

# Bindungsbildung unter Erhalt der zweifachen Ladung: Erzeugung von $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$ aus $\text{CO}_2^{2+}$ und $\text{CO}_2^{**}$

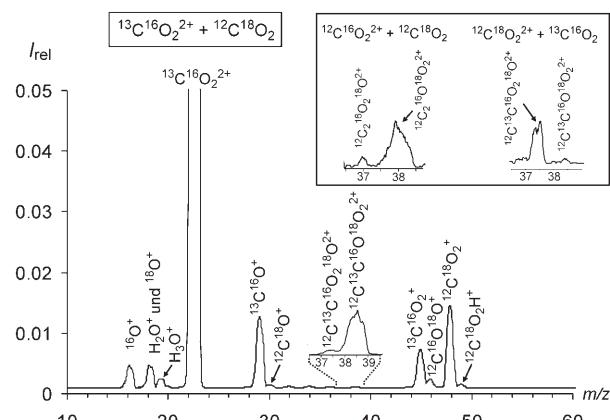
Jana Roithová, Claire L. Ricketts, Detlef Schröder\* und Stephen D. Price

Vor einhundert Jahren berichtete Berthelot über die mögliche Existenz des Kohlenoxids  $\text{C}_2\text{O}_3$ , Oxirandion, als cyclisches Anhydrid der Oxalsäure.<sup>[1,2]</sup> In Substanz konnte  $\text{C}_2\text{O}_3$  jedoch bisher nicht isoliert werden, und einer thermodynamischen Analyse von Perk und Liebman zufolge ist Oxirandion ca. 230 kJ mol<sup>-1</sup> instabiler als die getrennten Fragmente  $\text{CO} + \text{CO}_2$ .<sup>[3]</sup> Dieser Wert stimmt mit einer berechneten Exothermie von 222 kJ mol<sup>-1</sup> für den Zerfall von cyclischem  $\text{C}_2\text{O}_3$  in  $\text{CO} + \text{CO}_2$  gut überein, die Peppe et al.<sup>[4]</sup> bei Versuchen zur Erzeugung von neutralem  $\text{C}_2\text{O}_3$  aus geeigneten ionischen Vorstufen mithilfe der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie<sup>[5]</sup> ermittelten. Zusätzlich zu dem schwach gebundenen Van-der-Waals-Komplex  $[\text{CO} \cdot \text{CO}_2]$  ist auch die Trioxapropellan-Struktur von  $\text{C}_2\text{O}_3$  in einer Reihe theoretischer Arbeiten betrachtet worden.<sup>[6-8]</sup> Ferner wurden die einfach geladenen Ionen  $\text{C}_2\text{O}_3^-$  und  $\text{C}_2\text{O}_3^+$  experimentell und theoretisch untersucht,<sup>[4,9,10]</sup> dem Kation  $\text{C}_2\text{O}_3^+$  wurde auch eine Beteiligung an Isotopenaustauschprozessen in der Erdatmosphäre zugeschrieben.<sup>[10]</sup> In der bisher einzigen theoretischen Arbeit<sup>[11]</sup> wurde für das Dikation  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  die Kumanenstruktur  $\text{OCOCO}^{2+}$  vorgeschlagen. Hier berichten wir über die Bildung des Dikations  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  in der Reaktion von massenselektiertem  $\text{CO}_2^{2+}$  mit neutralem  $\text{CO}_2$ .

Im Jahre 2002 postulierten Witasse et al. die Existenz von  $\text{CO}_2^{2+}$  in den oberen Schichten der Marsatmosphäre.<sup>[12]</sup> Da Kohlendioxid der Hauptbestandteil dieser Atmosphäre ist, wurde schon kurz darauf die Reaktion von  $\text{CO}_2^{2+}$  mit  $\text{CO}_2$  untersucht,<sup>[13]</sup> wobei Ladungsübertragungen unter Bildung von Monokationen als Hauptkanäle gefunden wurden.<sup>[14]</sup> Die

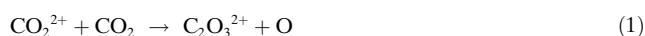
Reaktion von  $\text{CO}_2^{2+}$  mit  $\text{CO}_2$  ist zudem ein Testfall für die Verteilung der inneren Energie bei Elektronentransferprozessen von Dikationen.<sup>[15]</sup> Um den Ursprung der verschiedenen Produkten in der quasi-entarteten Reaktion von  $\text{CO}_2^{2+}$  mit  $\text{CO}_2$  zuordnen zu können, haben wir doppelte Isotopenmarkierungen angewendet (<sup>13</sup>C und <sup>18</sup>O). Hier betrachten wir nur die Bildung der neuen Bindung im Dikation  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$ , während die Elektronentransferprozesse in einer ausführlicheren Arbeit behandelt werden.<sup>[16]</sup>

Abbildung 1 zeigt das Massenspektrum der Reaktion von <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>2+</sup> (*m/z* 22.5) mit neutralem <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>.<sup>[17,18]</sup> Die meisten



**Abbildung 1.** Reaktion von massenselektiertem <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>2+</sup> mit neutralem <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> bei quasithermischer Energie. Die vertikale Achse bezieht sich auf die Vorstufe <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>2+</sup> mit einer Intensität von 1.00. Im unteren Teil der Abbildung ist der Massenbereich von  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  (*m/z* 36.5–39.5) auch mit 50facher Verstärkung gezeigt. Der Einschub oben rechts zeigt diesen Massenbereich in den Reaktionen <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>2+</sup> + <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> und <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub><sup>2+</sup> + <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Die Ionen  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{CO}_2\text{H}^+$  stammen aus Spuren von Wasser im Hochvakuumssystem.

Produkte können einem dissoziativem oder nichtdissoziativem Elektronentransfer vom neutralen zum doppelt geladenen Kohlendioxid zugeschrieben werden:  $^{16}\text{O}^+$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$  stammen aus <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>2+</sup>, während  $^{18}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$  und  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2^+$  durch Ionisation von <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> gebildet werden; daneben werden Produkte aus Reaktionen mit Wasserspuren beobachtet. Wir konzentrieren uns hier auf die kleinen Signale bei *m/z* 37.5 und 38.5 (unterer Einschub in Abbildung 1), deren Auftreten bei nichtganzzähligen Massen bereits die Bildung von Dikationen gemäß Gleichung (1) belegt.



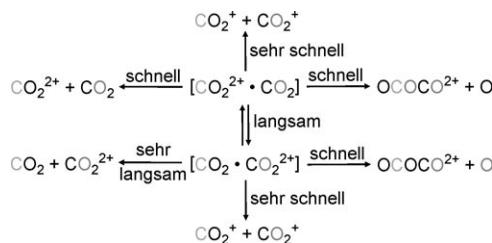
Die Entstehung des Dikations  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  nach Gleichung (1) wird auch durch zwei weitere Kombinationen von Isotopen-

[\*] Dr. J. Roithová, Dr. C. L. Ricketts, Dr. D. Schröder  
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry  
Academy of Sciences of the Czech Republic  
Flemingovo nám. 2, 16610 Prag 6 (Tschechische Republik)  
Fax: (+42) 220-183-583  
E-Mail: detlef.schroeder@uochb.cas.cz

Dr. J. Roithová  
Department of Organic Chemistry  
Faculty of Sciences  
Charles University in Prague  
Hlavova 8, 12083 Prag 2 (Tschechische Republik)  
Prof. S. D. Price  
Department of Chemistry  
University College London  
20 Gordon Street, London WC1H 0AJ (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit der Royal Society, London, unterstützt. Die isotopenmarkierten Gase wurden mit Mitteln der Tschechischen Akademie der Wissenschaften und der Deutschen Forschungsgemeinschaft beschafft. Auf tschechischer Seite stand diese Arbeit unter Supervision im Rahmen eines soziologischen Projekts der EU (07167, FP6; „Knowledge, Institutions and Gender“).

markierungen belegt ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^{2+} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^{2+} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ ), die zu den entsprechenden  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$ -Isotologen führen (oberer Einschub in Abbildung 1). Die O-Isotope sind dabei keineswegs gleich verteilt, vielmehr wird bevorzugt ein Sauerstoffatom aus dem ursprünglichen Dikation abgespalten, d.h.  $^{16}\text{O}$  aus  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^{2+}$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^{2+}$ , hingegen  $^{18}\text{O}$  aus  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2^{2+}$ . Schema 1 liefert eine Erklärung für diese Befunde: Nach der Bildung des Begegnungskomplexes  $[\text{CO}_2^{2+} \cdot \text{CO}_2]$ <sup>[19]</sup> kann entweder ein rascher Elektronentransfer (ET) unter

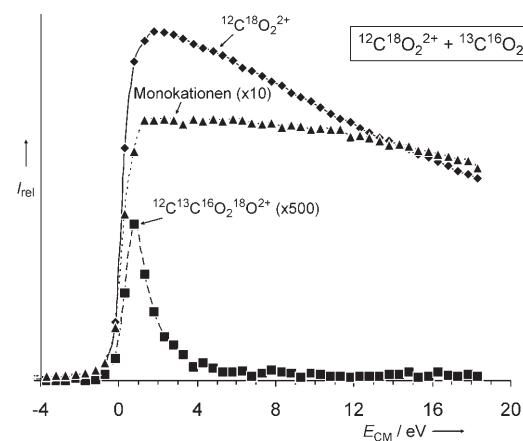


**Schema 1.** Durch die experimentell beobachteten  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ - und  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenverteilungen in der Reaktion von massenselektiertem  $\text{CO}_2^{2+}$  mit neutralem  $\text{CO}_2$  impliziertes kinetisches Modell.<sup>[19]</sup>

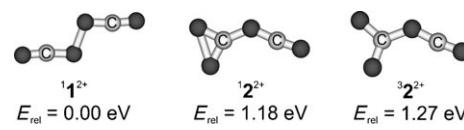
Entstehung von Monokationen oder der Verlust eines O-Atoms unter Bildung von  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  erfolgen. Prozesse, die zur Äquilibrierung der O-Atome führen, etwa eine Gerüstumlagerung des Begegnungskomplexes, sind langsamer und können mit den beiden genannten Prozessen kaum konkurrieren. Doppelter Elektronentransfer und Redissoziation zu den Reaktanten kann ausgeschlossen werden, denn in Abbildung 1 fehlt das Signal für  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2^{2+}$  ( $m/z$  24.0).

Die Bildung von  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  gemäß Gleichung (1) ist bemerkenswert, da die doppelte Ladung der dikationischen Vorstufe im Produkt erhalten bleibt, obwohl der ET unter Bildung zweier  $\text{CO}_2^{2+}$ -Monokationen mit 10.8 eV äußerst exotherm verläuft.<sup>[20,21]</sup> Die Energieabhängigkeiten der konkurrierenden Kanäle belegen eindeutig, dass die Entstehung von  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  auf einem quasithermischen Prozess beruht, da die Signalintensität für das dikationische Kupplungsprodukt bei niedrigen Stoßenergien ein scharfes Maximum durchläuft, während die Signalintensitäten für die durch ET gebildeten Monokationen nahezu energieunabhängig verlaufen (Abbildung 2).<sup>[22]</sup>

Pyykkö und Runeberg<sup>[11]</sup> haben für  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  die Kumu-lenstruktur  $\text{OCOCO}^{2+}$  mit einem Singulett-Grundzustand vorgeschlagen, die formal aus der doppelten Ionisation (und Spaltung) der C-C-Bindung von Oxirandion hervorgeht. Um weitere Einblicke in die in Gleichung (1) relevanten Isomere zu erhalten und die beobachteten Isotopenmuster zu erklären, haben wir quantenchemische Methoden eingesetzt.<sup>[23]</sup> Für die Reaktion  $\text{CO}_2^{2+}$  mit  $\text{CO}_2$  wurden drei Begegnungskomplexe gefunden (Abbildung 3). Das stabilste Isomer ist die symmetrische Struktur  $^1\mathbf{1}^{2+}$  mit einer Peroxidbindung zwischen jeweils einem Sauerstoffatom der dikationischen und neutralen Reaktanten; diese Struktur ist nur als Singulett ein Minimum. Die Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffatom des einen und einem der Sauerstoffatome des anderen Reaktanten führt zu Struktur  $^2\mathbf{2}^{2+}$  mit nahe beieinander liegenden Singulett- und Triplettzuständen. Die Suche nach



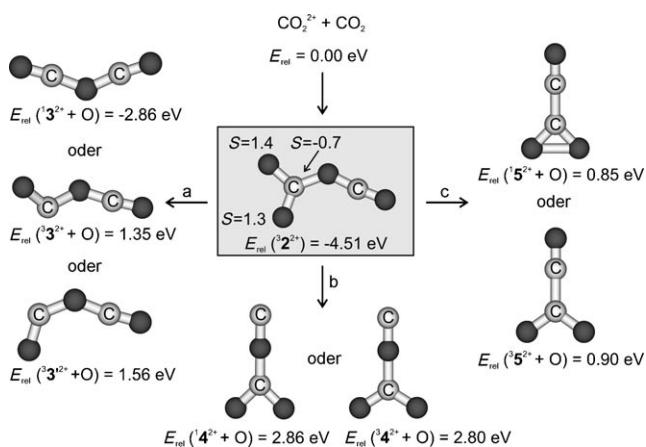
**Abbildung 2.** Signalintensitäten des eingesetzten Dikations (◆), der Monokationen aus ET (▲) und des dikationischen Kupplungsprodukts (■) in der Reaktion von massenselektiertem  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2^{2+}$  mit neutralem  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  als Funktion der Stoßenergie (in eV, „center-of-mass“-Skala); unterhalb von  $E_{\text{CM}} = 0$  eV verschwinden die Signale, da die Ionen die Oktopol-Stoßzelle nicht mehr passieren können.



**Abbildung 3.** Optimierte Strukturen möglicher  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$ -Intermediate in der Reaktion von  $\text{CO}_2^{2+}$  mit  $\text{CO}_2$ .

einem Minimum, in dem die beiden C-Atome von  $\text{CO}_2^{2+}$  und  $\text{CO}_2$  wechselwirken, führen zu keiner stabilen Anordnung.

Auf der Grundlage zweier Argumente schlagen wir  $^3\mathbf{2}^{2+}$  als zentrales Intermediat bei der Bildung von  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  gemäß Gleichung (1) vor: Das Dikation  $\text{CO}_2^{2+}$  weist einen Triplett-Grundzustand auf,<sup>[24]</sup> und ein Reaktionsverlauf unter Spin-erhalt<sup>[25,26]</sup> kann kinetisch leichter mit dem stark exothermen ET konkurrieren. Die experimentell beobachteten  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verteilungen sind nicht symmetrisch in Bezug auf das doppelt geladene und neutrale Kohlendioxid, während für die symmetrische Spezies  $^1\mathbf{1}^{2+}$  eine Gleichverteilung der Markierung erwartet würde. Anschaulich kann die Rolle von  $^3\mathbf{2}^{2+}$  als zentrales Intermediat auch durch die Wechselwirkung des Kohlenstoffatoms in  $\text{CO}_2^{2+}$ , des Zentrums größter positiver Ladung, mit einem der (elektronenreichen) Sauerstoffatome von neutralem  $\text{CO}_2$  erklärt werden. Somit ergibt sich ein Mechanismus für die Entstehung von  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$ : Im Grundzustand von  $\text{CO}_2^{2+}$  ( $^3\Sigma_g^-$ ) sind zwei ungepaarte Elektronen an den Sauerstoffatomen lokalisiert, und nach einer Analyse der Spindichte in  $^3\mathbf{2}^{2+}$  verbleiben diese ungepaarten Elektronen an den Sauerstoffatomen (Abbildung 4), während die positive Ladung über das gesamte System verteilt wird. Die Dissociation von  $^3\mathbf{2}^{2+}$  in  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+} + \text{O}$  kann dann durch eine homolytische Spaltung der C-O-Bindung zu einem der Sauerstoffatome mit ungepaartem Elektron erfolgen (Pfad a in Abbildung 4), was die experimentell beobachtete bevorzugte Abspaltung eines O-Atoms aus dem ursprünglichen Dikation  $\text{CO}_2^{2+}$  erklärt. Andere Varianten (die Pfade b und c in Abbildung 4) sind weniger wahrscheinlich, da sie zu instabileren



**Abbildung 4.** Mechanismus der Bildung von  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  gemäß Gleichung (1). Zusätzlich zu den relativen Energien sind die nach Mulliken berechneten Spindichten (S) angegeben.

Isomeren von  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  führen ( ${}^1\text{4}^{2+}$ ,  ${}^3\text{4}^{2+}$ ,  ${}^1\text{5}^{2+}$  und  ${}^3\text{5}^{2+}$ ) und darüber hinaus eine Äquilibrierung der O-Atome oder gar ein bevorzugter O-Verlust aus dem neutralen  $\text{CO}_2$  zu erwarten wäre.

In Bezug auf  $\text{CO}_2^{2+}$  und  $\text{CO}_2$  in ihren jeweiligen Grundzuständen ( $E_{\text{rel}} = 0.00 \text{ eV}$ ) ergibt sich eine beträchtliche Exothermie von  $-4.51 \text{ eV}$  für die Bildung des Intermediats  ${}^3\text{2}^{2+}$ . Auch der Produktkanal unter Bildung des Dikations  ${}^1\text{3}^{2+}$ , also der 1991 von Pykkö und Runeberg für  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  vorgeschlagenen Struktur,<sup>[11]</sup> unter Abspaltung von O ( ${}^3\text{P}$ ) ist ein exothermer ( $-2.86 \text{ eV}$ ) und spineraubter Prozess. Diese theoretischen Ergebnisse sind in vollständiger Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden (Abbildung 1 und Abbildung 2).

Einhundert Jahre nach Berthelots Studien zu neutralem  $\text{C}_2\text{O}_3$  wurde  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  zum ersten Mal experimentell beobachtet – als Produkt der bemerkenswerten Bindungsbildung in dem kleinen System  $\text{CO}_2^{2+} + \text{CO}_2$  [Gl. (1)]. Als entscheidend erwies sich dabei die Untersuchung bimolekularer Reaktionen von Dikationen bei quasithermischen Energien. Ebenso wie die Bildung von  $\text{C}_2\text{O}_3^{2+}$  zuvor übersehen wurde,<sup>[13]</sup> können weitere Bindungsbildungen mehrfach geladener Ionen bislang dem Nachweis entgangen sein, weil in früheren Arbeiten zu hohe Stoßenergien angewendet wurden.

Eingegangen am 17. September 2007  
Online veröffentlicht am 31. Oktober 2007

**Stichwörter:** Computerchemie · Dikationen · Kohlenoxide · Massenspektrometrie

- [1] a) M. Berthelot, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1907**, *142*, 533–537; b) M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* **1907**, *9*, 173–179.
- [2] Zu Kohlenoxiden: H. Butenschön, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4086–4089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4012–4014, zit. Lit.
- [3] H. M. Perks, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* **2000**, *11*, 265–269.
- [4] S. Peppe, S. Dua, J. H. Bowie, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10139–10145.
- [5] a) C. A. Schalley, G. Hornung, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 91–104; b) J. H. Bowie, *Int. J. Mass Spectrom.*

**2001**, *212*, 249–265; c) F. Tureček, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *225*, 77–125.

- [6] K. A. Nguyen, M. T. Carroll, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7924–7929.
- [7] M. Gronzka, J. V. Knop, L. Klasinc, N. Trinajstic, *Croat. Chem. Acta* **1985**, *57*, 1629–1632.
- [8] A. Ebrahimi, F. Deyhimi, H. Roohi, *J. Mol. Struct.* **2003**, *626*, 223–229.
- [9] S. Dua, S. Peppe, J. H. Bowie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 2244–2247.
- [10] G. de Petris, A. Cartoni, M. Rosi, A. Troiani, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6411–6421.
- [11] P. Pykkö, N. Runeberg, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, *234*, 279–290.
- [12] O. Witasse, O. Dutuit, J. Lilenstein, R. Thissen, J. Žabka, C. Alcaraz, P. L. Bally, S. W. Bouher, S. Engel, L. H. Andersen, K. Seiersen, *Geophys. Res. Lett.* **2002**, *29*, 1263.
- [13] P. Franceschi, R. Thissen, J. Žabka, J. Roithová, Z. Herman, O. Dutuit, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 507–516.
- [14] Neuere Übersichten zur Bindungsbildung molekularer Dikationen: a) S. D. Price, *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, *260*, 1–19; b) J. Roithová, D. Schröder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2341–2349.
- [15] J. Roithová, D. Schröder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 731–739.
- [16] C. L. Ricketts, D. Schröder, J. Roithová, H. Schwarz, R. Thissen, O. Dutuit, S. D. Price, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Die Experimente wurden in einem TSQ-Massenspektrometer mit Quadrupol-Oktopol-Quadrupol-Konfiguration durchgeführt.<sup>[15,18]</sup> Die Vorläufer-Ionen wurden durch Elektronenionisation (EI) erzeugt und durch Messungen der metastabilen Komponenten und Reaktionen mit Edelgasen charakterisiert.<sup>[16]</sup> Der erste Quadrupol (Q1) selektiert als Massenfilter das gewünschte Mutterion (hier die  $\text{CO}_2^{2+}$ -Isotope), der Oktopol dient als Stoßzelle mit neutralem  $\text{CO}_2$  unter Einzelstoßbedingungen, und der zweite Quadrupol (Q2) wird zur Aufnahme der Spektren über den gewünschten Massenbereich abgestimmt. In allen Experimenten war die Massenauflösung von Q1 ausreichend für die Selektion eines einzigen  $\text{CO}_2^{2+}$ -Isotopologen. Die Massenauflösung von Q2 wurde zwischen mittleren Werten zur klaren Unterscheidung einfach und doppelt geladener Ionen und absichtlich gesenkten Werten variiert, um mögliche Diskriminierungseffekte bei der Variation der kinetischen Energie der Ionen zu minimieren. Kohlendioxid (Linde, 99.995%),  ${}^{13}\text{C}{}^{16}\text{O}_2$  (Cambridge Isotope Laboratories, >99%, 99 Atom-%  ${}^{13}\text{C}$ , <1 Atom-%  ${}^{18}\text{O}$ ) und  ${}^{12}\text{C}{}^{18}\text{O}_2$  (Isotec, >99%, 97 Atom-%  ${}^{18}\text{O}$ ) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.
- [18] J. Roithová, D. Schröder, J. Mišek, I. G. Stará, I. Starý, *J. Mass Spectrom.* **2007**, *42*, 1233–1237.
- [19] Die Notation  $[\text{CO}_2^{2+} \cdot \text{CO}_2]$  in Schema 1 ist rein formal und impliziert keine bestimmte Struktur.
- [20] NIST Chemistry WebBook, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, 2003: <http://webbook.nist.gov>.
- [21] A. E. Slattery, T. A. Field, M. Ahmad, R. I. Hall, J. Lambourne, F. Penent, P. Lablanquie, J. H. D. Eland, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 084317.
- [22] Vergleichbare Konkurrenzsituationen zwischen Bindungsbildungs- und stark exothermen Elektrontransferprozessen: a) W. Y. Lu, P. Tosi, D. Bassi, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4648–4651; b) J. Roithová, Z. Herman, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2465–2471; c) J. Roithová, D. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4208–4209; d) P. W. Burnside, S. D. Price, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3902–3913.
- [23] Die Rechnungen wurden zunächst mit der in Gaussian03 (Gaussian Inc., Pittsburgh, USA, 2002) implementierten B3LYP-Methode und 6-311G\*-Basissätzen ausgeführt. Alle Strukturen wurden durch Frequenzanalyse charakterisiert, die

angegebenen Energien beziehen sich auf 0 K unter Einbeziehung der Nullpunktsschwingungskorrekturen. Zur Evaluierung der theoretischen Methode für die hier betrachteten Kohlenoxide wurden die Ionisierungsenergien (IEs) von CO und CO<sub>2</sub> berechnet; die so erhaltenen Werte stimmen mit dem Experiment gut überein: IE(CO)=14.14 eV (exp. 14.01 eV), IE(CO<sub>2</sub>)=13.67 eV (exp. 13.78 eV) und IE(CO<sub>2</sub><sup>+</sup>)=23.70 eV (exp. 23.56 eV). Die im Text angegebenen Energien beziehen sich auf Einzelpunktrechnungen mithilfe der noch verlässlichen CCSD(T)-Methode (coupled cluster with single and double excitations and perturbative inclusion of triple excitations) unter

Verwendung von korrelationskonsistenten Basissätzen (CCSD(T)/cc-pVTZ//B3LYP/6-311G\*). Mit diesem Ansatz ergeben sich als erste und zweite IE von CO<sub>2</sub> 13.65 bzw. 23.44 eV.

- [24] A. F. Jalbout, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *86*, 541–568, zit. Lit.
- [25] Zu Spinübergängen von Ionen in der Gasphase: a) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145; b) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75–105.
- [26] Beispiel für einen Spinzustandswechsel in der Reaktion eines Dikations in der Gasphase: J. Roithová, J. Žabka, Z. Herman, R. Thissen, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6447–6453.