

# Thermische Aktivierung von Methan durch $[HfO]^{+}$ und $[XHfO]^{+}$ ( $X = F, Cl, Br, I$ ): ein außergewöhnlicher Ligandeneffekt und dessen Ursache

Shaodong Zhou, Jilai Li, Maria Schlangen und Helmut Schwarz\*

Professor Donald Hilvert zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Die thermischen Reaktionen von Methan mit  $[HfO]^{+}$  und  $[XHfO]^{+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) wurden mittels FT-ICR-Massenspektrometrie und modernen quantenchemischen Rechnungen untersucht. Während  $[HfO]^{+}$  gegenüber Methan inert ist, ermöglichen die geschlossenschaligen Ionen  $[XHfO]^{+}$  ( $X = F, Cl, Br$ ) überraschenderweise die Aktivierung der  $H_3C$ -H-Bindung unter Bildung des Insertionsproduktes  $[Hf(X)-OH](CH_3)^{+}$ . Mögliche Ursachen dieses außergewöhnlichen Ligandeneffekts werden diskutiert.

Die meisten Kationen der Übergangsmetalle der dritten Reihe, wie atomares  $Ta^+$ ,  $W^+$ ,  $Os^+$ ,  $Ir^+$  und  $Pt^+$ , sind aufgrund beachtlicher relativistischer Effekte<sup>[1]</sup> in der Lage,  $CH_4$ <sup>[2]</sup> unter thermischen Bedingungen in der Gasphase zu dehydrieren.<sup>[3]</sup> Dagegen reagiert  $Hf^+$  aus zwei Gründen nicht mit  $CH_4$  – die im Grundzustand<sup>[4]</sup> doppelte Besetzung des 6s-Orbitals führt zu einer hohen Barriere für die oxidative Insertion von  $Hf^+$  in eine C-H-Bindung, und eine relativ kleine Bindungsenergie  $BDE(Hf^+-CH_2) = 435 \text{ kJ mol}^{-1}$  macht die Reaktion endotherm.<sup>[5]</sup> Auch sonst gibt es nur wenige Hf-haltige Verbindungen, die Methan bei Raumtemperatur aktivieren können. So ist das Dikation  $Hf^{2+}$  in der Lage,  $CH_4$  unter thermischen Bedingungen zu dehydrieren,<sup>[6]</sup> da hier die Elektronendichte der  $\sigma(H_3C-H)$ -Bindung in das 6s-Orbital übertragen werden kann, das im Triplett-Grundzustand unbesetzt ist.<sup>[7]</sup> Im Unterschied dazu konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität von Hf-Oxoclustern  $[HfO_2]_n^+$  ( $n = 1, 2$ ) auf das Vorhandensein eines Oxyradikals „O“ zurückzuführen ist,<sup>[8]</sup> das unbestritten eine bedeutende Rolle bei der thermischen Übertragung eines Wasserstoffatoms (HAT, hydrogen-atom transfer) von inerten Kohlenwasserstoffen, einschließlich  $CH_4$ , spielt.<sup>[9]</sup> Die Reaktivität des einfachsten Hafniumoxids  $[HfO]^{+}$  gegenüber Kohlenwasserstoffen ist allerdings bisher weder experimentell noch theoretisch untersucht worden. Im Unterschied zu den höheren Oxiden  $[HfO_2]_n^+$  reagiert nach unseren jüngeren Untersuchungen

$[HfO]^{+}$  unter thermischen Bedingungen nicht mit  $CH_4$ , da diesem Oxid das nötige ungepaarte Elektron am terminalen Sauerstoffatom fehlt (siehe unten). Durch die Einführung eines Halogen-Liganden X ( $X = F, Cl, Br$ ) entsteht der geschlossenschalige Cluster  $[XHfO]^{+}$ , der überraschenderweise eine reaktive Spezies darstellt und Methan tatsächlich spontan zu aktivieren vermag. Hier beschreiben wir die Systeme  $[XHfO]^{+}/CH_4$  und  $[HfO]^{+}/CH_4$  im Detail und diskutieren die Rolle des Halogen-Liganden hinsichtlich der Methanaktivierung unter thermischen Bedingungen.

In Gegenwart von  $CH_4$  bilden massenselektierte und thermalisierte Ionen  $[XHfO]^{+}$  ( $X = F, Cl, Br$ ) als einziges Produkt die Ionen  $[Hf,C,O,X,H_4]^{+}$  (Details siehe Hintergrundinformationen); weitere Details sind in Tabelle 1 angegeben. Im Vergleich zu den anderen  $[XHfO]^{+}$ -Ionen haben

**Tabelle 1:** Geschwindigkeitskonstanten ( $k \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), intermolekulare kinetische Isotopeneffekte (KIEs) und Reaktionseffizienzen ( $\phi = k/k_{\text{AdG}}$ ) relativ zur Stoßrate<sup>[10]</sup> der thermischen Reaktionen von  $[XHfO]^{+}$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) mit Methan.

X	$k \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$		KIE	$\phi [\%]$
	$CH_4$	$CD_4$		
F	2	5	0.4	0.03
Cl	0.8	1.5	0.5	0.01
Br	0.5	0.8	0.6	< 0.01
I	–	–	–	–

die fluorhaltigen Cluster-Ionen  $[FHfO]^{+}$  die höchste Reaktivität hinsichtlich der Bildung des Adduktkomplexes  $[Hf,C,O,F,H_4]^{+}$  mit Methan; korrelierend mit der relativ geringen Elektronegativität von Iod werden die Ionen  $[Hf,C,O,I,H_4]^{+}$  oberhalb der Detektionsgrenze nicht beobachtet. Gemeinsam ist den drei  $[XHfO]^{+}/CH_4$ -Systemen ( $X = F, Cl, Br$ ) das Auftreten eines inversen kinetischen Isotopeneffektes (KIE). In Anbetracht der Ähnlichkeiten der  $[XHfO]^{+}/CH_4$ -Paare ( $X = F, Cl, Br$ ) hinsichtlich der Reaktionsmuster und der Kinetik verlaufen die Reaktionen für alle Systeme wahrscheinlich nach demselben Mechanismus. Aus diesem Grund wurden die weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen auf das Reaktionspaar  $[FHfO]^{+}/CH_4$  beschränkt, das für die Aufklärung mechanistischer Aspekte als repräsentativ angesehen wird.

Bei der Stoßaktivierung des massenselektierten Produktions  $[Hf,C,O,F,H_4]^{+}$  mit Argon<sup>[11]</sup> hängt das Fragmentierungsmuster stark von der Kollisionsenergie ( $E_{\text{coll}}$ ) ab. Liegt

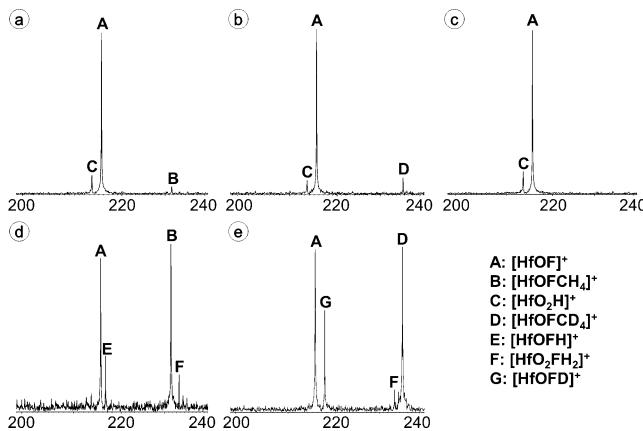
[\*] Dr. S. Zhou, Dr. J. Li, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: helmut.schwarz@tu-berlin.de

Dr. J. Li  
Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University  
Changchun, 130023 (VR China)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201602312> zu finden.

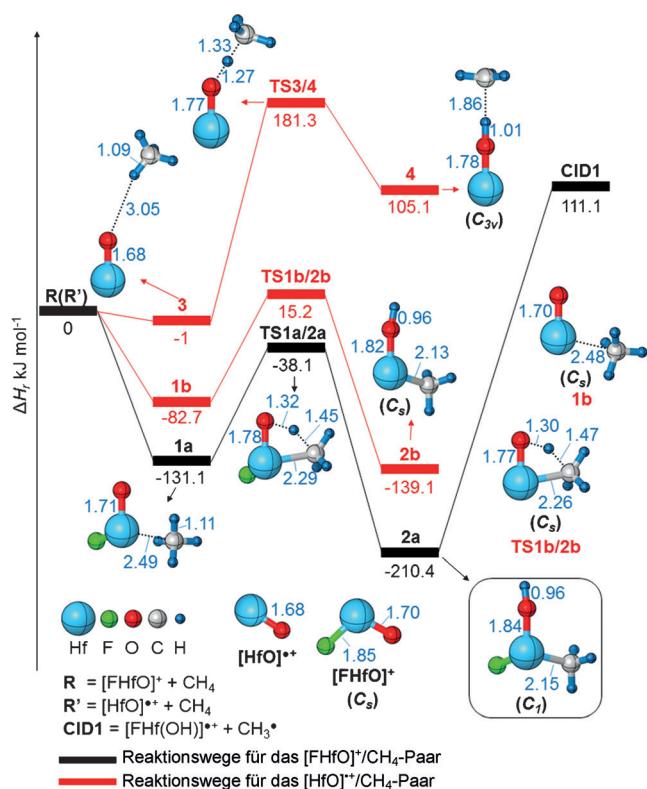
diese unter 2 eV, wird lediglich die Eliminierung von  $\text{CH}_4$  unter Rückbildung von  $[\text{FHfO}]^+$  beobachtet, während bei höheren  $E_{\text{coll}}$ -Werten das Fragment-Ion  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{H}]^+$  unter gleichzeitiger Eliminierung von  $\text{CH}_3$  entsteht. Wie Abbildung 1d belegt, gewinnt dieser Prozess bei höheren Kollisionsenergien an Bedeutung; ab  $E_{\text{coll}} > 5$  eV beträgt das Fragmentierungsverhältnis  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{H}]^+ / [\text{FHfO}]^+$  0.7:1.00.<sup>[12]</sup> Bei der Stoßaktivierung von  $[\text{Hf}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{D}_4]^+$  entsteht das Produkt-Ion  $[\text{Hf}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{D}]^+$  unter gleichzeitiger Abspaltung von  $\text{CD}_3$  (Abbildung 1e).



**Abbildung 1.** Massenspektren der Reaktionen von  $[\text{FHfO}]^+$  mit: a)  $\text{CH}_4$ , b)  $\text{CD}_4$  und c) Argon ( $p = 5 \times 10^{-7}$  mbar; Reaktionszeit 3 s); die mit „C“ und „F“ markierten Signale sind auf Reaktionen der massenselektierten Ionen mit Spuren von Wasser zurückzuführen; CA-Spektren von: d)  $[\text{FHfOCH}_4]^+$  und e)  $[\text{FHfOCD}_4]^+$  mit Argon bei  $E_{\text{coll}} = 4.1$  eV.

Die Struktureigenschaften der  $[\text{Hf}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{H}_4]^+$ -Ionen sind darüber hinaus durch Berechnungen der Elektronenstruktur untersucht worden; diese liefern gleichzeitig auch einen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Reaktionspaare  $[\text{FHfO}]^+/\text{CH}_4$  und  $[\text{HfO}]^+/\text{CH}_4$  (Abbildung 2) und beleuchten die Rolle des Fluoratoms in diesen Prozessen.

Der energetisch günstigste Reaktionsweg des  $[\text{FHfO}]^+/\text{CH}_4$ -Systems verläuft auf der Singulett-Potentialfläche (potential-energy surface, PES); die folgende Diskussion beschränkt sich auf diesen Spinzustand, da die Triplett-Potentialfläche energetisch viel höher liegt (siehe unten). Die Reaktion beginnt mit dem Begegnungskomplex **1a**, in dem das Substrat  $\text{CH}_4$  relativ fest an das Hf-Atom koordiniert wird. Über die Übergangsstruktur **TS1a/2a**, die energetisch 38 kJ mol<sup>-1</sup> unterhalb des Eintrittskanals liegt, wird in einer Metathesereaktion das Insertionsintermediat **2a** gebildet. Letzteres entspricht dem globalen Minimum auf der PES; seine Dissoziation durch homolytischen Bruch der Hf- $\text{CH}_3$ -Bindung und Abspaltung eines Methylradikals benötigt die Zufuhr von externer Energie. Wie in den Hintergrundinformationen gezeigt wird (Abbildung 1s), ist keine Rückbindung des Methyl-Liganden an die Hydroxygruppe, d.h. die Umwandlung von **2a** zum Komplex  $[\text{Hf}(\text{F})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$  (**5a**), möglich, da die dazugehörige Übergangsstruktur **TS2a/5a** energetisch zu anspruchsvoll ist. Auch die Bildung von HF, die die treibende Kraft in der Reaktion von Methan mit dem fluorreichen Cluster-Ion  $\text{CrF}_n^+$  ( $n=3, 4$ ) oder mit zweiato-



**Abbildung 2.** PESs und ausgewählte Strukturinformationen zu den Reaktionen von  $[\text{HfO}]^+$  und  $[\text{FHfO}]^+$  mit  $\text{CH}_4$ , berechnet auf dem CCSD(T)/BSI//B3LYP/BSI-Niveau. Die um die Nullpunktschwingungenergien korrigierten Energien sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$  und die Bindungslängen in Å angegeben; Ladungen sind nicht gezeigt. C grau, H dunkelblau, Hf hellblau, O rot, X grün.

migem  $\text{NiF}^+$  darstellt,<sup>[13]</sup> ist für  $[\text{FHfO}]^+/\text{CH}_4$  stark endotherm und damit unter thermischen Bedingungen nicht möglich (Abbildung 1s). Welche Optionen bleiben dem ro-vibratorisch heißen Intermediat **2a**? 1) Eine Stabilisierung, vorausgesetzt die IR-Strahlung ist effizient, sodass **2a** im Potentialtopf gefangen bleibt, oder 2) **2a** dissoziert zurück zu  $[\text{FHfO}]^+$  und  $\text{CH}_4$ . Die relativ geringe Effizienz der Reaktion (0.03 %) lässt auf eine ineffiziente Strahlungsstabilisierung von **2a** schließen. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Eigenschaften des Reaktionspaars  $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_4$ , bei dem die Bildung des langlebigen Insertionsintermediates  $[\text{Ta}(\text{O})(\text{OH})(\text{CH}_3)]^+$  unter den Bedingungen der Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS) bedeutend effizienter ist (0.25%).<sup>[14]</sup> Eine höhere Intensität des Adduktes  $[\text{HfCOFH}_4]^+$  ist jedoch dann zu beobachten, wenn während der Reaktionszeit Argon pulsförmig in die ICR-Zelle eingeleitet wird; die Rückdissoziation zu den Reaktanten **R** wird durch termolekulare Thermalisierung teilweise verhindert.

Auch wenn es bisher keine spektroskopischen Hinweise dafür gibt, den  $[\text{Hf}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{H}_4]^+$ -Ionen die Struktur **2a** zuzuordnen, sprechen doch einige Beobachtungen für die Bildung von **2a**: 1) Wenn die  $[\text{Hf}_2\text{C}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{H}_4]^+$ -Ionen nur als Begegnungskomplex **1a** existierten, würden sie aus entropischen und energetischen Gründen über eine weiten Bereich der Kollisionsenergie ausschließlich zu  $[\text{FHfO}]^+$  und  $\text{CH}_4$  zerfallen.

len; 2) beständen die  $[Hf,C,O,F,H_4]^+$ -Ionen aus einer Mischung der Strukturen **1a** und **2a**, würde das Verhältnis der Bildung von  $[FHfO]^+$  gegenüber  $[FHf(OH)]^+$  nicht sehr stark von der Kollisionsenergie abhängen; 3) unter der Annahme, dass **2a** das dominierende, wenn nicht gar das einzige Produkt-Ion darstellt, können die experimentellen Befunde dagegen hinreichend erklärt werden. So ist bei niedriger Kollisionsenergie nur die Fragmentierung  $\mathbf{2a} \rightarrow \mathbf{TS1a/2a} \rightarrow \mathbf{1a} \rightarrow \mathbf{R}$  möglich; bei höheren  $E_{\text{coll}}$ -Werten tritt die energetisch günstigere, aber entropisch benachteiligte Rückreaktion zu **R** gegenüber dem energetisch anspruchsvoller, aber entropisch bevorzugten Prozess  $\mathbf{2a} \rightarrow [FHf(OH)]^+ + CH_3$  zurück. Außerdem beruht der beobachtete inverse KIE sehr wahrscheinlich auf der längeren Lebenszeit des ro-vibratorisch angeregten Komplexes  $[FHf(OD)(CD_3)]^+$  gegenüber jener des unmarkierten Systems. Vermutlich trifft diese Analyse auch auf die anderen Paare  $[XHfO]^+/CH_4$  ( $X = Cl, Br$ ) zu, die ähnliche kinetische Eigenschaften haben. Auch für die Systeme  $[TaO_2]^+/CX_4$  ( $X = H, D$ ) wurde ein inverser KIE beobachtet.<sup>[14]</sup>

Für die Reaktion von zweiatomigem  $[HfO]^+$  mit  $CH_4$  sind zwei Reaktionswege auf der Dublett-Potentialfläche lokalisiert worden. Der erste entspricht einer Insertion  $\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{1b} \rightarrow \mathbf{2b}$  und der zweite einer Wasserstoffatom-Übertragung  $\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{3} \rightarrow \mathbf{4}$ . Die Übergangsstrukturen **TS1b/2b** und **TS3/4** dieser beiden Reaktionskanäle liegen allerdings energetisch über den Reaktanten **R'** und finden daher, in Übereinstimmung mit den oben erwähnten experimentellen Befunden, unter thermischen Bedingungen nicht statt. Die Abwesenheit einer HAT-Reaktion kann sowohl auf die niedrige Spindichte am Sauerstoffatom von  $[HfO]^+$  (0.01) als auch auf eine ungünstige Thermochemie zurückgeführt werden. Die Bedeutung des Fluor-Liganden in  $[FHfO]^+$  für die Insertion des Cluster-Ions in die C-H-Bindung von  $CH_4$  wird in der Folge erläutert.

Die Bindungsenergien  $BDE((HO)Hf^+-CH_3)$  und  $BDE((HO)(F)Hf^+-CH_3)$  betragen laut quantenchemischer Rechnungen 278 bzw. 321 kJ mol<sup>-1</sup>; dies lässt darauf schließen, dass die Hf-C-Wechselwirkung durch die Koordination des Fluor-Liganden an das Metallzentrum signifikant gestärkt wird. Folglich werden sowohl **TS1a/2a** als auch das Intermediat **2a** relativ zum Eintrittskanal stabilisiert. Im Unterschied dazu ist die berechnete  $BDE(FHf^+-O)$  (651 kJ mol<sup>-1</sup>) bedeutend niedriger als  $BDE(Hf^+-O)$  (726 kJ mol<sup>-1</sup>). Die Verstärkung der Hf-C-Wechselwirkung durch die Addition eines Fluor-Liganden beruht auf den unterschiedlichen elektronischen Strukturen von  $[Hf(OH)]^+$  und  $[Hf(F)(OH)]^+$ . So müsste das ungepaarte Elektronenpaar des Hf-Atoms im geschlossenschaligen  $[Hf(OH)]^+$ -Ion in zwei ungepaarte Elektronen getrennt werden, um eine Bindung zum  $CH_3$ -Radikal zu ermöglichen. Da diese „Anregungsenergie“ für den offenschaligen Dublett-Zustand von  $[Hf(F)(OH)]^+$  nicht notwendig ist, resultiert  $BDE((HO)Hf^+-CH_3) < BDE((HO)(F)Hf^+-CH_3)$ . Darüber hinaus beträgt die Singulett-Triplett-Aufspaltung von  $[FHfO]^+$  entsprechend unserer Rechnungen 263 kJ mol<sup>-1</sup> und ist damit deutlich geringer als die Dublett-Quartett-Aufspaltung von  $[HfO]^+$  (387 kJ mol<sup>-1</sup>). Der Fluor-Ligand beeinflusst also auch die Stärke der  $\pi(Hf-O)$ -Bindung, deren Spaltung mit dem Insertionsprozess einhergeht. Ferner ist von Bedeutung, dass die Ladung der HfO-Einheit in

$[FHfO]^+$  laut einer Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse 1.57 |e| beträgt, d.h. der elektronegative Fluor-Ligand entzieht der Hf-O-Bindung Elektronendichte und begünstigt somit die Elektronenübertragung von der  $\sigma(H_3C-H)$ -Bindung auf die HfO-Einheit. Alle diese Effekte zusammen ermöglichen die thermische Aktivierung von  $CH_4$  durch  $[FHfO]^+$  und vermutlich auch durch die Paare  $[HfCOXH_4]^+$  ( $X = Cl, Br$ ). Die elektronenziehende Wirkung sinkt jedoch entsprechend  $F > Cl > Br > I$ , sodass die Schwächung der Hf=O-Bindung für das inerte  $[IHfO]^+$  nicht ausreichend ist, um eine Aktivierung von  $CH_4$  zu ermöglichen.

In dieser kombinierten experimentellen und theoretischen Studie zur Aktivierung von Methan enthüllt der Vergleich des offenschaligen Oxids  $[HfO]^+$  mit den geschlossenschaligen Cluster-Ionen  $[XHfO]^+$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) einen bemerkenswerten Ligandeneffekt: Während  $[HfO]^+$  gegen  $CH_4$  thermisch unreakтив ist, zeigt  $[XHfO]^+$  ( $X = F, Cl, Br$ ) eine unerwartete Reaktivität gegenüber diesem Substrat. Diese wird durch die Verstärkung der Hf-C-Bindung sowie durch die Schwächung der  $\pi(Hf-O)$ -Bindung im halogenierten Cluster-Ion verursacht und begünstigt die Insertion in die C-H-Bindung von  $CH_4$ . In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass in den untereinander strukturell verwandten, geschlossenschaligen Systemen  $[MO_2]^+/CH_4$  ( $M = V, Nb, Ta$ ) aufgrund eines starken relativistischen Effektes nur die Ta-C-Bindung im Paar  $[TaO_2]^+/CH_4$  genügend stabilisiert wird, um durch Insertion in die C-H-Bindung unter thermischen Bedingungen den Komplex  $[Ta(O)(OH)(CH_3)]^+$  zu bilden.<sup>[14]</sup> Bei den geschlossenschaligen  $[HTiO]^+$ -Ionen ist in der thermischen Reaktion mit  $CH_4$  die Entstehung von  $[Ti(OCH_3)]^+$  und  $H_2$  im Übrigen einem Metathese-Prozess geschuldet.<sup>[15]</sup>

## Danksagung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft („UniCat“) für großzügige Unterstützung, Dr. Thomas Weiske für technische Hilfe und den anonymen Gutachtern für hilfreiche Kommentare.

**Stichwörter:** Gasphasenreaktionen · Geschlossenschalige Metalloxid-Cluster · Ligandeneffekte · Methanaktivierung · Quantenchemie

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7685–7688  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7816–7819

- [1] H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442–4454; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580–4593.
- [2] Neuere Übersichtsartikel zur Aktivierung von Methan in der Gasphase: a) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 1413–1431; b) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096–10115; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276–10297.
- [3] a) V. J. F. Lapoutre, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. Oomens, J. M. Bakker, A. Sweeney, A. Mookherjee, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 4115–4126; b) P. B. Armentrout, L. Parke, C. Hinton, M. Citir, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1157–1173; c) A. Shayesteh, V. V. Lavrov, G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5602–5611; d) L. G. Parke, C. S. Hinton, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17773–17787; e) F. X. Li, X. G. Zhang, P. B. Armentrout,

- Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *255*, 279–300; f) P. B. Armentrout, S. Shin, R. Liyanage, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1242–1260; g) X. G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5563–5575; h) C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *239*, 75–83; i) J. K. Perry, G. Ohanessian, W. A. Goddard, *Organometallics* **1994**, *13*, 1870–1877; j) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8344–8351; k) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769–2770.
- [4] L. G. Parke, C. S. Hinton, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 168–182.
- [5] K. K. Irikura, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8733–8740.
- [6] C. Lourenço, M. D. Michelini, J. Marcalo, J. K. Gibson, M. C. Oliveira, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 12399–12405.
- [7] J. Y. Nian, L. Tie, B. Wang, Z. G. Guo, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8843–8854.
- [8] Y. X. Zhao, X. N. Wu, Z. C. Wang, S. G. He, X. L. Ding, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1736–1738.
- [9] Neuere Übersichtsartikel zum HAT: a) H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *629*, 91–101; b) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544–5555; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638–5650; c) W. Lai, C. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556–5578; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652–5676; d) X.-L. Ding, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 382–390; e) Y.-X. Zhao, X.-L. Ding, Y.-P. Ma, Z.-L. Wang, S.-G. He, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 449–465.
- [10] M. T. Bowers, J. B. Laudenslager, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4711–4712.
- [11] K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* **1983**, *2*, 77–148.
- [12] Eine genaue Angabe der Kollisionsenergie  $E_{\text{coll}}$  ist wegen des relativ hohen Hintergrunddrucks ( $p = 5 \times 10^{-7}$  mbar) nicht möglich.
- [13] a) M. Schlangen, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 2203–2210; b) U. Mazurek, D. Schröder, H. Schwarz, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 1498–1512; c) Übersichtsartikel: U. Mazurek, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **2003**, 1321–1326.
- [14] S. Zhou, J. Li, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2016**, DOI: 10.1002/chem.201600498.
- [15] R. Kretschmer, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6097–6101; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6213–6217.

Eingegangen am 7. März 2016

Online veröffentlicht am 18. April 2016