

C-H-Aktivierung**Intramolekulare C-H-Aktivierung mit flexibler Ester-Verknüpfung****

Christopher J. Shaffer, Detlef Schröder,* Christoph Gütz und Arne Lützen*

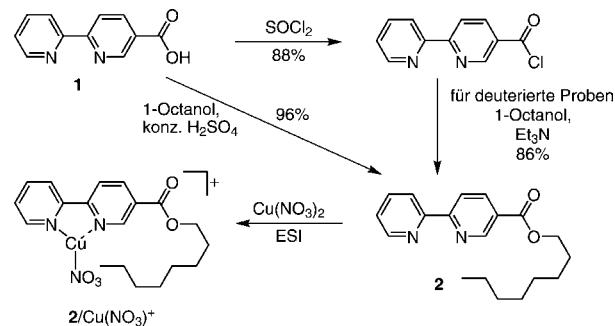
Professor François Diederich zum 60. Geburtstag gewidmet

Die selektive Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen ist nach wie vor ein bedeutendes Ziel der Übergangsmetallkatalyse. Dieses Forschungsgebiet wird kontinuierlich durch die Grundlagenforschung zu Ionen/Molekül-Reaktionen in der Gasphase vorangetrieben.^[1] Vor allem mit zweiatomigen Metalloxidionen wie MgO^+ , VO^+ , FeO^+ , NiO^+ und PtO^+ konnten bemerkenswerte Resultate auf diesem Gebiet erzielt werden, die sogar in der Umsetzung von Methan gipfelten.^[2] Kürzlich konnte in diesem Zusammenhang auch das hochreaktive CuO^+ -Kation untersucht werden.^[3]

Die Oxidationskraft derartiger Ionen geht jedoch meist mit einer geringen Selektivität für komplexere Substrate einher.^[4] Der Idee folgend, die Selektivität durch den Einsatz adaptierbarer Liganden zu erhöhen, untersuchten wir die Reaktivität von CuO^+ mit einem Phenanthrolinliganden (phen).^[5] Trotz der prinzipiellen Verbesserung durch die Gegenwart des Liganden ließ sich bei der Aktivierung von Propan nicht mehr als eine intrinsische Selektivität von ungefähr 1:5 für die Aktivierung primärer gegenüber sekundären C-H-Bindungen erzielen.

Unser Ziel war daher, die regiochemische Kontrolle zu verbessern und dabei möglichst auch noch Perspektiven für eine mögliche Übertragung der Gasphasenchemie auf Ansätze in kondensierter Phase aufzuzeigen. Eine vielversprechende Idee, die schon lange zur Verbesserung der Regioselektivität bei der Funktionalisierung von C-H-Bindungen Verwendung findet, ist das Nutzen geometrischer Restriktionen bei intramolekularen Reaktionen.^[6–9] Häufig sind die lenkenden Wechselwirkungen jedoch schwach^[6] oder mit nicht allgemeingültigen Steuerungseffekten innerhalb des Kohlenstoffgerüsts verbunden.^[7a]

Wir beschreiben hier eine Möglichkeit zur regioselektiven Kontrolle einer intramolekularen C-H-Aktivierung durch ein koordiniertes Übergangsmetallocid mit dem Potenzial für eine katalytische Reaktionsführung. Dazu verwenden wir



Schema 1. Synthese von **2** und Bildung von $\mathbf{2}/\mathbf{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$ durch Elektrospray-Ionisation.

eine Bipyridineinheit als variablen Liganden in Verbindung mit einer als Ester angebundenen, langen Alkylkette. Diese Einheit ist einfach zugänglich, da sich die 2,2'-Bipyridin-5-carbonsäure (**1**)^[10] sehr leicht in den Ester **2** überführen lässt (Schema 1).

Elektrospray-Ionisation (ESI) einer Lösung von **2** in Methanol/Wasser (1:1) mit einer äquimolaren Menge von Kupfer(II)-nitrat ergibt ein intensives Signal für das Ion $\mathbf{2}/\mathbf{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$.^[11–15] Durch Stoßaktivierung (kollisionsinduzierte Dissoziation; collision-induced dissociation, CID) massenselektierter Ionen ist es möglich, deren Fragmentierungsprozesse und die ihrer Bildung vorangegangenen Reaktionen zu untersuchen. Das Hauptprodukt bei CID von $\mathbf{2}/\mathbf{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$ (m/z 437) ist $\mathbf{1}/\mathbf{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$ (m/z 325), das durch Esterspaltung unter Verlust von Octen entsteht. Parallel zur Esterspaltung werden NO_2^\cdot und NO_3^\cdot abgespalten. Während der zweite Prozess zum Kupfer(I)-Komplex $\mathbf{2}/\mathbf{Cu}^+$ (m/z 375) führt, liefert der Verlust von NO_2^\cdot ein Ion \mathbf{X}^+ mit m/z 391. Dabei zeigten energieabhängige CID-Experimente zwar die Dominanz der Esterspaltung, jedoch erfolgen die Abspaltungen von NO_2^\cdot und NO_3^\cdot bei vergleichbaren Schwellenenergien (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen).

Im CID-Experiment erfordert der Zerfall von massenselektiertem \mathbf{X}^+ höhere Energien als der von $\mathbf{2}/\mathbf{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$. Als Hauptfragmentierungsweg wird ähnlich wie bei $\mathbf{2}/\mathbf{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$ das Produkt der Esterspaltung, $\mathbf{1}/\mathbf{Cu}^+$ (m/z 263), beobachtet, jedoch findet zudem zu einem signifikanten Teil ein Verlust von Wasser unter Bildung von $[\mathbf{X} - \text{H}_2\text{O}]^+$ (m/z 373) statt (Abbildung 1). Diese Dehydratisierung lässt darauf schließen, dass im Verlauf der Reaktion das Ion \mathbf{X}^+ oder eine transiente Spezies gleicher Masse eine Aktivierung von C-H-Bindungen im Liganden **2** ermöglicht. Ein naheliegende Erklärung ist, dass der Verlust von NO_2^\cdot aus $\mathbf{2}/\mathbf{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$ zur Oxokupferspezies $\mathbf{2}/\mathbf{CuO}^+$ (m/z 391) mit einem formalen Cu^{III} -Zentrum führt. Solch ein reaktives Metallocidkation

[*] Dr. C. J. Shaffer, Dr. D. Schröder

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
Academy of Sciences of the Czech Republic
Flemingovo náměstí 2, 16610 Prag 6 (Tschechien)
E-Mail: schroeder@uochb.cas.czC. Gütz, Prof. Dr. A. Lützen
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße, 53121 Bonn (Deutschland)
E-Mail: arne.luetzen@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik (RVO 61388963) und dem European Research Council (AdG HORIZOMS) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203163> zu finden.

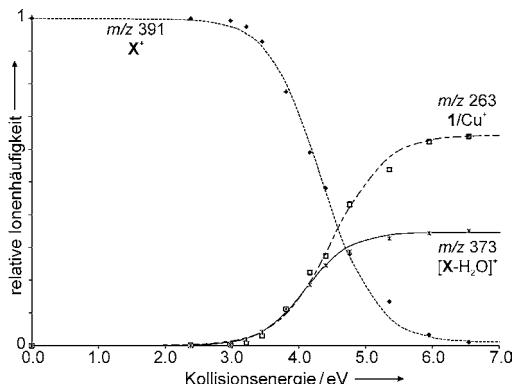


Abbildung 1. Der Graph der energieabhängigen CID von \mathbf{X}^+ zeigt die Konkurrenz der Esterspaltung unter Bildung von $\mathbf{1}/\text{Cu}^+$ und neutralem Octen sowie der Dehydratisierung zum Ion $[\mathbf{X}-\text{H}_2\text{O}]^+$.

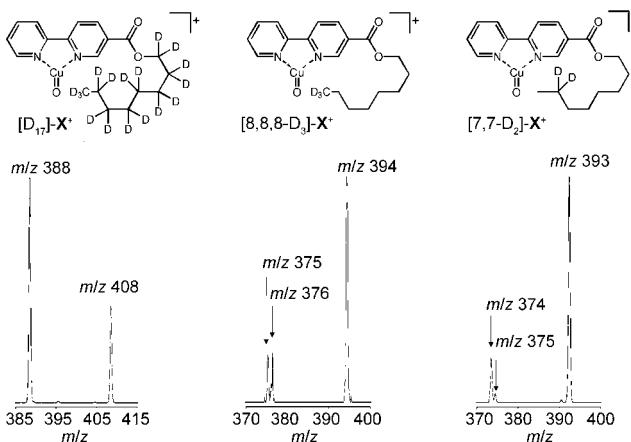
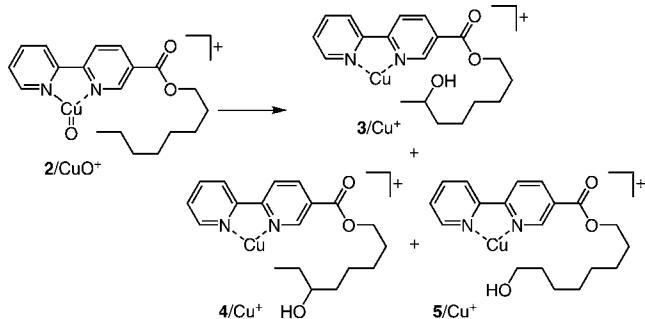


Abbildung 2. Bereich der Mutterionen und der Dehydratisierungsprodukte bei CID der deuterierten Ionen $[D_{17}]\text{-}\mathbf{X}^+$, $[8,8,8-\text{D}_3]\text{-}\mathbf{X}^+$ und $[7,7-\text{D}_2]\text{-}\mathbf{X}^+$.



Schema 2. Sauerstoffinsertion in eine der C-H-Bindungen von $\mathbf{2}/\text{CuO}^+$ unter Bildung der Komplexe $\mathbf{3}$ – $\mathbf{5}$ der entsprechenden Alkohole.

könnte anschließend eine C-H-Aktivierung der Alkylkette einleiten, und eine nachfolgende reduktive Eliminierung^[16] würde Cu^I-Komplexe der entsprechenden Alkohole, z.B. die Regioisomere **3**/Cu⁺, **4**/Cu⁺ und **5**/Cu⁺ (Schema 2, alle ebenfalls $m/z\ 391$), liefern, aus denen relativ einfach Wasser unter Bildung von Olefinkomplexen abgespalten werden könnte.

Nur auf Grundlage der Ionenmassen und der Stoßenergien ermöglichen diese Experimente jedoch keine Unterscheidung, ob die Insertion schon bei der Bildung von \mathbf{X}^+ oder erst im Laufe der Fragmentierung zu $[\mathbf{X}-\text{H}_2\text{O}]^+$ erfolgt. Zudem gestatten es die massenspektrometrischen Daten nicht, die Position der C-H-Aktivierung direkt zu bestimmen, da eine messbare Massendifferenz erst nach der Abspaltung von Wasser auftritt; so kann beispielsweise nicht zwischen einer Sauerstoffinsertion in eine ω -C-H-Bindung mit nachfolgender 1,2-Dehydratisierung und einer (ω -1)-C-H-Aktivierung mit anschließender Wasserabspaltung unterschieden werden.

Um die Herkunft der im abgespaltenen Wasser enthaltenen H-Atome zu bestimmen, haben wir Isotopologe von **2** mit unterschiedlich deuterierten Alkylketten untersucht. Der ausschließliche Verlust von D₂O bei Perdeuterierung der Octylkette ($[D_{17}]\text{-}\mathbf{X}^+$) bestätigt zunächst einmal die obige Vermutung, dass nicht die Bipyridin-, sondern die Estereinheit die Quelle der H-Atome ist (Abbildung 2).

Die Deuteriummarkierung der terminalen Position in $[8,8,8-\text{D}_3]\text{-}\mathbf{X}^+$ ergibt ein ca. 1:1-Verhältnis von H₂O- und

HDO-Verlust, wobei letzterer klar die (zumindest teilweise) Beteiligung des Kettenendes nachweist. Deuterierung der benachbarten Position in $[7,7-\text{D}_2]\text{-}\mathbf{X}^+$ führt zu einem 1:5-Verhältnis von H₂O und HDO-Verlust, was eine hohe Präferenz für C-H-Aktivierungen an den drei terminalen Kohlenstoffatomen belegt. Unter Berücksichtigung des kinetischen Isotopeneffekts von $k_H/k_D = 1.4$, der bei der C-H-Aktivierung von Propan durch $[(\text{phen})\text{CuO}]^{+}$ ^[5] beobachtet wurde, implizieren die in Abbildung 2 gezeigten Verhältnisse eine Selektivität von 58 % für eine Dehydratisierung an C(7)/C(8), 30 % für C(6)/C(7) und 12 % für noch weiter innen befindliche Positionen, was angesichts des Abstands zur Esterkontrolle als einzigem Steuerelement bemerkenswert ist.

Die Ionen-Mobilitäts-Massenspektrometrie (IM-MS) ist eine vielversprechende Methode zur Untersuchung von Struktureffekten in der Gasphase,^[17] denn anders als die konventionelle MS kann die IM-MS Ionen nicht nur aufgrund ihrer Masse, sondern auch hinsichtlich ihrer Form unterscheiden.^[18] Daher erschien es vielversprechend, die obigen Studien durch IM-MS-Messungen der durch ESI erzeugten Ionen zu ergänzen.^[19,20]

Für Ionen ähnlicher Verbindungsklassen führt die Auftragung ihrer Ankunftszeiten (t_a) über m/z in der Regel zu linearen Korrelationen, wie es bei den Ionen **1**/Cu(NO₃)⁺ ($m/z\ 325$), **2**/Cu⁺ ($m/z\ 375$) und **2**/Cu(NO₃)⁺ ($m/z\ 437$) der Fall ist. Die Ankunftszeiten von \mathbf{X}^+ und $[\mathbf{X}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ($m/z\ 391$ bzw. 373) fallen jedoch aus dieser Korrelation heraus und sind signifikant kürzer (Abbildung 3). Die dementsprechend höheren Mobilitäten dieser Ionen lassen sich durch eine Rückfaltung der funktionalisierten Alkylkette in Richtung des Kupferzentrums erklären, durch die die Form der Ionen deutlich kompakter wird. Aufschlussreich ist, dass die kürzere Ankunftszeit für \mathbf{X}^+ eine Wechselwirkung des Kupferzentrums mit der Seitenkette impliziert. Da die Koordination einer gesättigten Alkylkette an ein Kupferzentrum unwahrscheinlich ist, bietet sich die Schlussfolgerung an, dass \mathbf{X}^+ bereits einem C-H-aktivierten Produkt und nicht etwa **2**/CuO⁺ entspricht. Dementsprechend wurden die den Oxidationsprodukten entsprechenden authentischen Liganden **3**–**5** synthetisiert und mit verdünnter Cu(NO₃)₂-Lösung versetzt,

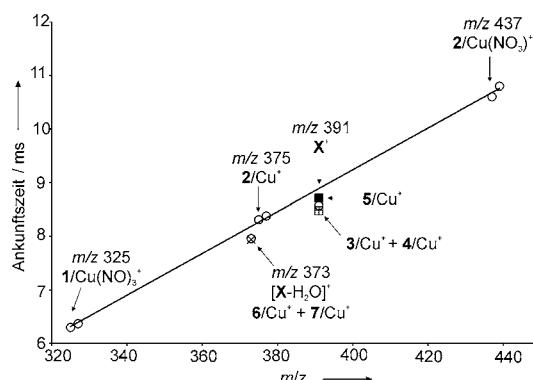
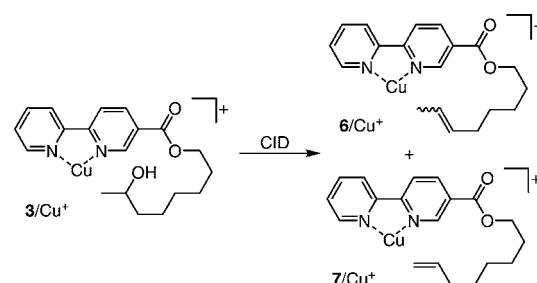


Abbildung 3. Gemessene Ankunftszeiten (t_a in ms) verschiedener massenselektierter Ionen als Funktion des Masse/Ladungs-Verhältnisses; die Ionen wurden durch ESI verdünnter Lösungen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in Methanol/Wasser mit dem Liganden **2** (mit \circ markiert) oder den authentischen regiosomeren Alkoholen **3–5** (mit $+$, \square und \blacksquare markiert) oder den entsprechenden Olefinen **6** und **7** (beide mit \times gekennzeichnet) erzeugt; für m/z 373 überlappen die Symbole \times und \circ . In einigen Fällen sind sowohl ^{63}Cu - als auch ^{65}Cu -Isotope gezeigt, um die Linearität des Masseneffekts zu belegen.

wobei der Zusatz eines Überschusses von $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ die Bildung der entsprechenden Cu^{l} -Komplexe **3/Cu⁺**, **4/Cu⁺** und **5/Cu⁺** (alle m/z 391) bei ESI begünstigt. Die so erhaltenen Ionen zeigen leicht variierende Ankunftszeiten, doch fallen diese alle in die für **X⁺** experimentell beobachtete, breitere Ankunftszeitverteilung, die demzufolge einer Mischung der Hydroxylierungsprodukte zugeordnet wird. Diese Interpretation wird durch B3LYP/6-311 + G(2d,p)-Rechnungen^[21] gestützt, nach denen die C-H-Insertionsprodukte **3/Cu⁺**, **4/Cu⁺** und **5/Cu⁺** um 61, 64 bzw. 59 kcal mol^{-1} energetisch günstiger als der Triplettzustand von **2/CuO⁺** sind. Aus den berechneten Geometrien ergeben sich die Wirkungsschnitte von **3/Cu⁺**, **4/Cu⁺** und **5/Cu⁺** zu 161, 160 und 158 \AA^2 , während der von **2/CuO⁺** mit 187 \AA^2 deutlich größer ist,^[22] was diese Struktur für **X⁺** ausschließt. Diese Befunde implizieren, dass die Aktivierung der C-H-Bindungen nach dem Verlust von NO_2^{\cdot} offensichtlich sehr einfach ist und nicht erst bei CID von m/z 391 erfolgt.^[23] Demzufolge bildet sich bei der Abspaltung von NO_2^{\cdot} aus **2/Cu(NO₃)⁺** die hochvalente Oxokupferspezies **2/CuO⁺** nur als kurzlebige Spezies, die rasch durch intramolekulare C-H-Aktivierung zu den Cu^{l} -Komplexen **3/Cu⁺**, **4/Cu⁺** und **5/Cu⁺** weiter reagiert.

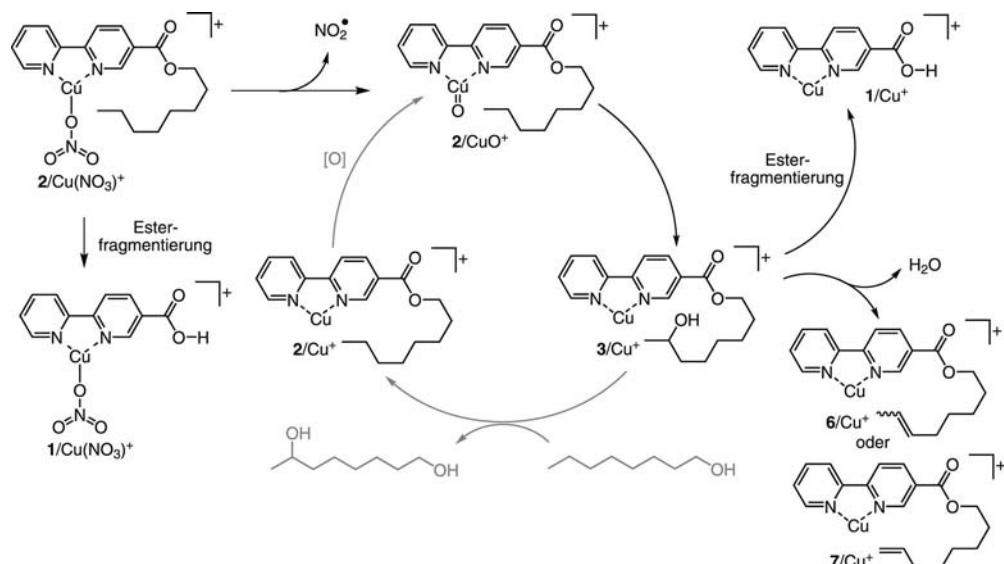
Wie oben angeführt, deutet auch der kleinere t_a -Wert von $[\text{X}-\text{H}_2\text{O}]^+$



Schema 3. Dehydratisierung von **3/Cu⁺** unter Bildung der Regiosomeren **6/Cu⁺** und **7/Cu⁺**; Wassereliminierung aus **4/Cu⁺** kann ebenso zu **6/Cu⁺** führen, während **5/Cu⁺** nur **7/Cu⁺** liefert.

(m/z 373) eine kompakte Gestalt an, die wir der Koordination des Kupferzentrums an die Olefineinheit in den Seitenketten von **6/Cu⁺** und **7/Cu⁺** zuschreiben (Schema 3). Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass die Ankunftszeiten der Cu^{l} -Komplexe authentischer Proben von **6** und **7** mit der des $[\text{X}-\text{H}_2\text{O}]^+$ -Ions aus **2/Cu(NO₃)⁺** übereinstimmen.

Die experimentellen Befunde lassen sich zu der in Schema 4 gezeigten Reaktionssequenz zusammenfassen. Nach der initialen Homolyse der N-O-Bindung in **2/Cu(NO₃)⁺** bildet sich das hochvalente **2/CuO⁺**, das nachfolgend rasch unter C-H-Aktivierung zu den Alkoholkomplexen **3/Cu⁺**, **4/Cu⁺** und **5/Cu⁺** führt (der Übersichtlichkeit halber ist nur **3/Cu⁺** in Schema 4 gezeigt). Eine Alkoholyse dieser Produkte mit einem Überschuss des nicht funktionalisierten Alkohols in Lösung sollte es ermöglichen, den funktionalisierten Alkohol unter Bildung von **2/Cu⁺** freizusetzen, und dessen Reoxidation zu **2/CuO⁺** würde den Katalyzyklus schließen. In diesem Sinne ist die Esterspaltung in den CID-Experimenten daher keine unerwünschte Nebenreaktion, sondern ein Hinweis auf eine mögliche Übertragbarkeit in die Chemie in Lösung, da der Esteraustausch dazu mit der Oxidation konkurrieren können muss. In diesem Zusammenhang möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass die Lösungen von **2**



Schema 4. Gasphasenreaktionen und mögliche Komplettierung des Katalyzyklus.

und Cu(NO₃)₂ in Methanol/Wasser nach einem Tag eine Zersetzung zu den entsprechenden Methylestern zeigen, was die prinzipielle Durchführbarkeit der Umesterung nochmals unterstreicht.

In den hier dargestellten Gasphasenexperimenten gelang es uns nicht, den Katalysezyklus zu schließen.^[24] Die Reoxidation der Metallspezies wie auch der Austausch des Alkoxyrests erscheinen jedoch als beherrschbare Schritte, nachdem die intramolekulare C-H-Aktivierung gelungen ist. Diese Befunde stützen unseren Vorschlag, ähnliche Katalysezenarien in Lösung aufzufinden, wobei das Oxidationsmittel so gewählt werden kann, dass sich reaktive Oxometallspezies unter milden Bedingungen generieren lassen.

Eingegangen am 24. April 2012

Online veröffentlicht am 2. Juli 2012

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Gasphase · Ionen-Mobilität · Kupfer · Oxidationen

- [1] J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170–1211.
[2] H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276–10297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096–10115.
[3] N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5068–5072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4966–4969.
[4] Beispielsweise zählen die Dioxidkationen CrO₂⁺ und PtO₂⁺ zu den reaktivsten Metalloxidkationen in der Gasphase, die jedoch schon mit Methan als dem einfachstem Substrat eine geringe Selektivität in Bezug auf die verschiedenen Produktkanäle zeigen; siehe: a) A. Fiedler, I. Kretzschmar, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9941–9952; b) M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretzschmar, H. Schwarz, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 142–147.
[5] D. Schröder, M. C. Holthausen, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14407–14416.
[6] R. Breslow, S. Baldwin, T. Flechtner, P. Kalicky, S. Liu, W. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3251–3262.
[7] a) D. Yang, M.-K. Wong, X.-C. Wang, Y.-C. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6611–6612; b) S. Das, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1628–1637.
[8] Gasphasenvarianten der ferngesteuerten Funktionalisierung: H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 282–287.
[9] Ferngesteuerte Funktionalisierung von Carbonylverbindungen in der Gasphase: a) G. Czekay, K. Eller, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1306–1308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1277–1278; b) D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5947–5953; c) D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8818–8820; d) D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5857–5864.
[10] U. Kiehne, A. Lützen, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5333–5336.
[11] Die Experimente wurden mit einem Finnigan-LCQ-Classic-Ionenfallen-Massenspektrometer^[12] durchgeführt. Die konventionelle ESI-Quelle enthält die Sprühseinheit (typische Flussgeschwindigkeiten zwischen 5 und 30 μL min⁻¹; typische Sprühdurchspannung 5 kV) mit Stickstoff als Trockengas und wird von einer geheizten Transferkapillare (200 °C) und einem ersten Satz von Linsen gefolgt, der durch das Maß der Stoßaktivierung bei mittleren Drücken die Ionisierungsbedingungen von „weich“ bis „hart“ festlegt.^[13] Anschließend folgen zwei Transfer-Oktopole und eine Paul-Falle mit ca. 10⁻³ mbar Helium für die Speicherung und Manipulation der Ionen einschließlich einer Reihe von MSⁿ-Experimenten.^[14] Zur Detektion werden die Ionen aus der Falle geführt und mit einem Elektronenvervielfacher quantifiziert. Für Niederenergie-CID wurde eine Wechselspannung an die Kappenelektroden der Paul-Falle angelegt, die zur kinetischen Anregung der Ionen und nach Kollision mit dem Helium-Puffergas zur Fragmentierung führt. Für eine Anregungsdauer von 20 ms und einen Fallenzparameter von $q_z = 0.25$ haben wir kürzlich ein empirisches Schema zur Umwandlung der experimentellen Stoßenergien in eine absolute Skala vorgestellt.^[15]
- [12] A. Tintaru, J. Roithová, D. Schröder, L. Charles, I. Jušinski, Z. Glasovac, M. Eckert-Maksić, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12097–12103.
[13] D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 729–738.
[14] R. A. J. O'Hair, *Chem. Commun.* **2006**, 1469–1481.
[15] a) Á. Révész, P. Milko, J. Žabka, D. Schröder, J. Roithová, *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45*, 1246–1252; b) E. L. Zins, C. Pepe, D. Schröder, *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45*, 1253–1260.
[16] Die allgemeine Sequenz derartiger Hydroxylierungen von Alkanen durch Metalloxidionen in der Gasphase ist: R-H + MO⁺ → R-H/MO⁺ → R/MOH⁺ oder R-MOH⁺ → R-OH/M⁺ → R-OH + M⁺; siehe Lit. [1,2].
[17] a) A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, H. H. Hill, *J. Mass Spectrom.* **2008**, *43*, 1–22; b) B. C. Bohrer, S. I. Merenbloom, S. L. Koeniger, A. E. Hilderbrand, D. E. Clemmer, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 293–327; c) J. Puton, M. Nousiainen, M. Sillanpää, *Talanta* **2008**, *76*, 978–987.
[18] Einfach dargestellt lässt sich die Trennung isobarer Ionen in der IM-MS mit der Chromatographie in der kondensierten Phase vergleichen. In IM-MS-Experimenten liefert ein abfallendes elektrisches Feld die Triebkraft für die Wanderung der mobilen Phase, d.h. die zu untersuchenden Ionen. Multiple Stöße mit einem inertem Gas (hier N₂ bei 2 mbar) wirken als stationäre Phase, die die Vorwärtsbewegung teilweise kompensiert. Ähnlich wie bei der Elektrophorese wechselt die Form („Kartoffel und Zigarre“) das kompaktere weniger mit der stationären Phase und erreicht den Detektor daher vor dem Ion gleicher Masse mit größerer Oberfläche.
[19] Die IM-MS-Experimente wurden mit einem SYNAPT G2 (Waters) durchgeführt. Details des experimentellen Aufbaus und Benutzungsmodi siehe Lit. [17a] und [20].
[20] a) Á. Révész, D. Schröder, T. A. Rokob, M. Havlík, B. Dolinský, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2449–2452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2401–2404; b) D. Schröder, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2011**, *76*, 351–369.
[21] M. J. Frisch et al., Gaussian09; Revision A.02, **2009**.
[22] Zur Berechnung der Wirkungsquerschnitte verwendete Methode: Á. Révész, D. Schröder, T. A. Rokob, M. Havlík, B. Dolinský, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6987–6995.
[23] Siehe auch: L. Jašková, E. Haníkýrová, D. Schröder, J. Roithová, *J. Mass Spectrom.* **2012**, *47*, 460–465.
[24] Übersicht zur Gasphasenkatalyse: D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388–2406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354.