

Gasphasenreaktionen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201602312
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201602312Thermische Aktivierung von Methan durch $[\text{HfO}]^+$ und $[\text{XHfO}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): 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 $[\text{HfO}]^+$ und $[\text{XHfO}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden mittels FT-ICR-Massenspektrometrie und modernen quantenchemischen Rechnungen untersucht. Während $[\text{HfO}]^+$ gegenüber Methan inert ist, ermöglichen die geschlossenschaligen Ionen $[\text{XHfO}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) überraschenderweise die Aktivierung der $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung unter Bildung des Insertionsproduktes $[\text{Hf}(\text{X})(\text{OH})(\text{CH}_3)]^+$. 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^[1] in der Lage, CH_4 ^[2] unter thermischen Bedingungen in der Gasphase zu dehydrieren.^[3] Dagegen reagiert Hf^+ aus zwei Gründen nicht mit CH_4 – die im Grundzustand^[4] 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 $\text{BDE}(\text{Hf}^+-\text{CH}_2) = 435 \text{ kJ mol}^{-1}$ macht die Reaktion endotherm.^[5] 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,^[6] da hier die Elektronendichte der $\sigma(\text{H}_3\text{C-H})$ -Bindung in das 6s-Orbital übertragen werden kann, das im Triplett-Grundzustand unbesetzt ist.^[7] Im Unterschied dazu konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität von Hf-Oxoclustern $[\text{HfO}_2]_n^+$ ($n = 1, 2$) auf das Vorhandensein eines Oxyradikals „O“ zurückzuführen ist,^[8] das unbestritten eine bedeutende Rolle bei der thermischen Übertragung eines Wasserstoffatoms (HAT, hydrogen-atom transfer) von inerten Kohlenwasserstoffen, einschließlich CH_4 , spielt.^[9] Die Reaktivität des einfachsten Hafniumoxids $[\text{HfO}]^+$ gegenüber Kohlenwasserstoffen ist allerdings bisher weder experimentell noch theoretisch untersucht worden. Im Unterschied zu den höheren Oxiden $[\text{HfO}_2]_n^+$ reagiert nach unseren jüngeren Untersuchungen

$[\text{HfO}]^+$ 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 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) entsteht der geschlossenschalige Cluster $[\text{XHfO}]^+$, der überraschenderweise eine reaktive Spezies darstellt und Methan tatsächlich spontan zu aktivieren vermag. Hier beschreiben wir die Systeme $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ und $[\text{HfO}]^+/\text{CH}_4$ 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 $[\text{XHfO}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) als einziges Produkt die Ionen $[\text{Hf}, \text{C}, \text{O}, \text{X}, \text{H}_4]^+$ (Details siehe Hintergrundinformationen); weitere Details sind in Tabelle 1 angegeben. Im Vergleich zu den anderen $[\text{XHfO}]^+$ -Ionen haben

Tabelle 1: Geschwindigkeitskonstanten (k , $\times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$), intermolekulare kinetische Isotopeneffekte (KIEs) und Reaktionseffizienzen ($\phi = k/k_{\text{ADO}}$) relativ zur Stoßrate^[10] der thermischen Reaktionen von $[\text{XHfO}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 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 $[\text{FHfO}]^+$ die höchste Reaktivität hinsichtlich der Bildung des Adduktkomplexes $[\text{Hf}, \text{C}, \text{O}, \text{F}, \text{H}_4]^+$ mit Methan; korrelierend mit der relativ geringen Elektronegativität von Iod werden die Ionen $[\text{Hf}, \text{C}, \text{O}, \text{I}, \text{H}_4]^+$ oberhalb der Detektionsgrenze nicht beobachtet. Gemeinsam ist den drei $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ -Systemen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) das Auftreten eines inversen kinetischen Isotopeneffektes (KIE). In Anbetracht der Ähnlichkeiten der $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ -Paare ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) 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 $[\text{FHfO}]^+/\text{CH}_4$ beschränkt, das für die Aufklärung mechanistischer Aspekte als repräsentativ angesehen wird.

Bei der Stoßaktivierung des massenselektierten Produktions $[\text{Hf}, \text{C}, \text{O}, \text{F}, \text{H}_4]^+$ mit Argon^[11] hängt das Fragmentierungsmuster stark von der Kollisionsenergie (E_{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 CH_4 unter Rückbildung von $[\text{FHfO}]^+$ beobachtet, während bei höheren E_{coll} -Werten das Fragment-Ion $[\text{Hf},\text{O},\text{F},\text{H}]^+$ unter gleichzeitiger Eliminierung von CH_3 entsteht. Wie Abbildung 1d belegt, gewinnt dieser Prozess bei höheren Kollisionsenergien an Bedeutung; ab $E_{\text{coll}} > 5$ eV beträgt das Fragmentierungsverhältnis $[\text{Hf},\text{O},\text{F},\text{H}]^+ / [\text{FHfO}]^+ 0.7:1.00$.^[12] Bei der Stoßaktivierung von $[\text{Hf},\text{C},\text{O},\text{F},\text{D}_4]^+$ entsteht das Produkt-Ion $[\text{Hf},\text{O},\text{F},\text{D}]^+$ unter gleichzeitiger Abspaltung von CD_3 (Abbildung 1e).

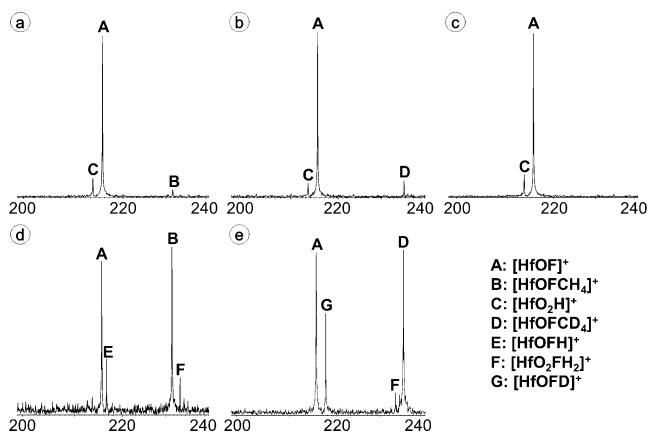


Abbildung 1. Massenspektren der Reaktionen von $[\text{FHfO}]^+$ mit: a) CH_4 , b) CD_4 und c) Argon ($p = 5 \times 10^{-7}$ mbar; Reaktionszeit 3 s); die mit „C“ und „F“ markierten Signale sind auf Reaktionen der massenselektierten Ionen mit Spuren von Wasser zurückzuführen; CA-Spektren von: d) $[\text{FHfOCH}_4]^+$ und e) $[\text{FHfOCD}_4]^+$ mit Argon bei $E_{\text{coll}} = 4.1$ eV.

Die Struktureigenschaften der $[\text{Hf},\text{C},\text{O},\text{F},\text{H}_4]^+$ -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 CH_4 relativ fest an das Hf-Atom koordiniert wird. Über die Übergangsstruktur **TS1a/2a**, die energetisch 38 kJ mol^{-1} 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- 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 CrF_n^+ ($n = 3, 4$) oder mit zweiato-

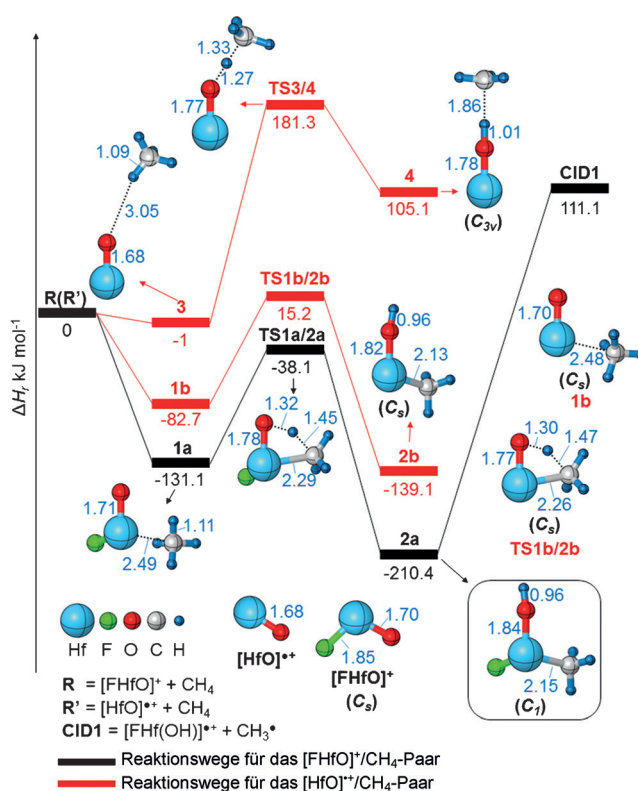


Abbildung 2. PESs und ausgewählte Strukturinformationen zu den Reaktionen von $[\text{HfO}]^+$ und $[\text{FHfO}]^+$ mit CH_4 , berechnet auf dem CCSD-(T)/BSI//B3LYP/BSI-Niveau. Die um die Nullpunktschwingungsenergien korrigierten Energien sind in kJ mol^{-1} und die Bindungslängen in Å angegeben; Ladungen sind nicht gezeigt. C grau, H dunkelblau, Hf hellblau, O rot, X grün.

migem NiF^+ darstellt,^[13] ist für $[\text{FHfO}]^+/\text{CH}_4$ stark endotherm und damit unter thermischen Bedingungen nicht möglich (Abbildung 1s). Welche Optionen bleiben dem ro-vibrato-ri-isch heißen Intermediat **2a**? 1) Eine Stabilisierung, vorausgesetzt die IR-Strahlung ist effizient, sodass **2a** im Potentialtopf gefangen bleibt, oder 2) **2a** dissoziiert zurück zu $[\text{FHfO}]^+$ und 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 Reaktionspaares $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_4$, bei dem die Bildung des langlebigen Insertionsintermediates $[\text{Ta}(\text{O})(\text{OH})(\text{CH}_3)]^+$ unter den Bedingungen der Fourier-Transformations-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie (FT-ICR-MS) bedeutend effizienter ist (0.25 %).^[14] Eine höhere Intensität des Adduktes $[\text{HfCOFH}_4]^+$ ist jedoch dann zu beobachten, wenn während der Reaktionszeit Argon pulsformig 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 $[\text{Hf},\text{C},\text{O},\text{F},\text{H}_4]^+$ -Ionen die Struktur **2a** zuzuordnen, sprechen doch einige Beobachtungen für die Bildung von **2a**: 1) Wenn die $[\text{Hf},\text{C},\text{O},\text{F},\text{H}_4]^+$ -Ionen nur als Begegnungskomplex **1a** existierten, würden sie aus entropischen und energetischen Gründen über einen weiten Bereich der Kollisionsenergie ausschließlich zu $[\text{FHfO}]^+$ und CH_4 zerfal-

len; 2) bestünden die $[\text{HfC}_2\text{O}_2\text{F}_2\text{H}_4]^+$ -Ionen aus einer Mischung der Strukturen **1a** und **2a**, würde das Verhältnis der Bildung von $[\text{FHfO}]^+$ gegenüber $[\text{FHf}(\text{OH})]^+$ 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_{coll} -Werten tritt die energetisch günstigere, aber entropisch benachteiligte Rückreaktion zu **R** gegenüber dem energetisch anspruchsvolleren, aber entropisch bevorzugten Prozess $\mathbf{2a} \rightarrow [\text{FHf}(\text{OH})]^+ + \text{CH}_3$ zurück. Außerdem beruht der beobachtete inverse KIE sehr wahrscheinlich auf der längeren Lebenszeit des ro-vibratorisch angeregten Komplexes $[\text{FHf}(\text{OD})(\text{CD}_3)]^+$ gegenüber jener des unmarkierten Systems. Vermutlich trifft diese Analyse auch auf die anderen Paare $[\text{XHfO}]^+/\text{CH}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu, die ähnliche kinetische Eigenschaften haben. Auch für die Systeme $[\text{TaO}_2]^+/\text{CX}_4$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) wurde ein inverser KIE beobachtet.^[14]

Für die Reaktion von zweiatomigem $[\text{HfO}]^+$ 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 $[\text{HfO}]^+$ (0.01) als auch auf eine ungünstige Thermochemie zurückgeführt werden. Die Bedeutung des Fluor-Liganden in $[\text{FHfO}]^+$ für die Insertion des Cluster-Ions in die C-H-Bindung von CH_4 wird in der Folge erläutert.

Die Bindungsenergien $\text{BDE}((\text{HO})\text{Hf}^+-\text{CH}_3)$ und $\text{BDE}((\text{HO})(\text{F})\text{Hf}^+-\text{CH}_3)$ betragen laut quantenchemischer Rechnungen 278 bzw. 321 kJ mol^{-1} ; 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 $\text{BDE}(\text{FHf}^+-\text{O})$ (651 kJ mol^{-1}) bedeutend niedriger als $\text{BDE}(\text{Hf}^+-\text{O})$ (726 kJ mol^{-1}). Die Verstärkung der Hf-C-Wechselwirkung durch die Addition eines Fluor-Liganden beruht auf den unterschiedlichen elektronischen Strukturen von $[\text{Hf}(\text{OH})]^+$ und $[\text{Hf}(\text{F})(\text{OH})]^+$. So müsste das ungepaarte Elektronenpaar des Hf-Atoms im geschlossenschaligen $[\text{Hf}(\text{OH})]^+$ -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 $[\text{Hf}(\text{F})(\text{OH})]^+$ nicht notwendig ist, resultiert $\text{BDE}((\text{HO})\text{Hf}^+-\text{CH}_3) < \text{BDE}((\text{HO})(\text{F})\text{Hf}^+-\text{CH}_3)$. Darüber hinaus beträgt die Singulett-Triplett-Aufspaltung von $[\text{FHfO}]^+$ entsprechend unserer Rechnungen 263 kJ mol^{-1} und ist damit deutlich geringer als die Dublett-Quartett-Aufspaltung von $[\text{HfO}]^+$ (387 kJ mol^{-1}). Der Fluor-Ligand beeinflusst also auch die Stärke der $\pi(\text{Hf}-\text{O})$ -Bindung, deren Spaltung mit dem Insertionsprozess einhergeht. Ferner ist von Bedeutung, dass die Ladung der HfO-Einheit in

$[\text{FHfO}]^+$ 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 $\sigma(\text{H}_3\text{C}-\text{H})$ -Bindung auf die HfO-Einheit. Alle diese Effekte zusammen ermöglichen die thermische Aktivierung von CH_4 durch $[\text{FHfO}]^+$ und vermutlich auch durch die Paare $[\text{HfCOXH}_4]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die elektronenziehende Wirkung sinkt jedoch entsprechend $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, sodass die Schwächung der Hf=O-Bindung für das inerte $[\text{IHfO}]^+$ 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 $[\text{HfO}]^+$ mit den geschlossenschaligen Cluster-Ionen $[\text{XHfO}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) einen bemerkenswerten Ligandeneffekt: Während $[\text{HfO}]^+$ gegen CH_4 thermisch unreaktiv ist, zeigt $[\text{XHfO}]^+$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) eine unerwartete Reaktivität gegenüber diesem Substrat. Diese wird durch die Verstärkung der Hf-C-Bindung sowie durch die Schwächung der $\pi(\text{Hf}-\text{O})$ -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 $[\text{MO}_2]^+/\text{CH}_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) aufgrund eines starken relativistischen Effektes nur die Ta-C-Bindung im Paar $[\text{TaO}_2]^+/\text{CH}_4$ genügend stabilisiert wird, um durch Insertion in die C-H-Bindung unter thermischen Bedingungen den Komplex $[\text{Ta}(\text{O})(\text{OH})(\text{CH}_3)]^+$ zu bilden.^[14] Bei den geschlossenschaligen $[\text{HTiO}]^+$ -Ionen ist in der thermischen Reaktion mit CH_4 die Entstehung von $[\text{Ti}(\text{OCH}_3)]^+$ und H_2 im Übrigen einem Metathese-Prozess geschuldet.^[15]

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_{coll} ist wegen des relativ hohen Hintergrundsdrucks ($p = 5 \times 10^{-7}$ 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