

## Methanaktivierung

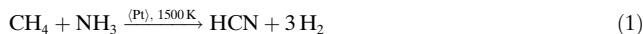


### Methan-Ammoniak-Kupplung durch zweikernige bimetallische Platin-Münzmetall-Kationen, PtM<sup>+</sup>\*\*

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 Platin-Katalysatoren 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<sup>[1,2]</sup> zu vertiefen und so dem Fernziel einer Katalysatorverbesserung näher zu kommen. Bisher wurden atomares Pt<sup>+</sup>, homonukleare Cluster Pt<sub>m</sub><sup>+</sup> und gemischte Cluster Pt<sub>m</sub>Au<sub>n</sub><sup>+</sup> untersucht.<sup>[3–7]</sup> Während bei allen betrachteten homonuklearen Pt<sub>m</sub><sup>+</sup>-Clustern im ersten Reaktionsschritt

[\*] 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. M = Cu, Ag, Au.

Methanaktivierung beobachtet wird,<sup>[8,9]</sup> gelingt die C-N-Kupplung der entstehenden Carbenspezies mit NH<sub>3</sub> lediglich für m = 1.<sup>[3–5]</sup> Dagegen vermittelt auch der zweikernige Cluster eine C-N-Kupplung, wenn ein Platin- durch ein Goldatom ersetzt wird.<sup>[6]</sup> Dies wurde auf eine besonders ausgewogene Bindungsstärke in der PtAuCH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Spezies zurückgeführt, die einerseits hinreichend groß ist, um eine spontane Methanaktivierung zu ermöglichen, aber andererseits die Kupplung des CH<sub>2</sub>-Fragments mit NH<sub>3</sub> nicht verhindert.<sup>[6]</sup> Nach neueren Ergebnissen vermitteln die schwereren bimetallischen Pt<sub>m</sub>Au<sub>n</sub><sup>+</sup>-Cluster den Kupplungsschritt zwischen der CH<sub>2</sub>-Einheit und NH<sub>3</sub> allerdings nicht, was auf Besonderheiten von PtAu<sup>+</sup> hindeutet.<sup>[10]</sup>

Um der Rolle des zweiten Metalls im zweikernigen Cluster weiter auf den Grund zu gehen, haben wir unsere Studien nun auf PtCu<sup>+</sup> und PtAg<sup>+</sup> 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<sup>[11]</sup>). Wie im Falle von PtAu<sup>+</sup> untersuchen wir die Reaktionen mit CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>; zum Vergleich werden auch die Reaktivitäten von Cu<sub>2</sub><sup>+</sup> und Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> behandelt. Besonderes Augenmerk gilt den Reaktionen der Metallcarbene mit NH<sub>3</sub>.

Ähnlich wie Pt<sub>2</sub><sup>+</sup> und PtAu<sup>+</sup> aktivieren sowohl PtCu<sup>+</sup> als auch PtAg<sup>+</sup> effizient CH<sub>4</sub> (Tabelle 1 und Reaktion (2)).<sup>[7,9]</sup> Da



**Tabelle 1:** Geschwindigkeitskonstanten (k) und Effizienzparameter ( $\varphi$ ) der bimolekularen Reaktionen der zweikernigen Ionen PtCu<sup>+</sup>, PtAg<sup>+</sup>, PtAu<sup>+</sup> und Pt<sub>2</sub><sup>+</sup> sowie der entsprechenden Carbenspezies.

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

sich die homonuklearen Münzmetall-dimere M<sub>2</sub><sup>+</sup> (M = Cu, Ag, Au) hier als inert erweisen,<sup>[12]</sup> scheint Platin für den Ablauf der Reaktion essenziell zu sein. Dieser Befund entspricht den Erwartungen, weil eine spontane Dehydrierung von CH<sub>4</sub> eine hinreichende thermochemische Stabilität des gebildeten Metallcarbens voraussetzt. Eine starke M<sub>2</sub><sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-Wechselwirkung erfordert aber mindestens zwei freie Valenzen am Metallkern, die bei Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> und Au<sub>2</sub><sup>+</sup> nicht verfügbar sind. Wegen der hohen Promotionsenergien der Übergangsmetalle der ersten und zweiten Reihe<sup>[13]</sup> ist eine ds-Hybridisierung bei diesen Dimeren ebenfalls nicht möglich.

In Gegenwart von O<sub>2</sub> reagieren PtCu<sup>+</sup> und PtAg<sup>+</sup> unter Clusterzerfall [Reaktion (3)]. Die Affinität von Platin für die



in PtO<sub>2</sub> 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.<sup>[14]</sup> Die geringe Stabilität höherer Oxidationsstufen von Kupfer und Silber erklärt auch die fehlende Reaktivität von Cu<sub>2</sub><sup>+</sup> und Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> gegen O<sub>2</sub>.<sup>[12,15]</sup>

Der Clusterzerfall verlangsamt sich beim Übergang von Cu zu Ag und kommt bei Au völlig zum Erliegen (Tabelle 1).<sup>[7]</sup> Vermutlich ist die Bildung von Au<sup>+</sup> wegen der höheren Ionisierungsenergie von Gold, IE(Au) = 9.23 eV, gegenüber der Freisetzung von Cu<sup>+</sup> und Ag<sup>+</sup> benachteiligt (IE(Cu) = 7.73 und IE(Ag) = 7.58 eV).<sup>[16]</sup> 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<sup>+</sup> weiter erschwert. Dagegen wird die leichtere Fragmentierung von Pt<sub>2</sub><sup>+</sup> der Gegenwart freier Valenzen am Metallkern zugeschrieben, die die Wechselwirkung zwischen Clusterion und O<sub>2</sub> verstärken.<sup>[9]</sup> Gegenüber PtM<sup>+</sup> ist die Reaktion von Pt<sub>2</sub><sup>+</sup> durch das Vorliegen zweier reaktiver Atome auch statistisch bevorzugt.

Ein anderer Typ von Clusterzerfall tritt bei der Umsetzung von PtCu<sup>+</sup> und PtAg<sup>+</sup> mit NH<sub>3</sub> auf [Reaktion (4)]. In



diesem Fall ersetzt das basische Substrat ein Metallatom und bildet MNH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Komplexe. Während PtCu<sup>+</sup> und PtAg<sup>+</sup> neutrales Pt abspalten, führt die analoge Reaktion von PtAu<sup>+</sup> zu PtNH<sub>3</sub><sup>+</sup> und Au; ähnliche Zerfallsprozesse werden bei den homonuklearen Münzmetalldimeren M<sub>2</sub><sup>+</sup> beobachtet.<sup>[10,12]</sup>

Die bei den gemischten Clustern gefundenen Produktverteilungen können durch einfache thermochemische Überlegungen erklärt werden. Eine Analyse der Bildungswärmen der beiden alternativen Produktkombinationen, MNH<sub>3</sub><sup>+</sup> + Pt und PtNH<sub>3</sub><sup>+</sup> + 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.<sup>[16–21]</sup> 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<sub>3</sub><sup>+</sup> + M)-Produktkanals hin. Pt<sub>2</sub><sup>+</sup> dehydriert dagegen Ammoniak unter Bildung von Pt<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>.<sup>[9]</sup> Diese Reaktion verdeutlicht erneut das besondere Potenzial des Platins für Bindungsaktivierungen.

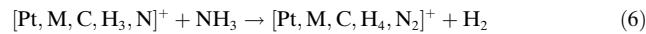
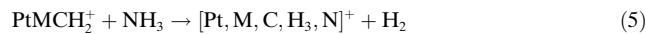
Die Reaktivität der gemischten Cluster gegen NH<sub>3</sub> verändert sich in Gegenwart eines CH<sub>2</sub>-Fragments am Metallkern grundlegend. Anstelle eines Clusterzerfalls kommt es ausschließlich zur Dehydrierung (Tabelle 1 und Reaktion (5)). Interessanterweise unterscheiden sich die aus PtAuCH<sub>2</sub><sup>+</sup> und Pt<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> entstehenden Dehydrierungsprodukte in ihren Folgereaktionen. Das homonukleare ionische

**Tabelle 2:** Bildungswärmen ( $\Delta_f H_0^\ominus$  in kJ mol<sup>−1</sup>) der in den Reaktionen von PtM<sup>+</sup> mit NH<sub>3</sub> beobachteten alternativen Produktpaare (MNH<sub>3</sub><sup>+</sup> + Pt und PtNH<sub>3</sub><sup>+</sup> + M).<sup>[a]</sup>

| M  | $\Delta_f H_0^\ominus(\text{MNH}_3^+ + \text{Pt})$ | $\Delta_f H_0^\ominus(\text{PtNH}_3^+ + \text{M})$ | $\Delta\Delta_f H_0^\ominus$ |
|----|--|--|------------------------------|
| Cu | 1366 ± 15  | 1451 ± 12  | 85 ± 19                      |
| Ag | 1365 ± 13  | 1398 ± 12  | 33 ± 18                      |
| Au | 1479 ± 30  | 1479 ± 12  | 0 ± 32                       |

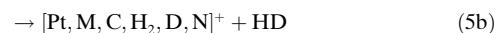
[a] Berechnet aus  $D_0(M^+ \cdot \text{NH}_3)$  (Lit. [17–20]),  $\Delta_f H_0^\ominus(M)$ ,  $\Delta_f H_0^\ominus(\text{NH}_3)$  (Lit. [21]) und  $IE(M)$  (Lit. [16]).

Produkt, für das die carbidartige Struktur Pt<sub>2</sub>C<sup>+</sup>·NH<sub>3</sub> gefunden wurde, vermag NH<sub>3</sub> nicht zu aktivieren und geht mit einem zweiten Substratmolekül lediglich eine ineffiziente Assoziationsreaktion ein.<sup>[5,6]</sup> Dagegen dehydriert [Pt,Au,C,H<sub>3</sub>,N]<sup>+</sup> ein weiteres NH<sub>3</sub>-Molekül [Reaktion (6) mit M = Au ( $\varphi = 0.03$ )].<sup>[6,22]</sup>



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<sub>3</sub>,N]<sup>+</sup> in der Lage ist, NH<sub>3</sub> zu aktivieren, deutet stark auf eine NH<sub>3</sub>-Aktivierung bereits im ersten Dehydrierungsschritt hin. Dieser Aspekt wurde durch Isotopenmarkierungsexperimente weiter untersucht.

Bei der Reaktion von PtMCD<sub>2</sub><sup>+</sup> mit NH<sub>3</sub> sind drei Produktkanäle mit unterschiedlichen H/D-Verteilungen zu erwarten [Reaktionen (5a–c)].



Im Falle des homonuklearen Pt<sub>2</sub>CD<sub>2</sub><sup>+</sup>-Carbenclusters wird ausschließlich D<sub>2</sub> freigesetzt [Reaktion (5a)] mit M = Pt, was nur mit einer Pt<sub>2</sub>C<sup>+</sup>·NH<sub>3</sub>-Struktur des ionischen Produkts erklärt werden kann.<sup>[5,6]</sup> Im Unterschied dazu führt die Reaktion von PtAuCD<sub>2</sub><sup>+</sup> zu allen drei möglichen Produkten im Verhältnis 70(±15):100:80(±15) [Reaktionen (5a–c)].<sup>[6]</sup> Wiederum wird mit M = Cu und M = Ag ein ganz ähnliches Verhalten gefunden: Mit M = Cu beläuft sich das Verhältnis auf 15(±10):100:25(±20), mit M = Ag auf ≤ 5:100:30(±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-Äquilibrierung bei Vernachlässigung kinetischer Isotopeneffekte eine Verteilung 17:100:50 ergeben. Das Experiment findet für M = Cu und Ag ebenfalls einen höheren Anteil H<sub>2</sub>- [Reaktion (5c)] als D<sub>2</sub>-Verlust [Reak-

tion (5a)]. Dagegen sind beide Produktkanäle im Falle von  $\text{PtAuCD}_2^+$  beinahe gleich wahrscheinlich, was auf einen zweiten Reaktionsweg hindeutet, der einem direkten  $\text{D}_2/\text{NH}_3$ -Austausch ohne  $\text{NH}_3$ -Aktivierung entsprechen könnte.<sup>[6]</sup> Die Reaktionen mit  $\text{PtCuCD}_2^+$  und  $\text{PtAgCD}_2^+$  weisen gegenüber der statistischen Äquilibrierung einen erhöhten Anteil an HD-Eliminierung auf. Dieses Verhalten erinnert an die Reaktivität von einkernigem  $\text{PtCD}_2^+$ , das in der Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  ausschließlich HD verliert.<sup>[3]</sup> Eine quantenchemische und experimentelle Charakterisierung dieser Reaktion belegte eine Aminocarben-Struktur,  $\text{PtC}(\text{D})\text{NH}_2^+$ , des ionischen Produkts.<sup>[4]</sup> Angesichts der ähnlichen Reaktivitäten von  $\text{PtCD}_2^+$  und  $\text{PtMCD}_2^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  und  $\text{Ag}$ ) gegen  $\text{NH}_3$  sind analoge Strukturen der entstehenden Produkte wahrscheinlich. Die bei den zweikernigen Clustern beobachtete partielle H/D-Äquilibrierung deutet auf eine sekundäre Wechselwirkung zwischen dem M-Atom und dem angreifenden  $\text{NH}_3$ -Molekül im Verlauf der Reaktion hin. Die stärkere Äquilibrierung im Falle von  $\text{PtAuCD}_2^+$  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 herröhrt.

Weitere Hinweise auf die Bildung von Aminocarben-Komplexen liefern die Folgereaktionen der markierten Ionen. Mit dem einkernigen  $\text{PtC}(\text{D})\text{NH}_2^+$  kommt es ausschließlich zur Abspaltung von HD in der Reaktion mit  $\text{NH}_3$ , was mit der theoretisch vorhergesagten Bisaminocarben-Struktur des Sekundärprodukts vereinbar ist.<sup>[3,4]</sup> Während H/D-Austauschprozesse vermutlich mit den ineffizienten Folgereaktionen der  $[\text{Pt}, \text{Ag}, \text{C}, \text{H}_x, \text{D}_y, \text{N}]^+$ -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  $[\text{Pt}, \text{Cu}, \text{H}_4, \text{N}_2]^+$  und  $[\text{Pt}, \text{Cu}, \text{H}_3, \text{D}, \text{N}_2]^+$  im Verhältnis 100:20( $\pm 10$ ) 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  $\text{PtCu}^+$  und  $\text{PtAg}^+$  Reaktivitäten auf, die der von  $\text{PtAu}^+$  stark ähneln. Insbesondere vermitteln alle drei zweikernigen Platin-Münzmetall-Clusterionen, anders als  $\text{Pt}_2^+$  und  $\text{M}_2^+$ , die Kupplung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{NH}_3$ .<sup>[23]</sup> Angesichts der erheblichen Unterschiede zwischen Cu, Ag und Au hinsichtlich Ionisierungsenergien, Atomradien und Orbitalenergien überraschen die Parallelen in den Reaktivitäten der  $\text{PtM}^+$ -Clusterionen. Möglicherweise ist die spezifische elektronische Struktur der  $\text{PtM}^+$ -Ionen für den Erfolg der C-N-Kupplung zwischen  $\text{CH}_4$  und  $\text{NH}_3$  entscheidend. Eine experimentelle Prüfung dieser Hypothese könnte von der Untersuchung weiterer isoelektronischer Spezies wie  $\text{Pt}_2^0$

und  $\text{PtIr}^-$  ausgehen. Darüber hinaus dürfte eine theoretische Behandlung dieses Problems hilfreich, wenn auch außerordentlich aufwändig sein.

## Experimentelles

Die zweikernigen Clusterionen  $\text{Cu}_2^+$ ,  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{PtCu}^+$  und  $\text{PtAg}^+$  wurden durch Laserdesorptionsionisation der festen Metalle (Cu, Ag, PtCu (Gewichtsverhältnis 2:1), PtAg (2:1)) erzeugt und im Überschallstrahl expandiert.<sup>[24,25]</sup> Nach Überführung der Ionen in die Zelle eines CMS-47X-Fourier-Transformations-Ionencyclotronresonanz-Massenpektrometers<sup>[26]</sup> wurde das häufigste zweikernige Ion ( $^{63}\text{Cu}_2^+$ ,  $^{107}\text{Ag}^{109}\text{Ag}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^{196}\text{Pt}^+$ / $^{65}\text{Cu}^{194}\text{Pt}^+$ ,  $^{107}\text{Ag}^{196}\text{Pt}^+$ / $^{109}\text{Ag}^{194}\text{Pt}^+$ ; die letzten beiden Isotopologen-Kombinationen sind im Breitband-Aufnahmemodus nicht aufgelöst) mithilfe des FERETS-Ionenaustrittsprotokolls massenselektiert.<sup>[27]</sup> 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  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$ <sup>[28]</sup> sowie  $\pm 50\%$  für  $\text{NH}_3$ ) wurden aus dem Abklingen der ionischen Reaktanten und dem Zuwachs der Produkte auf der Grundlage eines Geschwindigkeitsgesetzes pseudoerster Ordnung abgeleitet. Die Effizienzparameter ( $\varphi = k/k_{cap}$ ) wurden gemäß der Einfangtheorie berechnet.<sup>[29]</sup> Zur Untersuchung der Reaktivitäten der Metallcarbene wurden diese durch Zupulsen von  $\text{CH}_4$  zu den massenselektierten und thermalisierten Clusterionen präpariert. Andernfalls wurden Folgereaktionen mit numerischen Verfahren analysiert.<sup>[30,31]</sup>

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-Schatzburg, 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  $\text{Ag}_2^+$  siehe auch: P. Sharpe, C. J. Cassady, *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. Pyykkö, *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 = Au wird als konkurrierender Prozess zu Reaktion (6) AuH unter Bildung von  $[\text{Pt}, \text{C}, \text{H}_5, \text{N}_2]^+$  eliminiert ( $\varphi = 0.03$ ).<sup>[6,10]</sup> 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<sub>4</sub> wird durch die homonuklearen Münzmetalldimere nicht aktiviert. Alternativ erzeugtes Au<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> kann außerdem nicht mit NH<sub>3</sub> gekuppelt werden.<sup>[10]</sup> Die analogen Reaktivitäten von Cu<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> und Ag<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup> konnten in Ermangelung praktikabler Gasphasensynthesen dieser Ionen nicht untersucht werden (z.B. liefert die Reaktion von M<sub>2</sub><sup>+</sup> mit CH<sub>3</sub>X (X = Cl, Br, 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. Kantlehner, G. Niedner-Schattburg, 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**.