

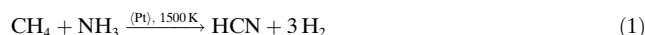
Methanaktivierung


Methan-Ammoniak-Kupplung durch zweikernige bimetallische Platin-Münzmetall-Kationen, PtM^{+}**

Konrad Koszinowski, Detlef Schröder und
Helmut Schwarz*

Professor Lutz F. Tietze gewidmet

Die Aktivierung und Funktionalisierung von Methan ist nach wie vor eine zentrale Herausforderung in der Katalyseforschung. Ein Beispiel für die erfolgreiche industrielle Realisierung einer solchen Reaktion ist das Degussa-Verfahren, das heterogene Platinkatalysatoren zur großtechnischen Blausäure-Herstellung aus Methan und Ammoniak einsetzt [Reaktion (1)].



Wir arbeiten an der Entwicklung von Gasphasenmodellen für diesen Prozess, um das derzeitige mechanistische Verständnis^[1,2] zu vertiefen und so dem Fernziel einer Katalysatorverbesserung näher zu kommen. Bisher wurden atomares Pt^+ , homonukleare Cluster Pt_m^+ und gemischte Cluster Pt_mAu_n^+ untersucht.^[3–7] Während bei allen betrachteten homonuklearen Pt_m^+ -Clustern im ersten Reaktionsschritt

Methanaktivierung beobachtet wird,^[8,9] gelingt die C-N-Kupplung der entstehenden Carbenspezies mit NH_3 lediglich für $m=1$.^[3–5] Dagegen vermittelt auch der zweikernige Cluster eine C-N-Kupplung, wenn ein Platin- durch ein Goldatom ersetzt wird.^[6] Dies wurde auf eine besonders ausgewogene Bindungsstärke in der PtAuCH_2^+ -Spezies zurückgeführt, die einerseits hinreichend groß ist, um eine spontane Methanaktivierung zu ermöglichen, aber andererseits die Kupplung des CH_2 -Fragments mit NH_3 nicht verhindert.^[6] Nach neueren Ergebnissen vermitteln die schwereren bimetalischen Pt_mAu_n^+ -Cluster den Kupplungsschritt zwischen der CH_2 -Einheit und NH_3 allerdings nicht, was auf Besonderheiten von PtAu^+ hindeutet.^[10]

Um der Rolle des zweiten Metalls im zweikernigen Cluster weiter auf den Grund zu gehen, haben wir unsere Studien nun auf PtCu^+ und PtAg^+ ausgedehnt. Der Übergang von Au zu den leichteren Homologen Cu und Ag ist angesichts ihrer elektronischen und chemischen Verwandtschaft naheliegend (Gold unterscheidet sich jedoch von Cu und Ag durch wesentlich stärkere relativistische Effekte^[11]). Wie im Falle von PtAu^+ untersuchen wir die Reaktionen mit CH_4 , O_2 und NH_3 ; zum Vergleich werden auch die Reaktivitäten von Cu_2^+ und Ag_2^+ behandelt. Besonderes Augenmerk gilt den Reaktionen der Metallcarbene mit NH_3 .

Ähnlich wie Pt_2^+ und PtAu^+ aktivieren sowohl PtCu^+ als auch PtAg^+ effizient CH_4 (Tabelle 1 und Reaktion (2)).^[7,9] Da



Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten (k) und Effizienzparameter (φ) der bimolekularen Reaktionen der zweikernigen Ionen PtCu^+ , PtAg^+ , PtAu^+ und Pt_2^+ sowie der entsprechenden Carbenspezies.

Reaktion	$k/10^{-10} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ (φ)			
	M = Cu	Ag	Au	Pt
$\text{PtM}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{PtMCH}_2^+ + \text{H}_2$	5.8 (0.59)	6.0 (0.63)	6.4 ^[7] (0.67)	8.2 ^[9] (0.85)
$\text{PtM}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{M}^+ + \text{PtO}_2$	0.35 (0.064)	0.04 (0.01)	0 ^[7]	1.3 ^[9] (0.25)
$\text{PtM}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{PtMNH}^+ + \text{H}_2$	0	0	0	5.4 ^[9] (0.27)
$\rightarrow \text{MNH}_3^+ + \text{Pt}$	8.5 (0.42)	3.9 (0.19)	0	0
$\rightarrow \text{PtNH}_3^+ + \text{M}$	0	0	2.8 ^[10] (0.14)	0
$\text{PtMCH}_2^+ + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Pt}, \text{M}, \text{C}, \text{H}_3, \text{N}]^+ + \text{H}_2$	5.2 (0.26)	4.9 (0.24)	6.0 ^[10] (0.30)	9.7 ^[5] (0.49)

sich die homonuklearen Münzmetalldimere M_2^+ ($\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Au) hier als inert erweisen,^[12] scheint Platin für den Ablauf der Reaktion essenziell zu sein. Dieser Befund entspricht den Erwartungen, weil eine spontane Dehydrierung von CH_4 eine hinreichende thermochemische Stabilität des gebildeten Metallcarbens voraussetzt. Eine starke M_2^+ - CH_2 -Wechselwirkung erfordert aber mindestens zwei freie Valenzen am Metallkern, die bei Cu_2^+ , Ag_2^+ und Au_2^+ nicht verfügbar sind. Wegen der hohen Promotionsenergien der Übergangsmetalle der ersten und zweiten Reihe^[13] ist eine ds-Hybridisierung bei diesen Dimeren ebenfalls nicht möglich.

[*] Dr. K. Koszinowski, Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie, 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

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG für finanzielle Unterstützung. $\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Au .

In Gegenwart von O_2 reagieren $PtCu^+$ und $PtAg^+$ unter Clusterzerfall [Reaktion (3)]. Die Affinität von Platin für die



in PtO_2 vorliegende Oxidationsstufe +IV ist auch aus seiner klassischen Chemie in Lösung wohlbekannt; im Unterschied dazu bevorzugen Kupfer und Silber in Übereinstimmung mit der beobachteten Produktverteilung niedrigere Oxidationsstufen.^[14] Die geringe Stabilität höherer Oxidationsstufen von Kupfer und Silber erklärt auch die fehlende Reaktivität von Cu_2^+ und Ag_2^+ gegen O_2 .^[12,15]

Der Clusterzerfall verlangsamt sich beim Übergang von Cu zu Ag und kommt bei Au völlig zum Erliegen (Tabelle 1).^[7] Vermutlich ist die Bildung von Au^+ wegen der höheren Ionisierungsenergie von Gold, $IE(Au) = 9.23$ eV, gegenüber der Freisetzung von Cu^+ und Ag^+ benachteiligt ($IE(Cu) = 7.73$ und $IE(Ag) = 7.58$ eV).^[16] Außerdem dürften die ähnliche Größe und Energie der Orbitale von Pt und Au zu einer besseren Überlappung und damit einer stärkeren Bindung führen, die den Zerfall von $PtAu^+$ weiter erschwert. Dagegen wird die leichtere Fragmentierung von Pt_2^+ der Gegenwart freier Valenzen am Metallkern zugeschrieben, die die Wechselwirkung zwischen Clusterion und O_2 verstärken.^[9] Gegenüber PtM^+ ist die Reaktion von Pt_2^+ durch das Vorliegen zweier reaktiver Atome auch statistisch bevorzugt.

Ein anderer Typ von Clusterzerfall tritt bei der Umsetzung von $PtCu^+$ und $PtAg^+$ mit NH_3 auf [Reaktion (4)]. In



diesem Fall ersetzt das basische Substrat ein Metallatom und bildet MNH_3^+ -Komplexe. Während $PtCu^+$ und $PtAg^+$ neutrales Pt abspalten, führt die analoge Reaktion von $PtAu^+$ zu $PtNH_3^+$ und Au; ähnliche Zerfallsprozesse werden bei den homonuklearen Münzmetallclustern M_2^+ beobachtet.^[10,12]

Die bei den gemischten Clustern gefundenen Produktverteilungen können durch einfache thermochemische Überlegungen erklärt werden. Eine Analyse der Bildungswärmen der beiden alternativen Produktkombinationen, $MNH_3^+ + Pt$ und $PtNH_3^+ + M$, zeigt deutlich, dass der erste der beiden Austrittskanäle für $M = Cu$ und Ag energetisch tiefer liegt (Tabelle 2), was mit den experimentellen Befunden übereinstimmt.^[16–21] Für $M = Au$ lassen die mit größeren Unsicherheiten behafteten thermochemischen Daten zwar keine eindeutige Aussage zu, weisen aber – im Unterschied zur Situation bei $M = Cu$ und Ag und im Einklang mit dem Experiment – tendenziell auf eine höhere relative Stabilität des $(PtNH_3^+ + M)$ -Produktkanals hin. Pt_2^+ dehydriert dagegen Ammoniak unter Bildung von Pt_2NH^+ .^[9] Diese Reaktion verdeutlicht erneut das besondere Potenzial des Platins für Bindungsaktivierungen.

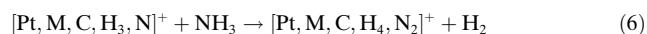
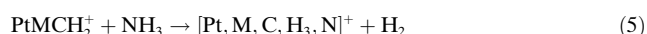
Die Reaktivität der gemischten Cluster gegen NH_3 verändert sich in Gegenwart eines CH_2 -Fragments am Metallkern grundlegend. Anstelle eines Clusterzerfalls kommt es ausschließlich zur Dehydrierung (Tabelle 1 und Reaktion (5)). Interessanterweise unterscheiden sich die aus $PtAuCH_2^+$ und $Pt_2CH_2^+$ entstehenden Dehydrierungsprodukte in ihren Folgereaktionen. Das homonukleare ionische

Tabelle 2: Bildungswärmen ($\Delta_f H_0^\circ$ in kJ mol^{-1}) der in den Reaktionen von PtM^+ mit NH_3 beobachteten alternativen Produktpaare ($MNH_3^+ + Pt$ und $PtNH_3^+ + M$).^[a]

M	$\Delta_f H_0^\circ(MNH_3^+ + Pt)$	$\Delta_f H_0^\circ(PtNH_3^+ + M)$	$\Delta \Delta_f H_0^\circ$
Cu	1366 ± 15	1451 ± 12	85 ± 19
Ag	1365 ± 13	1398 ± 12	33 ± 18
Au	1479 ± 30	1479 ± 12	0 ± 32

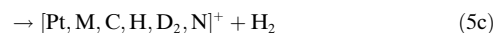
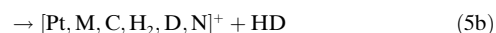
[a] Berechnet aus $D_0(M^+ \cdot NH_3)$ (Lit. [17–20]), $\Delta_f H_0^\circ(M)$, $\Delta_f H_0^\circ(NH_3)$ (Lit. [21]) und $IE(M)$ (Lit. [16]).

Produkt, für das die carbidartige Struktur $Pt_2C^+ \cdot NH_3$ gefunden wurde, vermag NH_3 nicht zu aktivieren und geht mit einem zweiten Substratmolekül lediglich eine ineffiziente Assoziationsreaktion ein.^[5,6] Dagegen dehydriert $[Pt, Au, C, H_3, N]^+$ ein weiteres NH_3 -Molekül [Reaktion (6) mit $M = Au$ ($\varphi = 0.03$)].^[6,22]



Die Reaktion (6) findet auch mit $M = Cu$ und $M = Ag$ statt, im ersten Fall mit recht hoher ($\varphi = 0.23$) und im zweiten mit geringer ($\varphi \approx 0.01$) Effizienz. Die Tatsache, dass das Primärprodukt $[Pt, M, C, H_3, N]^+$ in der Lage ist, NH_3 zu aktivieren, deutet stark auf eine NH_3 -Aktivierung bereits im ersten Dehydrierungsschritt hin. Dieser Aspekt wurde durch Isotopenmarkierungsexperimente weiter untersucht.

Bei der Reaktion von $PtMCD_2^+$ mit NH_3 sind drei Produktkanäle mit unterschiedlichen H/D-Verteilungen zu erwarten [Reaktionen (5a–c)].

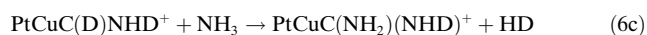
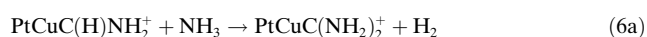


Im Falle des homonuklearen $Pt_2CD_2^+$ -Carbenclusters wird ausschließlich D_2 freigesetzt [Reaktion (5a) mit $M = Pt$], was nur mit einer $Pt_2C^+ \cdot NH_3$ -Struktur des ionischen Produkts erklärt werden kann.^[5,6] Im Unterschied dazu führt die Reaktion von $PtAuCD_2^+$ zu allen drei möglichen Produkten im Verhältnis $70(\pm 15):100:80(\pm 15)$ [Reaktionen (5a–c)].^[6] Wiederum wird mit $M = Cu$ und $M = Ag$ ein ganz ähnliches Verhalten gefunden: Mit $M = Cu$ beläuft sich das Verhältnis auf $15(\pm 10):100:25(\pm 20)$, mit $M = Ag$ auf $\leq 5:100:30(\pm 5)$. Die weiten Fehlergrenzen, insbesondere der Produktverteilung für $M = Cu$, resultieren hauptsächlich aus dem verkomplizierenden Einfluss von H/D-Austauschreaktionen der deuteriumhaltigen Produktkationen, die eine Extrapolation zum Nullpunkt der Reaktionszeit erfordern.

Die experimentellen Produktverteilungen lassen sich zwei Grenzfällen gegenüberstellen. Zunächst sollte eine statistische H/D-Äquilibration bei Vernachlässigung kinetischer Isotopeneffekte eine Verteilung 17:100:50 ergeben. Das Experiment findet für $M = Cu$ und Ag ebenfalls einen höheren Anteil H_2 - [Reaktion (5c)] als D_2 -Verlust [Reak-

tion (5a)]. Dagegen sind beide Produktkanäle im Falle von PtAuCD_2^+ beinahe gleich wahrscheinlich, was auf einen zweiten Reaktionsweg hindeutet, der einem direkten D_2/NH_3 -Austausch ohne NH_3 -Aktivierung entsprechen könnte.^[6] Die Reaktionen mit PtCuCD_2^+ und PtAgCD_2^+ weisen gegenüber der statistischen Äquilibration einen erhöhten Anteil an HD-Eliminierung auf. Dieses Verhalten erinnert an die Reaktivität von einkernigem PtCD_2^+ , das in der Umsetzung mit NH_3 ausschließlich HD verliert.^[3] Eine quantenchemische und experimentelle Charakterisierung dieser Reaktion belegte eine Aminocarben-Struktur, PtC(D)NH_2^+ , des ionischen Produkts.^[4] Angesichts der ähnlichen Reaktivitäten von PtCD_2^+ und PtMCD_2^+ ($\text{M} = \text{Cu}$ und Ag) gegen NH_3 sind analoge Strukturen der entstehenden Produkte wahrscheinlich. Die bei den zweikernigen Clustern beobachtete partielle H/D-Äquilibration deutet auf eine sekundäre Wechselwirkung zwischen dem M-Atom und dem angreifenden NH_3 -Molekül im Verlauf der Reaktion hin. Die stärkere Äquilibration im Falle von PtAuCD_2^+ ist im Einklang mit der besonders günstigen M-H-Wechselwirkung von Gold, die sowohl von der relativ hohen Elektronegativität als auch von der großen räumlichen Ausdehnung des 6s-Orbitals von Au herrührt.

Weitere Hinweise auf die Bildung von Aminocarben-Komplexen liefern die Folgereaktionen der markierten Ionen. Mit dem einkernigen PtC(D)NH_2^+ kommt es ausschließlich zur Abspaltung von HD in der Reaktion mit NH_3 , was mit der theoretisch vorhergesagten Bisaminocarben-Struktur des Sekundärprodukts vereinbar ist.^[3,4] Während H/D-Austauschprozesse vermutlich mit den ineffizienten Folgereaktionen der $[\text{Pt,Ag,C,H}_x\text{,D}_y\text{,N}]^+$ -Spezies ($x + y = 3$) konkurrieren und so eine Bestimmung der Markierungsverteilung in den Produkten verhindern, ist die Situation für die rascher reagierenden Kupferanaloga günstiger. Hier werden die Produkte $[\text{Pt,Cu,H}_4\text{,N}_2]^+$ und $[\text{Pt,Cu,H}_3\text{,D,N}_2]^+$ im Verhältnis 100:20(± 10) gefunden. Diese Verteilung steht in vollem Einklang mit der Umwandlung von Aminocarben- in Bisaminocarben-Strukturen, bei der das H- oder D-Atom am Carbenzentrum durch eine Aminogruppe ersetzt wird [Reaktionen (6a–c)].



Zusammengefasst weisen PtCu^+ und PtAg^+ Reaktivitäten auf, die der von PtAu^+ stark ähneln. Insbesondere vermitteln alle drei zweikernigen Platin-Münzmetall-Clusterionen, anders als Pt_2^+ und M_2^+ , die Kupplung von CH_4 und NH_3 .^[23] Angesichts der erheblichen Unterschiede zwischen Cu, Ag und Au hinsichtlich Ionisierungsenergien, Atomradien und Orbitalenergien überraschen die Parallelen in den Reaktivitäten der PtM^+ -Clusterionen. Möglicherweise ist die spezifische elektronische Struktur der PtM^+ -Ionen für den Erfolg der C-N-Kupplung zwischen CH_4 und NH_3 entscheidend. Eine experimentelle Prüfung dieser Hypothese könnte von der Untersuchung weiterer isoelektronischer Spezies wie Pt_2^0

und PtIr^+ ausgehen. Darüber hinaus dürfte eine theoretische Behandlung dieses Problems hilfreich, wenn auch außerordentlich aufwändig sein.

Experimentelles

Die zweikernigen Clusterionen Cu_2^+ , Ag_2^+ , PtCu^+ und PtAg^+ wurden durch Laserdesorptionsionisation der festen Metalle (Cu, Ag, PtCu (Gewichtsverhältnis 2:1), PtAg (2:1)) erzeugt und im Überschallstrahl expandiert.^[24,25] Nach Überführung der Ionen in die Zelle eines CMS-47X-Fourier-Transformations-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometers^[26] wurde das häufigste zweikernige Ion ($^{63}\text{Cu}_2^+$, $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}^+$, $^{63}\text{Cu}^{196}\text{Pt}^+/\text{Cu}^{194}\text{Pt}^+$, $^{107}\text{Ag}^{196}\text{Pt}^+/\text{Ag}^{194}\text{Pt}^+$; die letzten beiden Isotopologen-Kombinationen sind im Breitband-Aufnahmemodus nicht aufgelöst) mithilfe des FERETS-Ionenauswurf-Protokolls massenselektiert.^[27] Nach Thermalisierung durch Zupulsen von Ar als Stoßgas wurden die Reaktionen mit den Substraten bei unterschiedlichen Reaktionszeiten untersucht. Geschwindigkeitskonstanten der bimolekularen Reaktionen (k ; mit geschätzten Fehlern von $\pm 30\%$ für CH_4 und O_2 ^[28] sowie $\pm 50\%$ für NH_3) wurden aus dem Abklingen der ionischen Reaktanten und dem Zuwachs der Produkte auf der Grundlage eines Geschwindigkeitsgesetzes pseudoerster Ordnung abgeleitet. Die Effizienzparameter ($\varphi = k/k_{\text{cap}}$) wurden gemäß der Einfangtheorie berechnet.^[29] Zur Untersuchung der Reaktivitäten der Metallcarbene wurden diese durch Zupulsen von CH_4 zu den massenselektierten und thermalisierten Clusterionen präpariert. Andernfalls wurden Folgereaktionen mit numerischen Verfahren analysiert.^[30,31]

Eingegangen am 8. September 2003 [Z52817]

Online veröffentlicht am 5. Dezember 2003

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Clusterverbindungen · Gold · Kupfer · Platin · Silber

- [1] D. Hasenberg, L. D. Schmidt, *J. Catal.* **1986**, 97, 156.
- [2] A. Bockholt, I. S. Harding, R. M. Nix, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 3869.
- [3] 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.
- [4] M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10614.
- [5] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2003**, 22, 3819.
- [6] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3676.
- [7] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 1233.
- [8] U. Achatz, C. Berg, S. Joos, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 53.
- [9] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4999.
- [10] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics*, zur Veröffentlichung angenommen.
- [11] H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4442, zit. Lit.
- [12] Zur Reaktivität von Ag_2^+ siehe auch: P. Sharpe, C. J. Cassidy, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 111.
- [13] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8344.
- [14] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [15] M. P. Irion, A. Selinger, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 158, 145.
- [16] <http://webbook.nist.gov/>.

- [17] R. Liyanage, M. L. Styles, R. A. J. O'Hair, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 227, 47.
- [18] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 624.
- [19] D. Walter, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3176.
- [20] H. El Aribi, C. F. Rodriguez, T. Shoeib, Y. Ling, A. C. Hopkinson, K. W. M. Siu, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 8798.
- [21] M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, 14, Suppl. 1.
- [22] Bei $M = \text{Au}$ wird als konkurrierender Prozess zu Reaktion (6) AuH unter Bildung von $[\text{Pt}, \text{C}, \text{H}_5, \text{N}_2]^+$ eliminiert ($\varphi = 0.03$).^[6,10] Anscheinend wird diese Reaktion durch die relativ starke Bindung in AuH ($D_0(\text{Au-H}) = 300 \text{ kJ mol}^{-1}$) begünstigt (G. Herzberg, *Molecular Spectra and Structure, Vol. I*, Nachdruck, Krieger, Malabar, **1989**).
- [23] Bereits CH_4 wird durch die homonuklearen Münzmetalldimere nicht aktiviert. Alternativ erzeugtes Au_2CH_2^+ kann außerdem nicht mit NH_3 gekuppelt werden.^[10] Die analogen Reaktivitäten von Cu_2CH_2^+ und Ag_2CH_2^+ konnten in Ermangelung praktischer Gasphasensynthesen dieser Ionen nicht untersucht werden (z.B. liefert die Reaktion von M_2^+ mit CH_3X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) nicht das gewünschte Ergebnis).
- [24] M. Engeser, T. Weiske, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2855.
- [25] C. Berg, T. Schindler, M. Kantelehner, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys.* **2000**, 262, 143.
- [26] K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 621.
- [27] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, 83, 23.
- [28] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y.-M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Böhme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, 161, 175.
- [29] T. J. Su, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 4102; T. J. Su, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5355.
- [30] U. Mazurek, H. Schwarz, *ICR Kinetics*, Technische Universität Berlin, **1998**.
- [31] U. Mazurek, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, D83, **2002**.