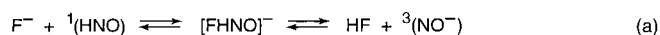


Spinumkehr und Reaktivität

Dietmar A. Plattner*

Reaktionswege und -mechanismen werden üblicherweise anhand einer Potentialhyperfläche veranschaulicht: Vom Reaktanten-Minimum ausgehend bewegt sich das Reaktionssystem auf einen Übergangszustand hin und von diesem weiter zu den Intermediaten oder Produkten. Obwohl dieses Konzept nur einen Aspekt chemischer Reaktivität abdeckt, hat es sich als außerordentlich hilfreich für die Beschreibung der Mehrzahl der Reaktionen erwiesen. Der Erfolg dieses Konzepts und seine Rechtfertigung, vor allem im Bereich der Organischen Chemie, liegen in der Tatsache begründet, daß organische Moleküle im allgemeinen einen Singulett-Grundzustand haben und ihre Reaktionen auch nur auf einer Energiehyperfläche verlaufen (single-state reactivity). Die Tatsache, daß die meisten organischen Verbindungen gegenüber Triplett-Sauerstoff stabil sind, sollte uns allerdings eigentlich eine Mahnung sein, die Bedeutung von Spinzuständen für die chemische Reaktivität nicht zu unterschätzen. Reaktionen, die mit einer Änderung des Spinzustandes einhergehen und somit auf mehr als einer Potentialhyperfläche verlaufen (elektronisch nichtadiabatische Prozesse^[1]), haben in den letzten Jahren vermehrt die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Für eine Reihe von Reaktionen aus den Bereichen Organische, Anorganische sowie Metallorganische Chemie wurde mittlerweile durch experimentelle und theoretische Untersuchungen der Nachweis erbracht, daß zwei Spinzustände unterschiedlicher Multiplizität die Reaktivität bestimmen (two-state reactivity). Diese Studien sollen hier zusammenfassend vorgestellt werden.

Die Untersuchung der Reaktivität von Ionen in der Gasphase hat sich im Fall von Intermediaten, die zu reaktiv sind, um in kondensierter Phase charakterisiert werden zu können, als überaus nützlich erwiesen. Darüber hinaus erhält man in der Gasphase Informationen über die intrinsische Reaktivität des betrachteten Moleküls oder Reaktionssystems ohne Beeinträchtigung durch Lösungsmittelleffekte oder Aggregationsphänomene. Zwei spinverbotene Protonentransfers, d. h. Protonierungen mit gleichzeitiger Änderung des Spinzustandes, wurden kürzlich durch Studien in der Gasphase experimentell bestätigt. Die erste dieser Reaktionen ist die Protonierung von F^- durch HNO [Gl. (a)].^[2]



Das Energieprofil der Reaktion im Grundzustand, d. h. der Reaktion mit ${}^1(HNO)$, kann leicht aus den bekannten Bildungsenthalpien der Ionen und Moleküle abgeleitet werden (Abbildung 1). Die Reaktion ist mit 8 kcal mol^{-1} exotherm und führt zum Produkt ${}^3(NO^-)$, da ${}^1(NO^-)$ kein

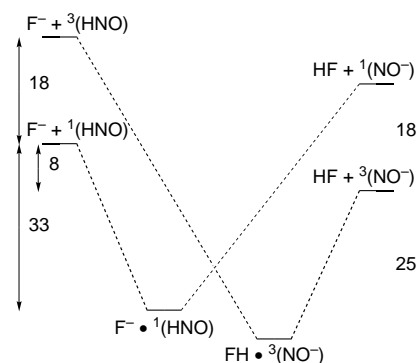


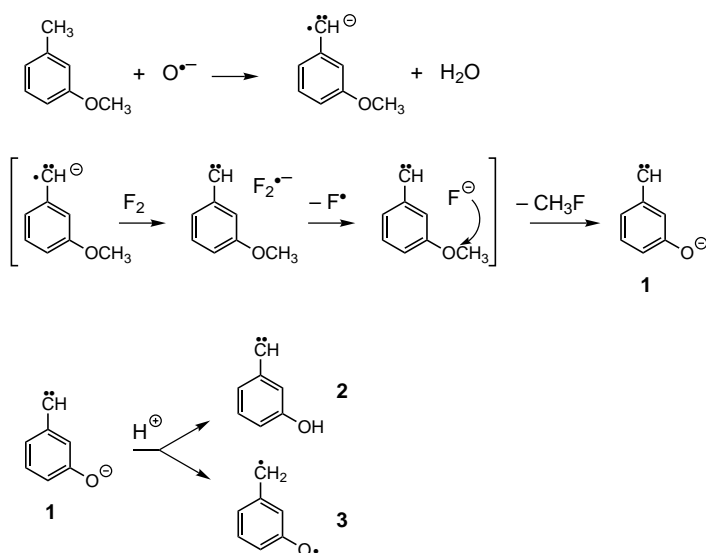
Abbildung 1. Schematisches Energiediagramm für Reaktion (a). Die relativen Energien sind in kcal mol^{-1} angegeben.

gebundener Zustand ist. Brauman und Mitarbeiter wandten ihre Aufmerksamkeit den Bindungsverhältnissen im Intermediat $[FHNO]^-$ und dessen Reaktivität zu. $[FHNO]^-$ wurde durch Reaktion von F^- mit Neopentylnitrit erzeugt und anschließend mit einer Vielzahl Neutralmoleküle umgesetzt, wobei die Produkte in einem Fourier-Transformations-Massenspektrometer detektiert wurden. Auf Alkohole und HCN wurde F^- übertragen, was auf eine Intermediatstruktur $F^- \cdot HNO$ hinwies. Dagegen reagierte das Intermediat mit NO zu N_2O_2 , und die Reaktionen mit SF_6 , O_2 und SO_2 führten zu Elektronen- oder HF -Übertragung, was wiederum für ein Triplett-Intermediat $FH \cdot {}^3(NO^-)$ sprach. Die Fähigkeit des Systems, den Spinzustand schnell zu wechseln, kann zur Erklärung dieses janusköpfigen Reaktionsverhaltens dienen. Die Struktur des Intermediats wurde durch ein Elektron-Photodetachment-Experiment in einem ICR-Spektrometer bestimmt. Die Schwelle im Spektrum lag bei ungefähr 29 kcal mol^{-1} , was auf eine Struktur $FH \cdot {}^3(NO^-)$ (im Gegensatz zu $F^- \cdot HNO$) hindeutete – ein Ergebnis, das in guter Übereinstimmung mit denen von ab-initio-Rechnungen ist. Die Berechnungen ergaben, daß $FH \cdot {}^3(NO^-)$ 5 kcal mol^{-1} stabiler ist, wobei sich die Singulett- und Triplettflächen ca. 3 kcal mol^{-1} über dem Singulett-Minimum kreuzen. Die Energie, die benötigt wird, um den Kreuzungspunkt zu erreichen, ist somit recht gering, und überdies senkt die Bindung an ein Alkohol-Molekül die Energie der Singulett-relativ zu der der Triplett-Hyperfläche weiter ab, so daß ein Wechsel des Spinzustandes noch leichter wird.

Als zweiter experimentell bestätigter spinverbotener Protonentransfer sei das von Hu, Hill und Squires untersuchte organische Säure-Base-Paar mit unterschiedlichen Spinmultiplizitäten genannt.^[3] Sie synthetisierten ein „distonisches“^[4] Carben-Ion, d. h. ein Molekül, bei dem die ladungstragende und die Carben-Einheit nicht in Konjugation stehen, in einem Flowing-afterglow-Tripel-Quadrupol-Aufbau durch die in Schema 1 gezeigte Reaktionskaskade. Die chemische Reaktivität des Anions **1** deutet auf einen Singulett-Grundzustand hin: Das Ion reagiert mit NO_2 zum 3-Oxybenzaldehyd-Anion,

[*] Dr. D. A. Plattner

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1280
E-mail: plattner@org.chem.ethz.ch

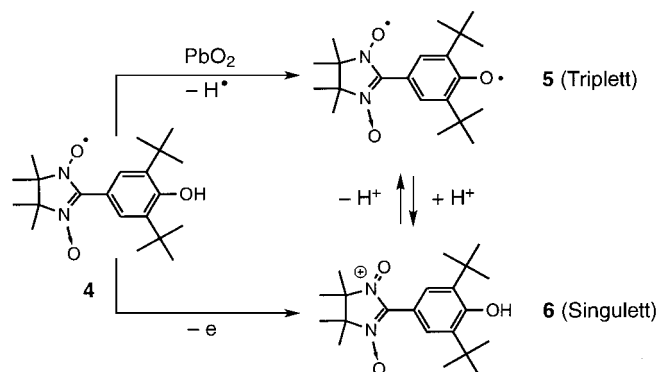


Schema 1. Synthese des distonischen Carben-Ions **1** und dessen denkbare Protonierungsprodukte als Beispiel für ein organisches Säure-Base-Paar mit unterschiedlichen Spinzuständen.

spaltet Schwefel von CS_2 und COS ab und geht mit elektronenarmen Olefinen Cycloadditionen ein. Auch Rechnungen auf dem B3LYP/cc-pVTZ-Niveau sagen für **1** einen Singulett-Grundzustand voraus. Der erste angeregte Triplettzustand ist nach diesen Rechnungen 3 kcal mol^{-1} energiereicher als der Singulettzustand, im Fall der konjugierten Säure **2** dagegen ist der Triplettzustand $6.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ energieärmer als der Singulettzustand (die Protonierung am Sauerstoff ist kinetisch gegenüber der C-Protonierung zu **3** bevorzugt). Die Protonenaffinität von **1** wurde experimentell durch stoßinduzierte Dissoziation (CID) von Clustern mit unterschiedlich sauren Phenolen zu $(343.0 \pm 0.5) \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmt – ein Wert, der ausgezeichnet mit dem berechneten Wert für eine $\text{S} \rightarrow \text{T}$ -Protonierung übereinstimmt. Diese Resultate deuten darauf hin, daß die Spinbarriere beim Protonentransfer im Cluster $[\mathbf{1} \cdot \text{Phenol}]$ klein und demzufolge Intersystem Crossing ein rascher Prozeß ist.

Ein weiteres Beispiel für ein organisches Säure-Base-Paar mit unterschiedlichen Spinzuständen wurde kürzlich von Sawaki und Mitarbeitern beschrieben.^[5] Das kreuzkonjugierte Phenoxyl-Nitronyl-Nitroxid-Diradikal **5**, das durch Oxidation mit PbO_2 aus dem entsprechenden Phenol-substituierten Radikal **4** erzeugt wurde (Schema 2), liegt gemäß ESR-Spektroskopie im Grundzustand als Triplett vor. Bei der Protonierung wird das geschlossenschalige Kation **6** gebildet, das alternativ durch Ein-Elektronen-Oxidation von **4** hergestellt werden kann. Der Spinzustand des Systems kann also durch Änderung des pH-Werts beeinflusst werden, was zu einer Anwendung als pH-Sensor, der auf magnetische Eigenschaften reagiert, führen könnte.

Eine schnelle Änderung des Spinzustandes kann gemäß neuesten experimentellen und theoretischen Untersuchungen auch die notorische Nichtfaßbarkeit von C_2O_2 (Ethyldion)^[6] erklären. Singulett- C_2O_2 ist wegen des großen Singulett-Triplett-Abstandes in CO ($139.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[7]) ein klassisches Beispiel für einen nichtgebundenen Zustand. Triplett- C_2O_2 ($^3\Sigma_g^-$) ist jedoch laut ab-initio-Rechnungen gegenüber



Schema 2. Ein weiteres Beispiel für ein organisches Säure-Base-Paar mit unterschiedlichen Spinzuständen.

der spinerlaubten Dissoziation zu $\text{CO}(^1\Sigma_g^+)$ und $\text{CO}(^3\Pi)$ thermochemisch stabil (Abbildung 2).^[8, 9] Eine umfassende massenspektrometrische Studie sollte die Frage nach der Stabilität von Triplett- C_2O_2 beantworten, indem alle möglichen Permutationen von Neutralisations-Reionisations- und Ladungsumkehrexperimenten, ausgehend von $\text{C}_2\text{O}_2^{++}$ und $\text{C}_2\text{O}_2^{+-}$, durchgeführt wurden.^[8] In keinem Fall konnte aus einem Neutralisations-Reionisations-Experiment ein Signal erhalten werden, Ladungsumkehr hingegen erwies sich unter diesen experimentellen Bedingungen als ein recht effizienter Prozeß. Die für die Ladungsumkehr benötigte Energie spricht dafür, daß das Wiederauftreten des Signals auf eine Übertragung von zwei Elektronen pro Einzelstoß (mit Xe) zurückzuführen ist und nicht auf einen zweistufigen Mechanismus, wie er zu erwarten wäre, wenn neutrales C_2O_2 eine Lebensdauer von mehr als 30 ns hätte. Die erfolgreichen Ladungsumkehrexperimente schließen auch die Möglichkeit aus, daß Franck-Condon-Faktoren

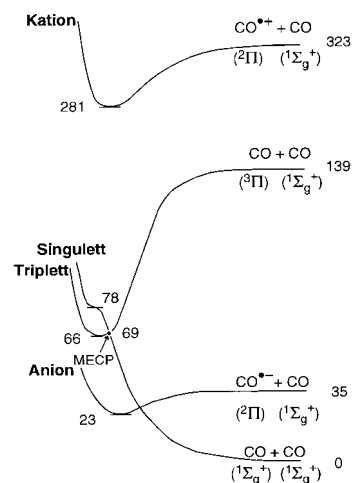
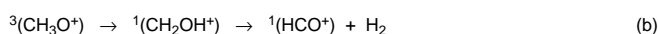


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen der kationischen, neutralen und anionischen Zustände von C_2O_2 . Die angegebenen Energien [kcal mol^{-1}] stammen aus Rechnungen auf dem CCSD(T)-Niveau.

für das Mißlingen des Nachweises von neutralem C_2O_2 verantwortlich sind. Zusammengenommen deuten diese Ergebnisse darauf hin, daß Triplett-Ethyldion eine intrinsisch instabile Spezies ist. Seine kurze Lebensdauer erklärt sich aus der relativen Lage der Potentialflächen zueinander (Abbildung 2): Der gebundene Triplettzustand geht durch schnelles Intersystem Crossing in den Singulettzustand über, in dem sofort Dissoziation einsetzt. Dieser Mechanismus wird durch ab-initio-Berechnungen (MP2/cc-pVDZ) des energetisch niedrigsten Kreuzungspunktes (minimum-energy crossing point, MECP) der beiden Hyperflächen und des Spin-Bahn-Kopp-

lungselementes H_{SO} an diesem Punkt gestützt. Die C_2O_2 -Struktur am Kreuzungspunkt ist der am Triplett-Minimum sehr ähnlich und liegt energetisch nur ca. 3 kcal mol⁻¹ höher als diese (Abbildung 2).^[10] Die leichte Zugänglichkeit des Kreuzungspunktes ist somit für die außerordentlich kurze Triplett- C_2O_2 -Lebensdauer von wenigen Nanosekunden verantwortlich.

Ein methodisch ähnlicher Ansatz der Kombination von experimentellen und theoretischen Studien wurde von der Arbeitsgruppe Schwarz gewählt, um den Mechanismus des unimolekularen Zerfalls des Triplett-Methoxy-Kations aufzuklären.^[11] In der Literatur wurden zwei Mechanismen vorgeschlagen: eine mehrstufige Reaktion, bei der zuerst durch Wasserstoffübertragung und Spinumkehr $^1(CH_2OH^+)$ gebildet wird, welches dann H_2 eliminiert [Gl. (b)],^[12] und ein konzertierter Mechanismus mit gleichzeitiger Spinumkehr und [1,1]-Eliminierung aus $^3(CH_3O^+)$ ^[13] [Gl. (c)]. Der kinetische Isotopeneffekt beim Zerfall von $^3(CH_2DO^+)$ ist mit



einem schrittweisen Mechanismus nicht in Einklang zu bringen; die beobachtete Produktverteilung $[H_2]/[HD]/[D_2]$ läßt vielmehr auf eine konzertierte Reaktion schließen. Ab-initio-Berechnungen der MECPs und Spin-Bahn-Kopplungselemente H_{SO} für beide Reaktionswege deuten ebenfalls darauf hin, daß der konzertierte Mechanismus leicht bevorzugt ist.

Etwaige Auswirkungen von Spinzuständen auf die Reaktivität von metallorganischen Verbindungen werden schon seit geraumer Zeit heftig diskutiert, aber erst in letzter Zeit wurde es möglich, das Phänomen auch quantitativ zu erfassen. Schon früh wurde erkannt, daß die Reaktivitäten von koordinativ ungesättigten metallorganischen Komplexfragmenten teilweise drastisch unterschiedlich sind. So sind die durch gepulste UV-Photolyse von $[Fe(CO)_5]$ erzeugten ungesättigten Spezies $[Fe(CO)_x]$ ($x=2-4$) gegenüber CO sehr unterschiedlich reaktiv;^[14, 15] Während $[Fe(CO)_2]$ und $[Fe(CO)_3]$ mit CO annähernd stoßkontrolliert reagieren, ist die Reaktion von $[Fe(CO)_4]$ mit einer Aktivierungsbarriere von 2.5 kcal mol⁻¹ ca. drei Größenordnungen langsamer.^[15] Dieser überraschende Unterschied wurde mit der Spinumkehr bei der Reaktion erklärt: $[Fe(CO)_4]$ liegt im Grundzustand als High-spin-Komplex vor (Triplett^[16]), wohingegen $[Fe(CO)_5]$ im Grundzustand ein Low-spin-Komplex ist. Bei der schrittweisen Addition von CO an Mn^+ ($\rightarrow[Mn(CO)_6]^+$) kommt es ebenfalls zu Änderungen im Spinzustand; die gemessenen Geschwindigkeiten des CO-Austausches zwischen den ungesättigten Komplexfragmenten wurden dabei anhand der Spinerhaltung bei Ligandaustauschreaktionen interpretiert.^[17, 18]

Zur Erklärung ungewöhnlicher Reaktivitäten in der Metallorganischen Chemie wurden schon oft Spinbarrieren postuliert (ein Beispiel aus neuerer Zeit findet sich in Lit. [19]). Für Reaktionen, bei denen durch Ligandenbindung ein 16e-Komplex mit Triplett-Grundzustand in einen diamagnetischen 18e-Komplex mit Singulett-Grundzustand über-

führt wird, konnte aber bislang keine Barriere nachgewiesen werden.^[20, 21] Spekulationen über spinverbotene metallorganische Reaktionen sind ohnehin so lange schwer zu rechtfertigen, wie die genaue Energiedifferenz zwischen Grund- und erstem angeregtem Zustand sowie die Energie, die zum Erreichen des Kreuzungspunktes der Hyperflächen (MECP) nötig ist, unbekannt sind. Erst neuerdings wurden die Auswirkungen einer Spinumkehr bei metallorganischen Reaktionen quantitativ erfaßt. Während der letzten zehn Jahre konnte die Abhängigkeit der Reaktivität „nackter“ Übergangsmetall-Kationen vom Spinzustand mit einer Reihe ingenieurer Experimente demonstriert werden.^[22, 23] So reagiert Fe^+ im angeregten Quartettzustand (4F) 70mal schneller mit H_2 als im Sextett-Grundzustand (6D). Ohne Übertreibung kann gesagt werden, daß hinsichtlich der Reaktivität bei den Übergangsmetall-Ionen jeder elektronische Zustand eine andere chemische Verbindung ist.

Die zustandsspezifische Reaktivität von Oxometall-Komplexen hat in letzter Zeit besondere Beachtung erfahren. Am Beginn dieser Entwicklung stand der Befund, daß OsO^+ und FeO^+ CH_4 aktivieren. Diese Reaktion ist von größter Bedeutung für die Funktionalisierung von Kohlenwasserstoffen.^[24-27] Später zeigte sich, daß die Reaktion von FeO^+ mit H_2 wenig effizient abläuft: obwohl exotherm und spinerlaubt, ist sie sehr langsam und tritt nur bei einer von hundert bis tausend Kollisionen ein.^[28, 29] Dieser Befund führte zu einer Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten über die Elektronenstrukturen und Gasphasenreaktivitäten der Oxokationen MO^+ der späten Übergangsmetalle ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$).^[30-34] Daß Änderungen im Spinzustand den Ablauf dieser Reaktionen entscheidend beeinflussen, ist durch zwei kürzlich erschienene theoretische Studien ausführlich belegt. Danovich und Shaik berechneten das Ausmaß der Spin-Bahn-Kopplung entlang des Reaktionsweges $FeO^+ + H_2 \rightarrow Fe^+ + H_2O$.^[33] Es ergaben sich zwei Spinumkehr-Kreuzungspunkte zwischen den Sextett- und Quartettzuständen, wenn man dem energetisch günstigsten Reaktionspfad folgte: einer nahe dem FeO^+/H_2 -Cluster im Eintrittskanal und ein zweiter beim Fe^+/H_2O -Cluster im Austrittskanal. Die Spin-Bahn-Kopplungs-Matrixelemente sind im Eintrittskanal relativ groß, nehmen aber entlang des Reaktionsweges stetig ab und sind im Austrittskanal zwischen dem 6D -Grund- und dem angeregten 4F -Zustand fast null. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist hauptsächlich durch das Ausmaß der Spin-Bahn-Kopplung bestimmt, was in Einklang mit den experimentellen Befunden von Schwarz und Armstrong ist.^[28, 29] Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für das System $MO^+ + CH_4$ ($M = Fe, Mn, Co$) aus Berechnungen unter Verwendung von Hartree-Fock/Dichtefunktional-Hybridmethoden (B3LYP).^[34] Im Falle von FeO^+ und CoO^+ wird durch ein Kreuzen der Sextett- und Quartett-Hyperflächen im Eintrittskanal, d.h. zwischen dem Reaktantenkomplex $OM^+(CH_4)$ und dem Übergangszustand der Insertion, ein energetisch günstiger Reaktionsweg geöffnet (Abbildung 3). Das Insertionsprodukt $HO-M^+-CH_3$ wird dabei nicht nach einem Mechanismus gebildet, der eine direkte Wasserstoffabspaltung durch MO^+ einschließt; vielmehr wird CH_4 durch die gleichzeitige Ausbildung von M-C- und M-H-Wechselwirkungen aktiviert. Ein zweites Kreuzen der Hyperflächen tritt

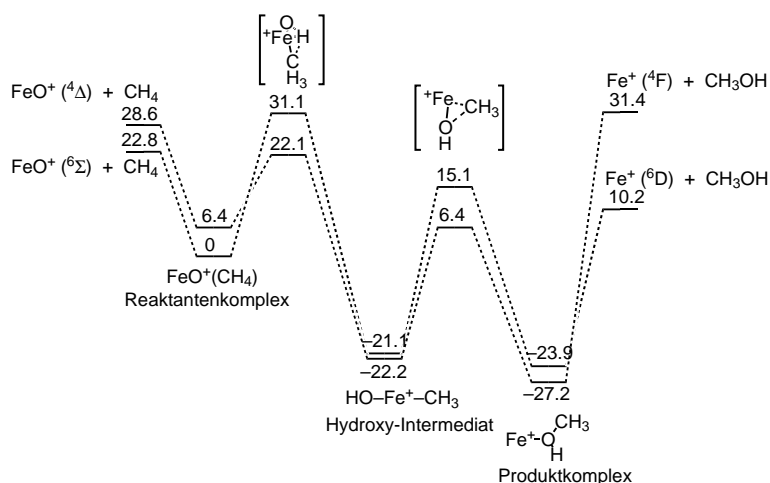


Abbildung 3. Schematische Energiediagramme der Reaktionen $\text{FeO}^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ mit FeO^+ im Sextett- und im Quartettzustand. Die relativen Energien sind in kcal mol^{-1} angegeben.

bei der Dissoziation von $\text{M}^+(\text{CH}_3\text{OH})$ im Austrittskanal auf. Im Falle von MnO^+ kreuzen sich die Septett- und Quintett-Hyperflächen nur einmal, und zwar im Austrittskanal. Die aus den Berechnungen für die Übergangszustände erhaltenen Energien stimmen gut mit den experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten und Produktverteilungen überein. Dies deutet darauf hin, daß der Wechsel zwischen Spinzuständen bei den genannten Systemen der den Reaktionsmechanismus bestimmende Faktor ist.

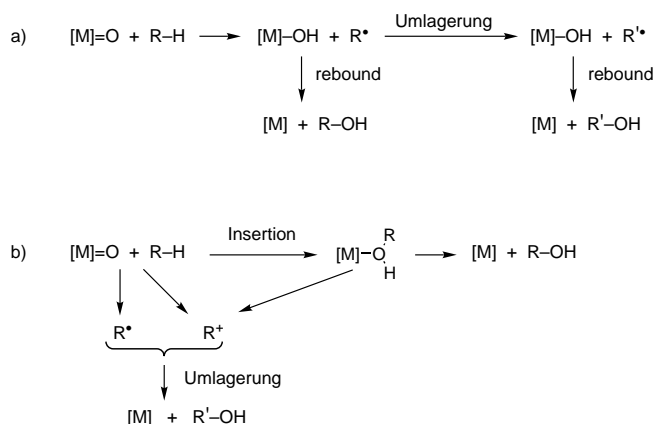
Das Spinumkehr-Konzept wurde kürzlich auch zur Erklärung der Reaktivität von Cytochrom P-450 bei der Hydroxylierung von Alkanen herangezogen.^[35] Der genaue Mechanismus dieser Alkan-Hydroxylierung ist immer noch Gegenstand heißer Diskussionen, die durch die Ergebnisse von Newcomb und Mitarbeitern^[36] noch weiter angeheizt wurden. Der Rebound-Mechanismus (Schema 3a), der über die Bildung von Alkylradikalen verläuft, ist mit den Lebensdauern der mutmaßlichen Radikal-Zwischenstufen nicht in Einklang zu bringen. Newcomb schlug deshalb einen konzertierten Insertionsmechanismus vor, bei dem Radikale und Carbo-

kationen nur im Zuge einer Nebenreaktion auftreten (Schema 3b). Die Schwierigkeit mit diesem Mechanismus besteht darin, daß der Oxoeisen-Komplex (nacktes FeO^+ wie auch die FeO -Einheit der aktiven Form von Cytochrom P-450) einen High-spin-Grundzustand hat und daher mit C-H- oder C-C-Bindungen nicht nach einem konzertierten Mechanismus reagiert,^[37] sondern bevorzugt mehrstufige Reaktionen, ausgehend z. B. von der Abspaltung eines H-Atoms, eingeht. Der Low-spin-Zustand hingegen neigt zur konzertierten Reaktion, die eine kleinere Barriere zum Insertionsprodukt $\text{R-Fe}^+-\text{OH}$ aufweist, das überdies stabiler als die analoge High-spin-Verbindung ist. Damit die Reaktion auf der Low-spin-Hyperfläche ablaufen kann, ist eine Anregung des Oxoeisen-Komplexes aber nicht notwendig. Wenn auf dem Weg zur Zwischenstufe eine Spinumkehr eintreten kann, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Wahrscheinlichkeit dieser Spinumkehr am Kreuzungspunkt bestimmt, d. h., das Verhältnis von

konzertiertem zu Radikalmechanismus wird laut diesem Modell durch die Wahrscheinlichkeit der Spinumkehr festgelegt.

Die Fähigkeit zum Wechsel zwischen Spinzuständen ist ein maßgeblicher Faktor bei vielen Reaktionen, bei denen energetisch nahe liegende angeregte Zustände eine Erweiterung der Darstellung des Reaktionsverlaufs mit nur einer Hyperfläche notwendig machen. Die Wahrscheinlichkeit des Wechsels zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität ist dabei von der gleichen fundamentalen Bedeutung, wie es Übergangszustände, deren entropische Voraussetzungen und die entsprechenden Aktivierungsbarrieren im klassischen Kinetikmodell sind. Die Zukunft wird sicherlich noch viele experimentell bestätigte Beispiele für spinverbotene Reaktionen bringen, was die Notwendigkeit eines tieferen Verständnisses und genauerer Berechnungen von Spinumkehr-Wahrscheinlichkeiten in polyatomaren Systemen aufzeigt, um dieses Konzept neben den klassischen Reaktivitätskonzepten zu etablieren.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 82–86



Stichwörter: Gasphasenchemie • Ionenchemie • Massenspektrometrie • Spinverbotene Reaktionen

- [1] D. R. Yarkony, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18612–18628.
- [2] G. A. Janaway, M. Zhong, G. G. Gatev, M. L. Chabiny, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11697–11698.
- [3] J. Hu, B. T. Hill, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11699–11700.
- [4] B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5805–5808; B. F. Yates, W. J. Bouma, L. Radom, *Tetrahedron* **1986**, 42, 6225–6234.
- [5] K. Ishiguro, M. Ozaki, N. Sekine, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3625–3626.
- [6] G. Maier, M. Naumann, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, *Angew. Chem.* **1996**, 104, 1800–1801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1696–1697.

- [7] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules*, Krieger, Malabar, **1989**.
- [8] D. Schröder, C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2550–2557.
- [9] Ethendithion ($\text{S}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$) und Ethenonithion ($\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$) wurden durch Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie nachgewiesen: D. Sülzle, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1384–1386 (1628); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1337–1339, D. Sülzle, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 628–630. $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$ wurde zudem kürzlich durch Matrixisolationsexperimente charakterisiert: G. Maier, H. P. Reisenauer, R. Ruppel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1972–1973; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1862–1864.
- [10] Eine genaue Beschreibung und theoretische Rechtfertigung der rechnerischen Vorgehensweise ist an folgender Stelle publiziert: J. N. Harvey, M. Aschi, H. Schwarz, W. Koch, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 95–99.
- [11] M. Aschi, J. N. Harvey, C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Commun.* **1998**, 531–532.
- [12] M. M. Bursey, J. R. Hass, D. J. Harvan, C. E. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5485–5489; P. C. Burgers, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **1984**, *19*, 452–456; S.-C. Kuo, Z. Zhang, R. B. Klemm, J. F. Liebman, L. J. Stief, F. L. Nesbitt, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4026–4033.
- [13] D. R. Yarkony, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5406–5411.
- [14] A. J. Ouderkirk, P. Wermer, N. L. Schultz, E. Weitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3354–3355.
- [15] T. A. Seder, A. J. Ouderkirk, E. Weitz, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1977–1986.
- [16] T. J. Barton, R. Grinter, A. J. Thomson, B. Davies, M. Poliakoff, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 841–842.
- [17] D. V. Dearden, K. Hayashibara, J. L. Beauchamp, N. J. Kirchner, P. A. M. van Koppen, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2401–2409.
- [18] Die Bindungsstärken von ionischen Carbonylübergangsmetall-Komplexen wurden im Hinblick auf Änderungen des Spinzustandes diskutiert: L. S. Sunderlin, D. Wang, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12060–12070; P. B. Armentrout, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 430–436.
- [19] R. R. Schrock, K.-Y. Shih, D. A. Dobbs, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6609–6610.
- [20] A. H. Janowicz, H. E. Bryndza, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1516–1518.
- [21] J. L. Detrich, O. M. Reinaud, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11745–11748.
- [22] P. B. Armentrout, *Science* **1991**, *251*, 175–179.
- [23] J. C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 213–219.
- [24] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75–85.
- [25] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1468–1469; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1433–1434.
- [26] D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrusak, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215–1222.
- [27] H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 837–838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 820–821.
- [28] D. Schröder, A. Fiedler, M. F. Ryan, H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 68–70; D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y.-M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Böhme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **1997**, *161*, 175–191.
- [29] D. E. Clemmer, Y.-M. Chen, F. A. Khan, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6522–6529.
- [30] Y.-M. Chen, D. E. Clemmer, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7815–7826.
- [31] A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10734–10741.
- [32] S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393–1407.
- [33] D. Danovich, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1773–1786.
- [34] K. Yoshizawa, Y. Shiota, T. Yamabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 564–572.
- [35] S. Shaik, M. Filatov, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 193–199.
- [36] M. Newcomb, M.-H. Le Tadic, D. A. Putt, P. F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3312–3313; M. Newcomb, M.-H. Le Tadic-Biadatti, D. L. Chestrey, E. S. Roberts, P. F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12085–12091; S.-Y. Choi, P. E. Eaton, P. F. Hollenberg, K. E. Liu, S. J. Lippard, M. Newcomb, D. A. Putt, S. P. Upadhyaya, Y. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6547–6555; P. H. Toy, M. Newcomb, P. F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7719–7729.
- [37] Ein Vergleich des MO-Diagramms von FeO^+ mit dem des Triplett-Grundzustandes von O_2 läßt Ähnlichkeiten in beiden Molekülen erkennen (siehe Lit. [31]). Triplett-Sauerstoff reagiert mit geschlossenschaligen Molekülen über Radikalmechanismen, während der erste angeregte Singulettzustand $^1\Delta_g$ konzertierte Reaktionen wie Cycloadditionen eingeht.