu existiert metastabiles  $TiF^{3+}$  zwar in einem lokalen Minimum, ist aber instabil gegen eine um mehr als 5 eV exotherme Ladungsseparation nach Gleichung (11).<sup>[58]</sup>



**Abbildung 6.** Stabilitätsdiagramm der zweiatomigen  $UF^{n+}$ -Ionen ( $n=1-3$ ) und der dazugehörigen Dissoziationsasymptoten. Die Energieachse ist nicht proportional (aus Lit. [56]).

Ein besonders faszinierender Fall verdient an dieser Stelle erwähnt zu werden. Der Vergleich der Mo-O-Bindungsstärken in  $MoO^+$  und  $MoO_2^+$  zeigt, dass für das Monoxidkation die nichtrelativistisch berechnete Bindungsenergie von  $D(Mo^+-O) = 88 \text{ kcal mol}^{-1}$  im relativistischen Bild auf  $107 \text{ kcal mol}^{-1}$  ansteigt, während im Dioxidkation der nicht-relativistische mit dem relativistischen Wert für  $D(OMo^+-O)$  von  $122 \text{ kcal mol}^{-1}$  innerhalb der Rechengenauigkeit identisch ist.<sup>[59]</sup> Relativität ist also äußerst wichtig für  $MoO^+$ , jedoch vernachlässigbar für  $MoO_2^+$ . Die Ursache für diesen ungewöhnlich großen Unterschied liegt in der starken 5s-Besetzung im  $MoO^+$ -Molekül, die hingegen in  $Mo^{+}(^6S)$  und  $MoO_2^+(^2A_1)$  klein ist. Die relativistische Absenkung des 5s-Orbitals resultiert somit aus einer unterschiedlichen Stabilisierung, die für  $MoO^+$  besonders ausgeprägt ist. Der relativistische Effekt ist deshalb besonders bemerkenswert, weil er gewöhnlich bei den 4d-Elementen als vernachlässigbar eingestuft wird.<sup>[60]</sup>

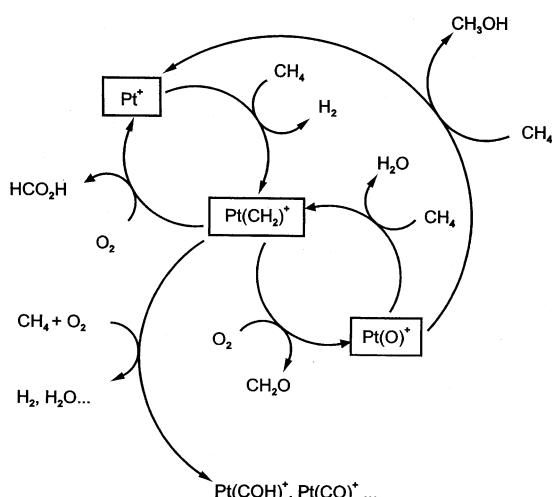
## 3. Einfluss relativistischer Effekte auf die Reaktivität

### 3.1. Gasphasenreaktionen von $M(CH_2)^+$

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über die Gasphasenreaktionen einiger  $M(CH_2)^+$ -Komplexe mit molekularem Sauerstoff, verschiedenen Nucleophilen wie  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $H_2O$  und  $H_2S$  und  $CO_2$  im Hinblick auf die intrinsischen mechanistischen Details dieser wichtigen Kupplungsreaktionen geben, bei denen Methan unter anderem zu  $CH_3OH$ ,  $CH_2O$ ,  $CH_3CO_2H$ ,  $HCN$  und anderen C-Heteroatom-Kupplungsprodukten umgesetzt wird. Auf eine ausführliche Beschreibung der experimentellen und theoretischen Methoden wird an dieser Stelle verzichtet; vielmehr können diese in den angegebenen Literaturstellen sowie mehreren Übersichtsartikeln zur Gasphasenchemie von Metallionen nachgelesen werden.<sup>[45,47b,61]</sup> Ferner wird der Vergleich von nicht-relativistischen mit relativistischen Effekten nicht explizit thematisiert, denn Reaktivität wird ausschließlich durch thermochemische und kinetische Aspekte bestimmt, und nichtrelativistische Betrachtungen der Reaktivitätsmuster von „schweren“ Elementen sind nahezu bedeutungslos (siehe oben). Schließlich sei daran erinnert, dass bei schweren Elementen Spinauswahlregeln wegen starker Spin-Bahn-Kopplung kaum eine Bedeutung haben, während für leichtere Metalle (und deren Derivate) Spinverbote als entscheidende Faktoren Einfluss auf die Reaktivität ausüben.<sup>[62]</sup>

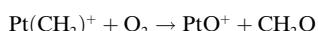
#### 3.1.1. Oxidation von $Pt(CH_2)^+$ mit molekularem Sauerstoff

Die Entdeckung<sup>[63]</sup> der bis dahin beispiellosen  $Pt^+$ -vermittelten katalytischen Partialoxidation von Methan mit molekularem Sauerstoff zu Methanol, Formaldehyd und höheren Oxidationsprodukten (siehe Schema 1), hat einiges Interesse geweckt. Ein Schlüsselintermediat im Katalysezyklus ist das Platincarben  $Pt(CH_2)^+$ , das gemäß Gleichung (9) mit einer Effizienz von  $\phi = 0.8$  gebildet wird.<sup>[64]</sup> Im Folgeschritt reagiert dieses Carben mit  $O_2$  zu atomarem  $Pt^+$  (70 %)



**Schema 1.** Katalytische Oxidation von Methan in Gegenwart von atomarem  $\text{Pt}^+$  und molekularem Sauerstoff (aus Lit. [63]).

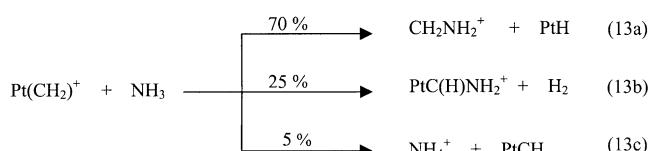
unter Freisetzung von neutralem  $\text{HCO}_2\text{H}$ ; parallel dazu entstehen  $\text{PtO}^+$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  (30 %), wobei  $\text{PtO}^+$  anschließend als effektives Oxidationsmittel<sup>[66]</sup> für  $\text{CH}_4$  unter Bildung der beiden Komplexe  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+/\text{H}_2\text{O}$  (75 %) und  $\text{Pt}^+/\text{CH}_3\text{OH}$  (25 %) wirkt. Regenerierung von  $\text{Pt}^+$  schließt den Katalyzyklus. Durch quantenchemische Rechnungen inklusive skalar-relativistischen sowie Spin-Bahn-Effekten konnte ein Einblick in die mechanistischen Details dieser komplizierten Reaktionssequenz gewonnen werden.<sup>[54c]</sup> Einige der in Schema 1 gezeigten Reaktionsschritte entsprechen bekannten Reaktionen metallorganischer Spezies, wie etwa oxidativer Addition, reduktiver Eliminierung oder Wasserstofftransfer. Aber auch ungewöhnliche Reaktionstypen sind beteiligt, z. B. einer der Schlüsselschritte der Sequenz [Gl. (12)], der nicht mit einem formalen Metatheseprozess verwechselt werden darf; laut quantenchemischen Rechnungen verläuft die Reaktion auf einer außerordentlich komplexen Potentialenergiefläche, die mindestens vier diskrete Minima aufweist.



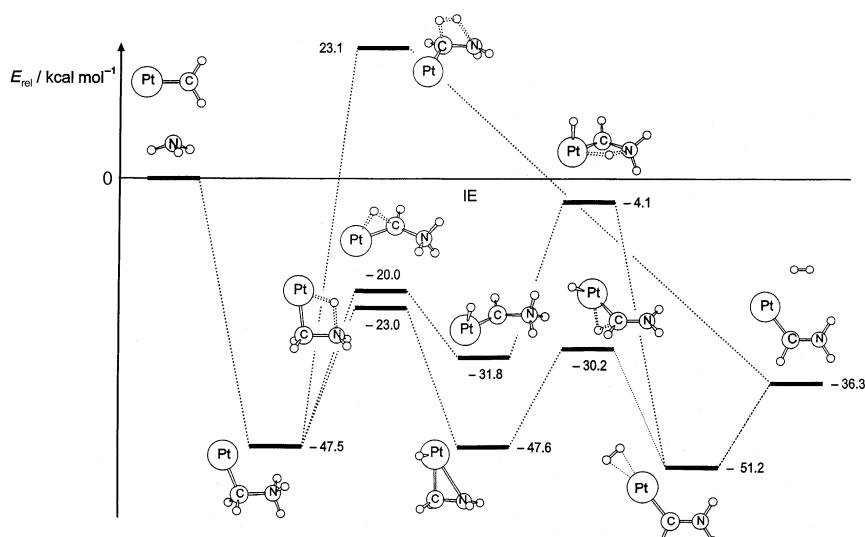
### 3.1.2. Platin-vermittelte Kupplung von Methan und kleinen Nucleophilen: Modelle für C-N-, C-P-, C-O- und C-S-Kupplung<sup>[68d]</sup>

Der Schwerpunkt dieses Abschnitts soll auf den Systemen  $\text{Pt}^+/\text{CH}_4/\text{NH}_3$  und  $\text{Pt}^+/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$  liegen, während die Reaktionen von  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  mit  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  nur kurz erwähnt werden. Allen vier Prozessen ist das kationische Platincarben,  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$ , als Intermediat gemein.

Mit  $\text{NH}_3$  reagiert  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  schnell ( $\phi = 0.3$ ) unter Bildung von  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ ,  $\text{Pt}(\text{C}(\text{H})\text{NH}_2)^+$  und  $\text{NH}_4^+$  gemäß Gleichung (13).<sup>[67]</sup>

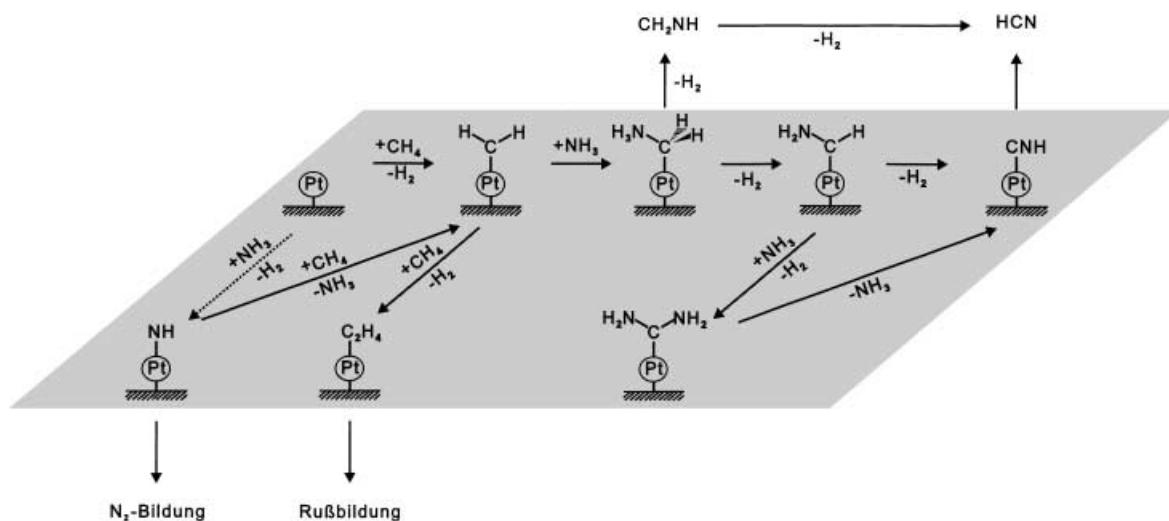


Während die Bildung von  $\text{NH}_4^+$  lediglich eine einfache Säure-Base-Reaktion ist, wird in den beiden anderen Reaktionskanälen eine C-N-Kupplung erreicht. Im Hauptkanal entsteht in einer mit  $23 \text{ kcal mol}^{-1}$  exothermen Reaktion (bezogen auf die getrennten Reaktanten  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+/\text{NH}_3$ )  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ , wobei alle stationären Punkte unterhalb des Eintrittskanals liegen.<sup>[67b]</sup> Der zweite Reaktionspfad liefert unter Dehydrierung den Platinamincarbenkomplex  $\text{Pt}(\text{C}(\text{H})\text{NH}_2)^+$ ; die drei möglichen Mechanismen für dessen Bildung sind in Abbildung 7 dargestellt. Energetisch am günstigsten ist der Reaktionsweg über eine  $\text{Pt}^+$ -vermittelte



**Abbildung 7.** Potentialenergiefläche für die Dehydrierung von  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+/\text{NH}_3$  zu  $\text{Pt}(\text{C}(\text{H})\text{NH}_2)^+$ , berechnet auf B3LYPZP//B3LYPDZP-Niveau inklusive Nullpunktschwingsungsenergiokorrektur; Ladungen sind nicht angegeben (aus Lit. [67b]).

Aktivierung der N-H-Bindung des metallorganischen Ions  $\text{Pt}(\text{CH}_2\text{NH}_3)^+$ , gefolgt von einer C-H-Aktivierung der Methylengruppe mit anschließendem  $\text{H}_2$ -Verlust. Deutlich ungünstiger ist die umgekehrte Reaktionssequenz, in der zuerst eine [1,2]-Wasserstoffwanderung erfolgt und dann die [1,3]-Wanderung des Wasserstoffs von N zu Pt. Während in diesen beiden Routen Platin als Katalysator direkt in das Reaktionsgeschehen eingreift, kann die direkte [1,2]-Eliminierung von  $\text{H}_2$  aus der C-N-Einheit, bei der Pt lediglich als „Zuschauer“ teilnimmt, aus energetischen Gründen verworfen werden ( $23 \text{ kcal mol}^{-1}$  oberhalb der Energie der Reaktanten).<sup>[67b]</sup> Ergänzende experimentelle Untersuchungen (einschließlich Markierungsexperimente und Charakterisierung der Produkte und Intermediate) und quantenchemische Berechnung der Potentialflächen ermöglichten die Formulierung eines mechanistischen Szenarios (siehe Schema 2) des



**Schema 2.** Elementarschritte im Degussa-Prozess (aus Lit. [67b]).

Degussa-Prozesse zur Bildung von HCN aus  $\text{CH}_4$  und  $\text{NH}_3$  [Gl. (14)].



Demnach wird HCN auf zwei miteinander konkurrierenden Reaktionswegen gebildet: einem oberflächengebundenen Pfad, der über das Platinamincarbén führt, und einer Gasphasenroute über die Bildung und sukzessive Dehydrierung von Methanimin. Beiden Wegen ist die  $\text{Pt}^+$ -vermittelte Aktivierung von Methan gemein. Entscheidender Faktor ist jedoch die beachtliche Selektivität: Atomares  $\text{Pt}^+$  reagiert ausschließlich mit Methan (und nicht mit  $\text{NH}_3$ ), während der resultierende Komplex  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  bevorzugt mit  $\text{NH}_3$  reagiert. Eine Oligomerisierung mit  $\text{CH}_4$  verläuft mit deutlich niedriger Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>[48, 68a]</sup>

Von zentraler Bedeutung ist die Frage, ob der Gasphasenprozess der metallvermittelten C-N-Kupplung [Gl. (13)] bei der Funktionalisierung von Methan auf Platin beschränkt ist, oder ob auch andere Metallkationen den Aufbau von C-N-Bindungen gemäß Gleichung (15) vermitteln. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen mit ausgewählten 3d-, 4d- und 5d-Elementen  $M^+$  ausgeführt ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{W}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Au}$ ).<sup>[67b]</sup>



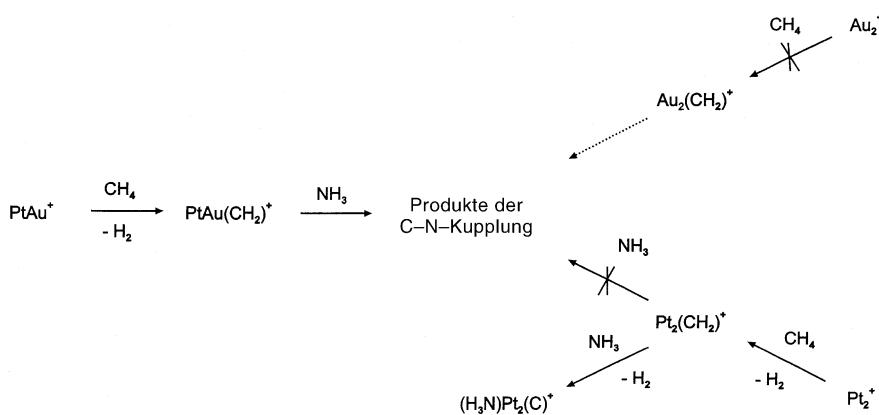
Die Carbene der 3d-Metalle  $\text{Fe}^+$  und  $\text{Co}^+$  sind unreaktiv gegenüber Ammoniak, was jedoch nicht ursächlich mit den Trends von  $D(M^+-\text{CH}_2)$  zusammenhängt; vielmehr sind hierfür orbitalgesteuerte Faktoren bei nucleophilem Angriff von  $\text{NH}_3$  auf  $M(\text{CH}_2)^+$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$ ) maßgeblich. Die 4d- und 5d-Metallcarbene von Rh, W, Os und Ir reagieren mit moderater Effizienz mit  $\text{NH}_3$ . In der Reaktion von  $\text{Rh}(\text{CH}_2)^+$  mit  $\text{NH}_3$  sind die Hauptprodukte kationisches Rhodium,  $\text{Rh}^+$ , und  $\text{CH}_3\text{NH}_2^-$  – ein für Pt und die anderen 5d-Metalle nicht beobachteter Reaktionskanal. Nur zwei Reaktionspfade existieren für die 5d-Metallcarbene  $\text{W}(\text{CH}_2)^+$ ,  $\text{Os}(\text{CH}_2)^+$  und  $\text{Ir}(\text{CH}_2)^+$ , nämlich Dehydrierung und Säure-Base-Reak-

tion zu  $\text{NH}_4^+$  und neutralem MCH; diese Carbinspezies können konzeptionell als Vorstufen zur Rußbildung angesehen werden. In der hoch effizienten ( $\phi = 0.60$ ) Reaktion von  $\text{Au}(\text{CH}_2)^+$  mit  $\text{NH}_3$  entsteht ausschließlich  $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$  zusammen mit neutralem AuH [Gl. (16)]. Die Reaktion ist



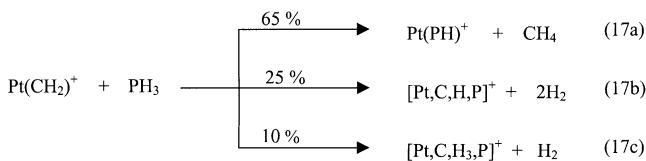
aufgrund einer im Vergleich zum  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+/\text{NH}_3$ -System schwachen  $\text{Au}^+-\text{CH}_2^-$ - und einer starken Au-H-Bindung mit  $\Delta H = -43 \text{ kcal mol}^{-1}$  stark exotherm. Die relevanten Bindungsenergien (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) sind:  $D_0(\text{Au}^+-\text{CH}_2) \leq 88.9$ ,  $D_0(\text{Pt}^+-\text{CH}_2) = 112.5$ ,  $D_0(\text{Au}-\text{H}) = 77.5$  und  $D_0(\text{Pt}-\text{H}) = 78.1$ .<sup>[67b-f]</sup> Da aber  $\text{Au}^+$  nicht in der Lage ist, Methan spontan zu aktivieren, verbleibt  $\text{Pt}^+$  unter allen untersuchten Elementen als das effizienteste Metall, denn es vereint zwei essenzielle Eigenschaften in einer äußerst günstigen Weise: 1) die Fähigkeit, Methan, nicht aber Ammoniak, zu aktivieren und 2) den bevorzugten Angriff des Metallcarbens durch Ammoniak, und nicht durch Methan. Da der  $\text{Au}(\text{CH}_2)^+$ -Komplex ebenfalls mit  $\text{NH}_3$  reagiert, ist es naheliegend, Experimente mit heteronuclearen  $\text{Pt}_x\text{Au}_y^+$ -Clustern auszuführen, und erste Untersuchungen mit dem gemischten zweiatomigen Cluster  $\text{PtAu}^+$  sind äußerst vielversprechend.<sup>[68b]</sup> So aktiviert beispielsweise  $\text{Pt}_2^+$  zwar effizient  $\text{CH}_4$ , der resultierende  $\text{Pt}_2(\text{CH}_2)^+$ -Komplex reagiert jedoch mit  $\text{NH}_3$  nicht weiter zu C-N-Kupplungsprodukten. Auf der anderen Seite ist homonucleares  $\text{Au}_2^+$  nicht in der Lage, Methan zu aktivieren. Demgegenüber dehydriert heteronucleares  $\text{PtAu}^+$  Methan, und der resultierende Komplex  $\text{PtAu}(\text{CH}_2)^+$  kuppelt effizient mit  $\text{NH}_3$  (Schema 3).<sup>[68b]</sup> Dieses Beispiel demonstriert eindrucksvoll, wie eine Bindungsaktivierung in der Gasphase durch kooperative Effekte in Dimetalclustern gesteuert werden kann; zukünftige Arbeiten werden dieses Konzept vermutlich weiter ausbauen.

Bei der Reaktion von  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  mit  $\text{PH}_3$  ( $\phi = 0.62$ ), dem Ammoniak-Analogon der dritten Periode, sind  $\text{Pt}(\text{PH})^+$  und  $\text{CH}_4$  die Hauptprodukte.<sup>[69]</sup> Die gegenüber dem  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+/\text{NH}_3$ -System unterschiedliche Produktverteilung (keine Bil-



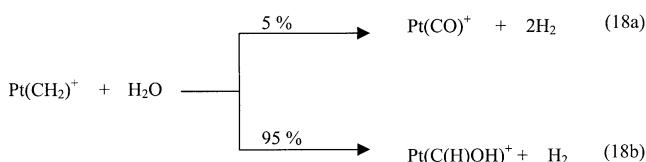
**Schema 3.** Reaktivitätssteuerung der Bindungsaktivierung und Fragmentkupplung durch kooperative Effekte in den Dimetallclustern  $\text{PtAu}^+$ ,  $\text{Pt}_2^+$  und  $\text{Au}_2^+$  (aus Lit. [68b]).

dung von  $\text{PH}_4^+$  und  $\text{CH}_2\text{PH}_2^+$ ; man vergleiche die Reaktionen (13) und (17)) lässt sich auf zwei Faktoren zurückführen: 1) die schwächere Basizität von  $\text{PH}_3$  (gegenüber  $\text{NH}_3$ )

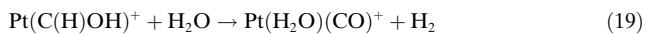


und 2) die weniger günstige  $\pi$ -Wechselwirkung mit Phosphor. Interessanterweise reagiert das Hauptprodukt  $\text{Pt}(\text{PH})^+$  konsekutiv mit überschüssigem  $\text{PH}_3$  zu  $[\text{PtP}_m\text{H}_n]^+$  ( $m = 1-6$ ,  $n = 0-3$ ). Sättigung wird nach Addition von sechs Phosphoratomen erreicht, wobei experimentelle Indizien auf die Existenz von  $\text{P}_2$ -Einheiten anstelle von intakten  $\text{P}_4^-$  bzw.  $\text{P}_6$ -Gruppen in diesem Pt-Cluster hinweisen.<sup>[70]</sup>

Trotz einiger Ähnlichkeiten weist die Reaktion von  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  deutliche Unterschiede zu dem  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+/\text{NH}_3$ -System auf. Beispielsweise ist die Effizienz der Reaktion, Gleichung (18), extrem niedrig ( $\phi = 0.002$ ).



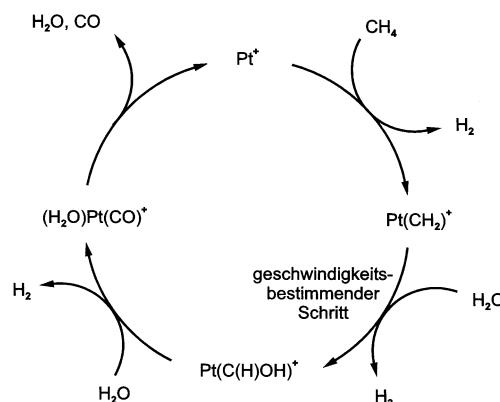
Der eingangs gebildete Platinhydroxycarbenkomplex  $\text{Pt}(\text{C(H)OH})^+$  entsteht wegen schneller Folgereaktion mit weiterem  $\text{H}_2\text{O}$  [Gl. (19)] in nur geringer stationärer Kon-



zentration. Interessanterweise ist die Kombination der Bildung von  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  aus  $\text{Pt}^+/\text{CH}_4$  mit der anschließenden

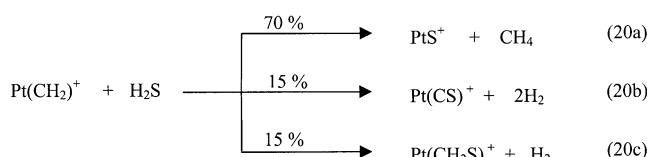
Reaktion mit zwei Wassermolekülen zu  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})^+$  ein konzeptionelles Gasphasenmodell für die Platin-vermittelte Erzeugung von Wassergas (Schema 4).

Wie bereits erwähnt, ist nicht die Methanaktivierung sondern die Addition von  $\text{H}_2\text{O}$  an  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Sequenz zur Bildung von  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})^+$  (Schema 4). Ferner gehen thermalisierte Ionen in Gasphasenreaktionen des hier beschriebenen Typs nur exotherme oder thermoneutrale Ion-Molekül-Reaktionen ein, sodass die Sequenz nach exothermer Bildung von  $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})^+$  endet. Thermochemischen Abschätzungen zufolge erfordert die Freisetzung der Liganden  $\text{H}_2\text{O}$  und CO und die Regeneration des freien  $\text{Pt}^+$ -„Katalysators“ eine Energiezufluss von  $102 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[54c]</sup> Diese energetische Situation ist analog zu vielen Systemen in der heterogenen Katalyse, bei denen die Produkte vom katalytischen Zentrum ebenfalls durch „Aufheizen“ freigesetzt werden.



**Schema 4.** Gasphasenmodell für eine  $\text{Pt}^+$ -vermittelte Wassergasreaktion:  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$  (aus Lit. [69]).

In der relativ effizienten ( $\phi = 0.32$ ) Reaktion von  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  gemäß Gleichung (20) entstehen  $\text{Pt}(\text{CS})^+$



und  $\text{Pt}(\text{CH}_2\text{S})^+$  in jeweils 15 % Ausbeute. Außerdem findet in aufeinander folgenden Dehydrierungen in Reaktionen von  $\text{Pt}(\text{S})^+$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  eine Schwefelsättigung unter Bildung von  $\text{Pt}(\text{S}_4)^+$  statt.<sup>[69]</sup>

Zusammenfassend können in den Ion-Molekül-Prozessen von  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  mit den Nucleophilen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  vier generelle Reaktionstypen unterschieden werden:

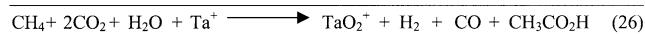
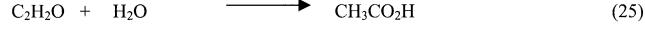
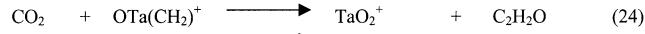
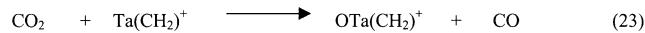
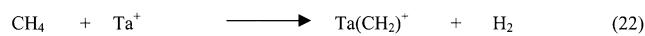
- Kohlenstoff-Heteroatom-Kupplung bei nucleophilem Angriff von sowohl  $\text{NH}_3$  als auch  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- Kohlenstoff-Heteroatom-Kupplung mit  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei die Dehydrierung Markierungsexperimenten zufolge im ersten Schritt durch Aktivierung der Heteroatom-Wasserstoff-Bindung am Platinzentrum stattfindet, und nicht über einen nucleophilen Angriff am Carben-kohlenstoffatom verläuft.
- Verlust von Methan nach Aktivierung der Element-Wasserstoff-Bindung anstelle der oben beschriebenen  $\text{H}_2$ -Eliminierung;
- Bildung der neuartigen Platinkomplexe  $\text{Pt}(\text{S}_2)^+$  und  $\text{Pt}(\text{P}_2)^+$  in den Reaktionen mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{PH}_3$  durch den im vorigen Punkt beschriebenen formalen Metathese-schritt und anschließende Dehydrierung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{PH}_3$ .

### 3.1.3. Kupplung von Methan und Kohlendioxid durch $\text{Ta}(\text{CH}_2)^+$

Die selektive Aktivierung von Alkan-C-H-Bindungen nannte Sir Derek Barton den „Heiligen Gral“ der Chemie,<sup>[71]</sup> eine wegen ihrer inhärenten thermochemischen und kinetischen Hinderung sogar noch größere Herausforderung – wenn nicht gar „Traumchemie“ schlechthin – ist die simultane Kupplung von Alkanen mit  $\text{CO}_2$  nach Gleichung (21).



In der ökonomisch besonders wichtigen Synthese von Essigsäure ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) aus  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  müssen für eine erfolgreiche metallvermittelte Umsetzung mehrere Voraussetzungen hinsichtlich des Metalls [M] erfüllt sein: 1) Es muss sowohl  $\text{CH}_4$  als auch  $\text{CO}_2$  aktivieren können, und 2) sowohl die Kupplung der Fragmente am Metallzentrum wie auch die anschließende Freisetzung des Produkts und gleichzeitige Regenerierung des Katalysators müssen gewährleistet sein. Bisherige Erfolge sind jedoch enttäuschend spärlich, aber zumindest konnten einige der elementaren Kupplungsschritte in Gegenwart von  $\text{Ta}^+$  in einer *stöchiometrischen* Variante realisiert werden.<sup>[72]</sup>  $\text{CO}_2$  wird zwar effizient von  $\text{Ta}^+$  unter Bildung von  $\text{TaO}^+$  und  $\text{TaO}_2^+$  reduziert, jedoch aktiviert keines der beiden entstehenden Oxide  $\text{CH}_4$  – ganz anders als viele Oxide später Übergangsmetalle in der Gasphase.<sup>[61b]</sup> Das Carben  $\text{Ta}(\text{CH}_2)^+$ , das in einer effizienten Reaktion von  $\text{CH}_4$  mit  $\text{Ta}^+$  gemäß Gleichung (22) entsteht,<sup>[47c, 48a–c, 54a, 63]</sup> kann hingegen  $\text{CO}_2$  schnell ( $\phi > 0.95$ ) zu CO unter Bildung von  $\text{OTa}(\text{CH}_2)^+$  reduzieren [Gl. (23)].  $\text{OTa}(\text{CH}_2)^+$  reagiert



langsam ( $\phi = 0.20$ ) mit einem weiteren Äquivalent  $\text{CO}_2$  ausschließlich zum Dioxidkation  $\text{TaO}_2^+$ . Treibende Kraft hierfür ist die starke Oxophilie des Tantals. Thermochemischen Daten und mechanistischen Überlegungen zufolge handelt es sich bei dem neutralen Reaktionsprodukt  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  aus Gleichung (24) um Keten, ein Essigsäureäquivalent. Die Gesamtreaktion bleibt bezüglich  $\text{Ta}^+$  zwar stöchiometrisch, die Sequenz der Gleichungen (22)–(25) zeigt aber, dass auf molekularem Niveau die Kupplung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  prinzipiell realisierbar ist [Gl. (26)]. Äußerst ausschlussreich für den Einblick in Elementarschritte und Reaktionsmechanismen dieses Systems waren quantenchemische Rechnungen von Sändig und Koch.<sup>[73]</sup> So verläuft die Dehydrierung von  $\text{CH}_4$  durch  $\text{Ta}^+$ , im Unterschied zum  $\text{Pt}^+/\text{CH}_4$ -System,<sup>[50, 52a, 54c, d]</sup> nicht adiabatisch auf einer Potentialfläche, sondern über mehrere Spinzustände auf mehreren Spinflächen. Ferner entsteht, anders als bei der *nicht-metatheseartigen* Oxidation von  $\text{Pt}(\text{CH}_2)^+$  mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{PtO}^+$  und  $\text{CH}_2\text{O}$  (siehe oben),<sup>[54c]</sup> das Keten im Kupplungsschritt [Gl. (24)], wie bereits ursprünglich angenommen,<sup>[72]</sup> in einem Metatheseprozess.

## 4. Weitere Systeme

Die bislang beschriebenen Beispiele konzentrierten sich weitgehend auf d-Elemente. Aus Platzgründen können an dieser Stelle viele weitere bemerkenswerte, durch Lanthanoide,<sup>[74]</sup> Actinoide<sup>[75]</sup> und deren Oxide<sup>[76]</sup> vermittelte Umwandlungen nicht im Detail beschrieben werden. Es soll daher summarisch auf folgende Systeme hingewiesen sein: Relativistische Effekte ermöglichen so verschiedenartige Reaktionen wie C-C-Kupplung,<sup>[77]</sup> selektive, mehrfache C-F-Aktivierung,<sup>[78]</sup> Olefinoxidierung<sup>[79]</sup> und Alkadienoligomerisierung.<sup>[76c]</sup> In diesem Zusammenhang sei die von Gibson entwickelte Methode zur Untersuchung der Gasphasenchemie von „heißen“ Elementen wie Plutonium erwähnt,<sup>[80]</sup> deren Eigenschaften durch relativistische Effekte deutlich geprägt sind.

## 5. Fazit

Dieser Aufsatz sollte aufzeigen, dass die Gasphasenchemie von Übergangsmetallen, Lanthanoiden und Actinoiden signifikant durch relativistische Effekte beeinflusst wird. Qualitativ werden diese Effekte ersichtlich beim Vergleich von bestimmten strukturellen Eigenschaften, thermochemischen Daten oder Reaktivitätsmustern in einer Gruppe von Metallen, z.B. anhand der Trends in der Chemie der Münzmetalle Cu, Ag und Au oder der Rolle der Oxidationsstufen bei einem gegebenen Metall. Ebenso herangezogen wird die Analyse von thermochemischen Daten, z.B. Änderungen in der Ionisierungsenergie von Gold bei Komplexierung mit geschlossenschaligen oder offenschaligen Liganden. So überrascht es nicht, dass die Chemie der 5d-Metalle in Bezug auf C-H-Aktivierung und Kohlenstoff-Heteroatom-Kupplung größtenteils eine direkte Folge der Relativität ist. Um relativistische Effekte quantifizieren zu können, müssen

jedoch die experimentellen Resultate mit den Ergebnissen adäquater quantenchemischer Rechnungen verknüpft werden. Es ist somit die Kombination aus Experiment und Theorie, die den geforderten Einblick ermöglicht. Zweifelsohne hat der genauere Blick auf die Chemie und Physik isolierter (und meist einfacher) Moleküle unser Verständnis für relativistische Effekte in alltäglichen chemischen Systemen entscheidend vorangebracht.<sup>[81]</sup> Je nach Definition des Begriffs „wichtig“ und je nach der zu erforschenden Eigenschaft eines Systems gilt nach Pyykkö:<sup>[3c]</sup> „relativistic energy contributions are already needed for H<sub>2</sub><sup>+</sup> and H<sub>2</sub>...“. Welch ein fundamentaler Blickwandel seit Diracs Urteil von 1929 über die Bedeutungslosigkeit relativistischer Effekte in alltäglichen chemischen Reaktionen!

*Die Arbeiten an der TU Berlin wurden durch großzügige finanzielle Förderung von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG, der Bayer AG und der Degussa AG unterstützt. Dem Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik, Berlin, sei für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit gedankt. Ich selber hätte jedoch allein nichts erreichen können ohne die praktischen, konzeptionellen und intellektuellen Beiträge meiner Arbeitsgruppe wie auch die internationale Zusammenarbeit mit zahlreichen Kollegen. Für die technische Unterstützung bei der Vorbereitung dieses Aufsatzes durch Andrea Beck und Maria Schlangen sei ebenso gedankt wie für die hilfreichen Kommentare von Professor Christoph van Wüllen.*

Eingegangen am 20. Januar 2003 [A572]

Übersetzt von Dipl.-Chem. Martin Diefenbach, Berlin

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, *123*, 714.
- [2] a) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1928**, *117*, 610; b) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1928**, *118*, 351.
- [3] a) K. S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 271; b) P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276; c) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563; d) B. A. Hess, *Ber. Bunsen-Ges.* **1997**, *101*, 1; e) N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *1*; f) P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3573.
- [4] N. Bartlett, *Gold Bull.* **1998**, *31*, 22.
- [5] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006.
- [6] a) H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 419; b) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, *1*; c) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, *3*; d) H. Schmidbaur, A. Hamel, N. W. Mitzel, A. Schier, S. Nogai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4916.
- [7] a) A. Görling, N. Rösch, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3986; b) O. D. Häberlen, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8241.
- [8] a) J. Li, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 586; b) P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 133; c) L. Magnko, M. Schweizer, G. Ranhot, M. Schütz, H. Stoll, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1006.
- [9] a) *Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics* (Hrsg.: B. A. Hess), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; b) D. Schröder, M. Diefenbach, H. Schwarz, A. Schier, H. Schmidbaur in *Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics* (Hrsg.: B. A. Hess), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, Kap. 7.
- [10] D. Schröder, J. Hrušák, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Kläpötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 212.
- [11] *Gmelin Handbook, Au Suppl. Vol. B1*, Springer, Berlin, **1992**, S. 113.
- [12] a) P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, M. J. Liddell, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 245; b) P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7261; c) P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762.
- [13] a) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998**, *172*, 181; b) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 91; c) F. Cacace, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3839.
- [14] S. Andreev, J. J. BelBruno, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 490.
- [15] C. J. Evans, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1560.
- [16] a) J. K. Laerdahl, T. Saue, K. Faegri, Jr., *Theor. Chim. Acta* **1997**, *97*, 177; b) M. Iliáš, P. Fardík, M. Urban, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5263.
- [17] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 392.
- [18] J. R. Brown, P. Schwerdtfeger, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, *13*, 485.
- [19] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 362.
- [20] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624.
- [21] *Gmelin Handbook, Au Suppl. Vol. B1*, Springer, Berlin, **1992**, S. 189.
- [22] D. Schröder, R. Brown, P. Schwerdtfeger, X.-B. Wang, X. Yang, L.-S. Wang, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 311.
- [23] a) S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117; b) T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454.
- [24] D. Schröder, J. Hrušák, R. H. Hertwig, W. Koch, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 312.
- [25] J. Hrušák, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 416.
- [26] R. H. Hertwig, J. Hrušák, D. Schröder, W. Koch, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 194.
- [27] T. K. Dargel, R. H. Hertwig, W. Koch, H. Horn, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3876.
- [28] J. Hrušák, D. Schröder, R. H. Hertwig, W. Koch, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 1284.
- [29] O. D. Häberlen, N. Rösch, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4970.
- [30] R. H. Hertig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12253.
- [31] R. F. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon, Oxford, **1994**.
- [32] Ein Beispiel sowie weiterführende Literatur finden sich in: B. R. Bender, G. J. Kubas, L. H. Jones, B. I. Swanson, J. Eckert, K. B. Capps, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9179.
- [33] D. Schröder, R. Wesendrup, R. H. Hertwig, T. K. Dargel, H. Grauel, W. Koch, B. R. Bender, H. Schwarz, *Organometallics* **2000**, *19*, 2608.
- [34] a) R. H. Hertwig, J. Hrušák, D. Schröder, W. Koch, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 194; b) T. K. Dargel, R. H. Hertwig, W. Koch, *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 583; c) D. Schröder, P. Brown, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *203*, 155.
- [35] H. Schmidbaur, S. Hofreiter, M. Paul, *Nature* **1995**, *377*, 503.
- [36] a) M. N. Glukhovtsev, A. Pross, A. Nicolaides, L. Radom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2347; b) G. Bouchoux, M. Yañez, O. Mo, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185–187*, 241; c) D. Kuck, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 583; d) D. Kuck, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *213*, 101.
- [37] a) J. Hrušák, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *78*, 203; b) J. Hrušák, D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*,

- 2015; c) M. Tkaczyk, A. G. Harrison, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 132, 73.
- [38] Die faszinierende molekulare Architektur von mehrfach aurierten Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffdikationen,  $O(AuL)_4^{2+}$ ,  $N(AuL)_5^{2+}$  und  $C(AuL)_6^{2+}$ , ist in Lit. [35] und [39] beschrieben. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass diese mehrfach geladenen Kationen als Analoga der schwer fassbaren Dikationen  $OH_4^{2+}$ ,  $NH_5^{2+}$  und  $CH_6^{2+}$ , deren Existenz sowohl in der Gasphase (Lit. [40]) als auch in kondensierter Phase (Lit. [41]) vorgeschlagen wurde, angesehen werden können. Einmal mehr fällt auch hier die beachtliche Ähnlichkeit zwischen  $Au^+$  und  $H^+$  ins Auge.
- [39] a) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 391; b) A. Schier, A. Grolmann, J. M. López de Luzuriaga, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 547.
- [40] K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Angew. Chem. 1989*, 101, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1321.
- [41] a) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 767; b) G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1393.
- [42] a) H. Basch, T. Hoz in *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups*, Vol. 2, Suppl. C (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1994**, S. 1; b) I. Antes, S. Dapprich, G. Frenking, P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2089.
- [43] Diesbezüglich ist die Natur der Bindung in  $Au(C_6H_6)_4^+$  besonders faszinierend, denn die Ionisierungsenergien von Gold und Benzol sind nahezu identisch. Diese Aspekte werden in Lit. [34b] ausführlich erörtert.
- [44] G. Nicholas, F. Spiegelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5410.
- [45] a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1433; b) J. C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 213.
- [46] a) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 962; b) R. Georgiadis, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 7067.
- [47] a) M. P. Irion, A. Selinger, *Ber. Bunsen-Ges.* **1989**, 93, 1408; b) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 315; c) S. W. Buckner, T. J. McMahon, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3511; d) J. K. Perry, G. Ohanessian, W. A. Goddard III, *Organometallics* **1994**, 13, 1870.
- [48] a) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 75; b) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2769; c) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8344.
- [49] Übersicht: H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 2319.
- [50] C. Heinemann, R. H. Hertwig, R. Wesendrup, W. Koch, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 495.
- [51] X.-G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5563.
- [52] a) C. Heinemann, H. Schwarz, W. Koch, K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4642; b) F. Rakowitz, C. M. Marian, B. Schimelpfennig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 2481.
- [53] D. G. Musaev, K. Morokuma, *Isr. J. Chem.* **1993**, 33, 307.
- [54] a) C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 239, 75; b) J. J. Carroll, J. C. Weisshaar, P. E. M. Siegbahn, C. A. M. Wittborn, M. R. A. Blomberg, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14388; c) M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 1567; d) U. Achatz, M. Beyer, S. Joos, B. S. Fox, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 8200.
- [55] a) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, M. Svensson, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2062; b) D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11600; c) M. Hendrickx, M. Ceulemans, L. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 257, 8.
- [56] D. Schröder, M. Diefenbach, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 137.
- [57] Übersicht über kleine, thermochemisch stabile Polykationen: D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 7385.
- [58] D. Schröder, J. N. Harvey, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 3639.
- [59] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 6252.
- [60] Die Thermochemie und der Mechanismus der Bildung von  $Pd(CH_2I)_4^+$  in der Gasphase dienen als gutes und überzeugendes Beispiel für die mitunter essenzielle Rolle adäquater quanten-chemischer Methoden bei der Interpretation experimenteller Befunde; Details hierzu: a) J. Schwarz, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1; b) J. Schwarz, D. Schröder, H. Schwarz, C. Heinemann, J. Hrušák, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1110.
- [61] a) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1121; b) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1973.
- [62] Siehe beispielsweise die formal spinverbotenen Reaktionen einiger 3d-Metallocidkationen mit Kohlenwasserstoffen, die bei Raumtemperatur über Spinflächenkreuzung durch Spin-Bahn-Kopplung verlaufen (Konzept der Zweizustandsreakтивität, TSR): a) A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10734; b) S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1393; c) S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 193; d) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 139; e) Y. Shioya, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12317; f) D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 6277; g) S. Shaik, S. P. de Visser, F. Ogliaro, H. Schwarz, D. Schröder, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, 6, 556; h) R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 1.
- [63] R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1174.
- [64] Als  $\phi = k_r/k_c$  angegeben;  $k_r$  ist die experimentelle Geschwindigkeitskonstante und  $k_c$  die Stoßrate nach der Capture-Theorie.<sup>[65]</sup>
- [65] T. Su, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4703, zit. Lit.
- [66] Ein noch stärkeres Oxidationsmittel als  $PtO^+$  ist das Dioxid  $PtO_2^{+}$ ; diese formale  $Pt^V$ -Verbindung oxidiert so inerte Substrate wie  $H_2$ , CO und  $CH_4$  mit einer Umsatzzahl > 100 in der Reaktion  $CO + N_2O \rightarrow CO_2 + N_2$  für die katalytisch aktiven Spezies  $PtO_n^+$  ( $n=0-2$ ): a) M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretzschmar, H. Schwarz, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 142; b) D. K. Bohme, persönliche Mitteilung, Dezember **2002**.
- [67] a) M. Aschi, M. Brönstrup, M. Diefenbach, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 858; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 829; b) M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10614; zu theoretischen und jüngeren experimentellen Arbeiten zu  $D_0(Au^+CH_2)$  siehe: c) Lit. [50]; d) J. Hrušák, S. Afr. J. Chem. **1997**, 50, 93; e) K. K. Irikura, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8733; f) F. Aguirre, J. Husband, C. J. Thompson, R. B. Metz, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 318, 466.
- [68] a) Die Reaktionen von  $Pt_n^{+}$ -Clustern ( $n=1-5$ ) mit  $CH_4$ ,  $NH_3$  und anderen einfachen Substraten sind beschrieben in: K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4999; b) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3676; c) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *ChemPhysChem*, im Druck; d) Übersicht zu Reaktionen von  $Pt_n(CH_2)^+$  ( $n=1-5$ ) mit  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  und  $H_2O$ : K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics*, eingereicht.
- [69] M. Brönstrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1999**, 18, 1939.

- [70] Die Gasphasensynthese von P<sub>6</sub>, einem neuen Phosphorallotrop, ist beschrieben in: a) D. Schröder, H. Schwarz, M. Wulf, H. Sievers, P. Jutzi, M. Reiher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3513; b) M. Reiher, D. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5501.
- [71] D. H. R. Barton, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 3.
- [72] R. Wesendrup, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2033, zit. Lit.
- [73] a) N. Sändig, W. Koch, *Organometallics* **1997**, *16*, 5244; b) N. Sändig, W. Koch, *Organometallics* **1998**, *17*, 2344.
- [74] H. H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 992.
- [75] C. Heinemann, H. H. Cornehl, H. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 201.
- [76] a) C. Heinemann, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 7; b) H. H. Cornehl, C. Heinemann, J. Marçalo, A. Pires de Matos, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 891; c) H. H. Cornehl, R. Wesendrup, J. N. Harvey, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 2283.
- [77] C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1807.
- [78] a) C. Heinemann, N. Goldberg, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 213; b) H. H. Cornehl, G. Hornung, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9960; c) R. H. Hertwig, W. Koch, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 312; d) D. Zhang, C. Zhang, C. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 121; e) D. Zhang, C. Liu, S. Bi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4153; f) D. Caraiman, G. K. Koyanagi, A. Cunje, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, *Organometallics* **2002**, *21*, 4293; g) eine Übersicht zu diesem Thema: U. Mazurek, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2003**, 1321.
- [79] a) C. Heinemann, H. H. Cornehl, D. Schröder, M. Dolg, H. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2463; b) H. H. Cornehl, R. Wesendrup, M. Diefenbach, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1083.
- [80] Übersicht: a) J. K. Gibson, *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 284; b) J. K. Gibson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 1.
- [81] a) K. Stark, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6515; b) W. Kutzelnigg, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 182.