

Protonierte Fluorbenzol-Isomere



**Getrennter spektroskopischer Nachweis von
Carbenium- und Fluoronium-Isomeren von
protoniertem Fluorbenzol****

*Nicola Solcà und Otto Dopfer**

Die Protonierung aromatischer Moleküle ist ein grundlegender Prozess in vielen Bereichen der Chemie und Biologie. Beispielsweise treten protonierte aromatische Moleküle (AH^+) als Intermediate in elektrophilen aromatischen Substitutionen auf, einer charakteristischen Reaktion in der Organischen Chemie.^[1] Untersuchungen in Lösung zeigten, dass zentrale Eigenschaften solcher Ionen-Molekül-Reaktionen stark von der Umgebung abhängen.^[1,2] Demgemäß

[*] Priv.-Doz. Dr. O. Dopfer, Dipl.-Chem. N. Solcà
Departement Chemie
Universität Basel
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3855
E-mail: otto.dopfer@unibas.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert (Projekt 20-63459.00). O.D. wird durch ein Heisenberg-Stipendium der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt (DO 729/1-1). Wir danken Prof. H. Schwarz und Dr. D. Schröder (TU Berlin) für anregende Diskussionen.

wurde eine Vielzahl massenspektrometrischer Experimente ausgeführt, um die intrinsischen elektronischen Eigenschaften von AH^+ -Ionen ohne Störung durch Solvatationseffekte zu analysieren.^[3] Die damit erhaltenen Resultate liefern jedoch nur indirekte und häufig mehrdeutige Strukturinformationen (z.B. zu der Stelle der Protonierung).^[3] Spektrale Daten für die direkte und eindeutige Bestimmung der Struktur isolierter AH^+ -Ionen sind erst seit kurzem zugänglich,^[4–6] da die gewöhnlich niedrigen Ionenkonzentrationen den Einsatz hochempfindlicher spektroskopischer Methoden erfordern.^[7] In den vergangenen zwei Jahren ermöglichte die Anwendung der IR-Photodissociation (IRPD) auf AH^+ -Ionen oder deren schwach gebundene Komplexe ($\text{AH}^+\cdot\text{L}_n$) die erstmalige spektroskopische Bestimmung der Strukturen von AH^+ unter kontrollierten Solvationsbedingungen.^[4–6] In $\text{AH}^+\cdot\text{L}_n$ -Komplexen fungieren die inerten Liganden L (z.B. L = Ar oder N₂) im Wesentlichen nur als Marker, da ihre schwache Wechselwirkung mit AH^+ deren Eigenschaften praktisch nicht beeinflusst. IRPD-Spektren von C₆H₇⁺·L_n zeigen, dass der σ -Komplex von protoniertem Benzol stabiler ist als der π -Komplex.^[5] Entsprechende Spektren von C₆H₇O⁺·Ar_n weisen darauf hin, dass Phenol bevorzugt in *para*- und *ortho*-Position am Ring oder am Sauerstoff protoniert wird.^[4] Wir berichten hier über IRPD-Spektren von C₆H₆F⁺·(N₂)₂ zur Charakterisierung der Carbenium-Isomere von protoniertem Fluorbenzol und ergänzen damit eine kürzliche IRPD-Studie zu reinem C₆H₆F⁺, in der selektiv nur das weniger stabile Fluoronium-Isomer nachgewiesen wurde.^[6]

Abbildung 1 zeigt die berechneten Strukturen und relativen Energien der Minima auf der Potentialfläche von C₆H₆F⁺.^[6,8,9] Die Protonierung von C₆H₅F erfolgt entweder

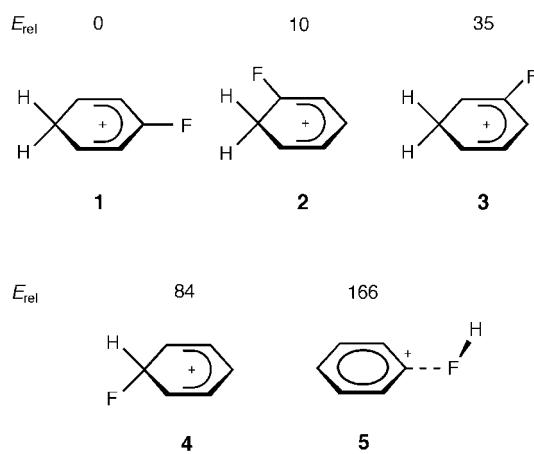


Abbildung 1. Berechnete Strukturen und relative Energien (E_{rel} in kJ mol⁻¹) von Isomeren von protoniertem Fluorbenzol (B3LYP/6-311G(2df,2pd)-Niveau).^[6] 1: p-C₆H₆F⁺ (C_{2v}), 2: o-C₆H₆F⁺ (C_s), 3: m-C₆H₆F⁺ (C_s), 4: i-C₆H₆F⁺ (C_s), 5: F-C₆H₆F⁺ (C_s).

am aromatischen Ring (Carbenium-Ionen, C-C₆H₆F⁺, **1–4**) oder am F-Atom (Fluoronium-Isomer, F-C₆H₆F⁺, **5**). Die relativen Energien steigen innerhalb der Reihe: p-C₆H₆F⁺ (**1**) < o-C₆H₆F⁺ (**2**) ≪ m-C₆H₆F⁺ (**3**) ≪ i-C₆H₆F⁺ (**4**) ≪ F-C₆H₆F⁺ (**5**). Eine hohe Energiebarriere trennt **5** von den C-

C₆H₆F⁺-Isomeren **1–4**, die jeweils untereinander durch niedrigere Barrieren verbunden sind. Alle C-C₆H₆F⁺-Minima sind σ -Komplexe. Einen stabilen π -Komplex sagen die Rechnungen nicht voraus. Länger zurück liegende NMR-Studien zu C₆H₆F⁺ in Lösung bei tiefen Temperaturen sind mit dem Vorliegen von statischem **1** vereinbar.^[10] Wegen der schnellen 1,2-H-Wanderung werden bei hohen Temperaturen alle Protonen äquivalent.^[10] Bisher wurden in Lösung nur die σ -Komplexe **1–3** nachgewiesen, d.h., **4**, **5** und π -Komplexe von C₆H₆F⁺ wurden nicht beobachtet.^[10] Fast alle Experimente zu C₆H₆F⁺ in der Gasphase beruhen auf massenspektrometrischen Methoden, und die beiden beobachteten Isomere wurden als C-C₆H₆F⁺ (üblicherweise nicht weiter spezifiziert) und F-C₆H₆F⁺ (**5**) mit strukturspezifischen Protonenaffinitäten (PAs) von 756 bzw. 577 ± 24 kJ mol⁻¹ interpretiert.^[6,9,11,12] Das Verhältnis der beiden Isomere hängt stark von den experimentellen Bedingungen ab (z.B. Druck, Temperatur, Protonierungsreagens). Unter Einwirkung von CH₃⁺ beispielsweise wird **5** in relativ hohen Konzentrationen erhalten, da die Protonenaffinitäten von CH₄ (544 kJ mol⁻¹)^[12] und C₆H₅F für F-Protonierung (577 ± 24 kJ mol⁻¹) ähnlich sind.^[11a] Brønsted-Säuren mit weitaus höherer oder niedrigerer Protonenaffinität unterdrücken dagegen die Bildung von **5** und ermöglichen die selektive Erzeugung von C-C₆H₆F⁺-Isomeren.^[9,11]

Vor kurzem wurde isoliertes F-C₆H₆F⁺ (**5**) im Detail durch quantenchemische Rechnungen und IRPD-Spektroskopie charakterisiert (Abbildung 2).^[6] F-Protonierung von

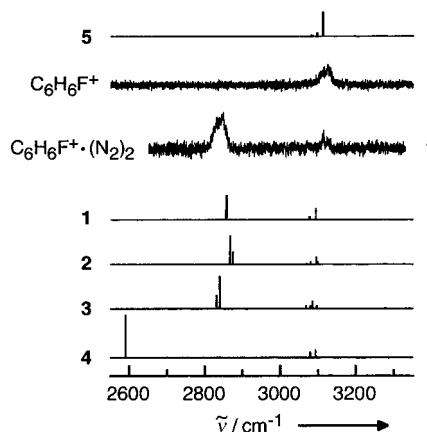


Abbildung 2. Experimentelle IRPD-Spektren von C₆H₆F⁺ (aufgenommen im C₆H₅⁺-Kanal)^[6] und C₆H₆F⁺·(N₂)₂ (aufgenommen im C₆H₆F⁺-Kanal) im Bereich der C-H-Streckenmoden und berechnete Strichspektren der fünf Isomeren von C₆H₆F⁺ zum Vergleich.^[6] Das C₆H₆F⁺-Spektrum zeigt ausschließlich Absorptionen von F-C₆H₆F⁺, das C₆H₆F⁺·(N₂)₂-Spektrum wird von Absorptionen von p-C₆H₆F⁺ und o-C₆H₆F⁺ dominiert (Tabelle 1).

C₆H₅F aktiviert die normalerweise starke C-F-Bindung, sodass **5** am besten als schwach gebundener Ion-Dipol-Komplex zwischen dem Phenylkation und HF aufgefasst wird (C₆H₅⁺·FH, Abbildung 1). Die niedrige Dissoziationschwelle der Dehydrofluorierung von **5** (ca. 50 kJ mol⁻¹) kann genutzt werden, um selektiv das IRPD-Spektrum des C₆H₆F⁺-Isomers im C₆H₅⁺-Fragmentkanal aufzunehmen (siehe

Gl. (1a) in Abschnitt *Experimentelles*).^[6] Die Absorptionen im Bereich der C-H- und F-H-Streckmoden bestätigen eindeutig die Formulierung von **5** als $C_6H_5^+ \cdot FH$. Beispielsweise ist die aromatische C-H-Streckschwingungsbande von **5** ($\sigma_{CH}(sp^2)$, ca. 3125 cm^{-1} , Tabelle 1) gegenüber dem entspre-

Tabelle 1: Positionen, Halbwertsbreiten (in Klammern) und Zuordnungen der in den IRPD-Spektren von $C_6H_6F^+$ und $C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ beobachteten Übergänge ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}).

Spezies	Position (Breite)	Zuordnung
$C_6H_6F^{+[a]}$	3125 (30)	$\sigma_{CH}(sp^2)$ von $F\text{-}C_6H_6F^+$
$C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2^{[b]}$	3125 (8)	$\sigma_{CH}(sp^2)$ von $C\text{-}C_6H_6F^+$
	3113 (5)	$\sigma_{CH}(sp^2)$ von $C\text{-}C_6H_6F^+$
	2840 (36)	$\sigma_{CH}(sp^3)$ von $C\text{-}C_6H_6F^+$ $2\sigma_{CC}(sp^2)$ von $C\text{-}C_6H_6F^+ (?)$

[a] Lit. [6]. [b] Die beobachteten Cluster enthalten wahrscheinlich nur die $C\text{-}C_6H_6F^+$ -Isomere **1** und **2**.

chenden Übergang von $C_6H_5^+$ nahezu unverschoben.^[13] Des Weiteren geht aus Abbildung 2 die ausgezeichnete Übereinstimmung des experimentellen IRPD-Spektrums von $C_6H_6F^+$ mit dem für **5** berechneten IR-Spektrum hervor. Bezeichnenderweise enthält das IRPD-Spektrum von $C_6H_6F^+$ keine Absorptionen der stabileren Carbenium-Isomere **1–4**, obwohl zumindest einige davon sicher in hoher Konzentration in der Ionenquelle vorkommen, da CH_5^+ zur Protonierung eingesetzt wird.^[6,9,11] Die berechneten IR-Spektren von **1–4** zeigen, dass die aliphatischen C-H-Streckschwingungsbanden der (substituierten) Methylengruppe ($\sigma_{CH}(sp^3)$, ca. 2850 cm^{-1} (**1–3**) und ca. 2600 cm^{-1} (**4**)) den charakteristischen Fingerprint-Bereich der $C\text{-}C_6H_6F^+$ -Isomeren bilden (Abbildung 2). Die Abwesenheit dieser Übergänge in den IRPD-Spektren von $C_6H_6F^+$ lässt sich darauf zurückführen, dass der große Energieaufwand ($> 160\text{ kJ mol}^{-1}$), der für die HF-Eliminierung aller $C\text{-}C_6H_6F^+$ -Isomere notwendig ist, die Energie der IR-Photonen (ca. $30\text{--}40\text{ kJ mol}^{-1}$) weit übertrifft.^[6,14,15]

IRPD-Spektren von $C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ wurden im $C_6H_6F^+$ -Fragmentkanal mit dem Ziel aufgenommen, selektiv die $C\text{-}C_6H_6F^+$ -Isomere zu detektieren (siehe Gl. (1b) in Abschnitt *Experimentelles*). Aufgrund der IRPD-Spektren und Rechnungen zu den verwandten $C_6H_7^+\cdot(N_2)_2$ -Komplexen^[5] wird angenommen, dass beide N_2 -Liganden in $C\text{-}C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ schwache intermolekulare π -Bindungen mit dem $C\text{-}C_6H_6F^+$ -Ring bilden (Dissoziationsenergien von ca. 800 cm^{-1} (ca. 10 kJ mol^{-1})). In $F\text{-}C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ dagegen ist ein N_2 -Ligand über eine relativ starke H-Brücke an die acide FH-Gruppe von **5** gebunden (berechnete Dissoziationsenergie ca. 57 kJ mol^{-1}),^[16] während der zweite Ligand wahrscheinlich π -gebunden ist (ca. 10 kJ mol^{-1}). Damit ist die Energie der IR-Photonen (ca. $30\text{--}40\text{ kJ mol}^{-1}$) hinreichend hoch, um beide N_2 -Liganden von $C\text{-}C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ abzutrennen, aber zu niedrig, um beide zwischenmolekulare Bindungen in $F\text{-}C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ zu brechen. Daher sollte das IRPD-Spektrum von $C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ ausschließlich Absorptionen der $C\text{-}C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ -Isomere enthalten. Die IRPD-Spektren von $C\text{-}C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ sollten zudem wegen der schwachen π -Bindungen beider N_2 -Liganden zu $C\text{-}C_6H_6F^+$ mit dem Spektrum von reinem $C\text{-}C_6H_6F^+$ weitgehend übereinstimmen.

Beispielsweise sind die entsprechenden Frequenzverschiebungen durch Komplexierung für $C_6H_7^+\cdot(N_2)_2$ im Bereich der C-H-Streckmoden kleiner als 10 cm^{-1} (0.3%).^[5] Das IRPD-Spektrum von $C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ stimmt tatsächlich sehr gut mit den berechneten Spektren der $C\text{-}C_6H_6F^+$ -Isomere **1–3** überein, was die geringe Störung durch die Liganden bestätigt. Das Spektrum wird von den symmetrischen und antisymmetrischen C-H-Streckmoden der aliphatischen CH_2 -Gruppe dominiert ($\sigma_{CH}(sp^3)$, ca. 2840 cm^{-1}). Schwächere Absorptionen bei ca. 3125 und 3113 cm^{-1} ($\sigma_{CH}(sp^2)$) stammen von aromatischen C-H-Streckschwingungen (Tabelle 1). Der Vergleich mit $C_6H_7^+\cdot(N_2)_2$ zeigt, dass die Bande bei 2840 cm^{-1} möglicherweise durch einen C-C-Streckschwingungsbeton ($2\sigma_{CC}(sp^2)$) kontaminiert ist.^[5] Aufgrund besserer effektiver Kühlung^[15,17] sind individuelle Banden des $C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ -Spektrums wesentlich schmäler ($< 10\text{ cm}^{-1}$) als die Banden im $C_6H_6F^+$ -Spektrum ($\geq 30\text{ cm}^{-1}$).^[6]

Im Folgenden präsentierte Argumente anhand plasma-chemischer, thermochemischer, theoretischer und spektroskopischer Studien belegen, dass das gemessene $C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ -Spektrum hauptsächlich von Komplexen mit **1** und **2** erzeugt wird. $C_6H_6F^+$ wird durch Protonierung von C_6H_5F mit Säuren XH^+ erzeugt, deren Protonenaffinität sich von der PA von C_6H_5F für F-Protonierung drastisch unterscheidet (X (PA in kJ mol^{-1}) = He (178), H_2 (422), N_2 (494)).^[12] Dies führt zur nahezu ausschließlichen Bildung von $C\text{-}C_6H_6F^+$ -Isomeren.^[9,11] Selbst wenn $F\text{-}C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ in nennenswerter Ausbeute entstünde, würde die hohe Dissoziationsenergie beider Liganden (ca. 67 kJ mol^{-1}) die Beobachtung des IRPD-Prozesses in Gleichung (1b) (siehe Abschnitt *Experimentelles*) verhindern. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen bei der Erzeugung ähnlicher AH^+ -Ionen in der verwendeten Ionenquelle^[4,18] sollte die Produktion von **3** und **4** sehr ineffizient sein, da die Isomerisierungsbarrieren zu den weitaus stabileren $C\text{-}C_6H_6F^+$ -Isomeren **1** und **2** niedrig sind (35 bzw. 15 kJ mol^{-1}).^[6] Außerdem stimmen die beobachteten relativen Intensitäten der $\sigma_{CH}(sp^3)$ - und $\sigma_{CH}(sp^2)$ -Übergänge sehr gut mit den für **1–3** berechneten überein. Dieser Befund deutet darauf hin, dass das $C_6H_6F^+\cdot(N_2)_2$ -Spektrum keine signifikanten Beiträge von Komplexen mit **4** und **5** enthält. Zudem sind die berechneten $\sigma_{CH}(sp^3)$ -Frequenzen von **3** merklich niedriger als die von **1** und **2** (um $\geq 20\text{ cm}^{-1}$, Tabelle 2). Da die (skalierten) berechneten Frequenzen tendenziell $\sigma_{CH}(sp^2)$ unterschätzen und $\sigma_{CH}(sp^3)$ überschätzen,^[5] ergibt sich aus dem Vergleich mit den für

Tabelle 2: Gemittelte Bindungslängen (r_{CH} in Å) und Streckfrequenzen (σ_{CH} : $\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) der aliphatischen und aromatischen C-H-Gruppen der $C_6H_6F^+$ -Isomere.^[a]

$C_6H_6F^+$	$r_{CH}(sp^2)$	$r_{CH}(sp^3)$	$\sigma_{CH}(sp^2)$	$\sigma_{CH}(sp^3)$
1	1.0818	1.1038	3085	2856
2	1.0816	1.1026	3086	2871
3	1.0824	1.1063	3082	2836
4	1.0822	1.1350	3084	2591
5 ^[b]	1.0801		3097	

[a] Berechnet auf dem B3LYP/6-311G(2df,2pd)-Niveau; harmonische Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Faktor 0.96406 skaliert.

[b] Lit. [6].

1–3 berechneten Spektren, dass **3** nur unwesentlich zum $C_6H_6F^+ \cdot (N_2)_2$ -Spektrum beitragen kann. Zusammenfassend ergibt sich folgender Schluss: Auf der Grundlage der berechneten und gemessenen Spektren in Abbildung 2 alleine kann eine geringe Kontaminierung der aromatischen C-H-Streckschwingungsbanden im $C_6H_6F^+ \cdot (N_2)_2$ -Spektrum durch Cluster von **3–5** zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, allerdings sprechen alle Argumente dafür, dass Cluster von **1** und **2** die bei Weitem dominanten Träger des beobachteten Spektrums sind.

In Tabelle 2 werden die gemittelten Abstände r_{CH} und Streckschwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}$ für σ_{CH} der aromatischen und aliphatischen C-H-Bindungen aller $C_6H_6F^+$ -Isomere verglichen. Wie erwartet sind $r_{CH}(sp^3)$ und $\sigma_{CH}(sp^3)$ weitaus empfindlicher bezüglich der Stelle der Protonierung als $r_{CH}(sp^2)$ und $\sigma_{CH}(sp^2)$. Der Vergleich mit den entsprechenden Daten von $C_6H_7^+$ ^[19] zeigt, dass F-Substitution sich nur unwesentlich auf die aromatischen C-H-Bindungen auswirkt, während die aliphatischen C-H-Bindungen in $C_6H_7^+$ merklich schwächer und länger sind als in **1** und **2**. Diese Trends spiegeln sich in den experimentellen Frequenzen von $C_6H_7^+$ und $C-C_6H_6F^+$ wider ($\sigma_{CH}(sp^3)$, ca. 2800 bzw. 2840 cm⁻¹), wenn man annimmt, dass nur Komplexe von **1** und **2** zum $C_6H_6F^+ \cdot (N_2)_2$ -Spektrum beitragen. Auf der anderen Seite sind die entsprechenden Größen von $C_6H_7^+$ und **3** sehr ähnlich. Damit belegt die gemessene Blauverschiebung der $\sigma_{CH}(sp^3)$ -Frequenzen bei Fluorierung die Abwesenheit der Komplexe von **3** im $C_6H_6F^+ \cdot (N_2)_2$ -Spektrum, in Einklang mit dem *ortho*/*para*-dirigierenden Effekt des F-Substituenten.

Carbenium- und Fluoronium-Isomere von protoniertem Fluorbenzol ($C-C_6H_6F^+$ und $F-C_6H_6F^+$) wurden in IRPD-spektroskopischen Studien von $C_6H_6F^+ \cdot (N_2)_2$ und $C_6H_6F^+$ getrennt nachgewiesen. Der spektroskopische Ansatz ergänzt vorangegangene massenspektrometrische Experimente zur Trennung von $C_6H_6F^+$ -Isomeren aufgrund von Stabilitäts- und Reaktivitätsunterschieden.^[9,11] Im Unterschied zu den massenspektrometrischen Studien liefern die IR-Spektren direkte Informationen über die Strukturen der beobachteten Isomere. Das Potenzial der spektroskopischen Methoden kann künftig genutzt werden, um die Protonierung ähnlicher (substituierter) aromatischer Moleküle und ihre Abhängigkeit vom Lösungsmitteltyp, vom Solvatisierungsgrad und von der Substitution funktioneller Gruppen zu charakterisieren. Die aufgezeigte spektroskopische Präparation von **1** und **2** durch Reaktion (1b) eröffnet die Möglichkeit, Gasphasenprozesse dieser (und anderer) isomerenreiner Arenium-Ionen näher zu untersuchen.

Experimentelles

IRPD-Spektren von $C_6H_6F^+$ und $C_6H_6F^+ \cdot (N_2)_2$ wurden in einem Tandem-Massenspektrometer aufgenommen, das mit einer Ionenquelle und einer Oktupol-Ionenfalle gekoppelt ist.^[6] Die Clusterionen werden in einer Überschall-Plasmaexpansion durch Elektronenstoßionisation eines Molekularstrahls erzeugt. Die expandierende Gasmischung wird erzeugt, indem ein geeignetes Trägergas bei ca. 296 K und ca. 8 bar durch ein mit flüssigem Fluorbenzol gefülltes Reservoir geleitet wird. Für die Aufnahme des IR-Spektrums von $C_6H_6F^+$ wird eine CH₄/Ar-Gasmischung (1:1) eingesetzt. Durch chemische Ionisation dieser Mischung wird die erforderliche Menge

5 generiert.^[6] Zur Herstellung von $C_6H_6F^+ \cdot (N_2)_2$ wird ein H₂/He/N₂-Gasgemisch (1:1:20) eingesetzt. Chemische Ionisation dieser Mischung unterdrückt die Produktion von **5** und generiert hauptsächlich $C-C_6H_6F^+$ -Isomere. Komplexe mit N₂-Liganden werden in nachfolgenden Dreikörper-Assoziationsreaktionen erzeugt. $C_6H_6F^+$ - und $C_6H_6F^+ \cdot (N_2)_2$ -Ionen werden mit einem ersten Quadrupol-Massenspektrometer selektiert und wechselwirken in einem benachbarten Oktupol mit einem abstimmbaren IR-Laserpuls. Resonante Schwingungsanregung von $C_6H_6F^+$ und $C_6H_6F^+ \cdot (N_2)_2$ induziert Schwingungsprädissoziation entsprechend der Gleichungen (1a) und (1b):



Die erzeugten Fragment-Ionen ($C_6H_5^+$ und $C_6H_6F^+$) werden mit einem zweiten Quadrupol-Massenspektrometer selektiert und als Funktion der Wellenlänge aufgezeichnet, um das IRPD-Spektrum der jeweiligen Mutterionen zu erhalten.

Eingegangen am 10. Dezember 2002 [Z50730]

Stichwörter: Areniumionen · Aromatische Substitutionen · Carbokationen · IR-Spektroskopie · Reaktive Zwischenstufen

- [1] a) J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, New York, **1992**; b) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 240.
- [2] a) V. A. Koptyug, *Top. Curr. Chem.* **1984**, 122, 1; b) D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. MacLean, in *Carbonium Ions*, Vol. 2 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1970**, S. 837.
- [3] a) D. Kuck, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, 9, 583; b) S. Fornarini, *Mass Spectrom. Rev.* **1996**, 15, 365; c) S. Fornarini, M. E. Crestoni, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 827; d) M. Speranza, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, 11, 573; e) R. S. Mason, C. M. Williams, P. D. J. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1027.
- [4] N. Solcà, O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 342, 191.
- [5] a) N. Solcà, O. Dopfer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3781; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3628; b) N. Solcà, O. Dopfer, *Chem. Eur. J.* **2003**, im Druck.
- [6] N. Solcà, O. Dopfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1421.
- [7] E. J. Bieske, O. Dopfer, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3963.
- [8] a) R. F. W. Bader, C. Chang, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5095; b) T. B. Maksic, B. Kovacevic, D. Kovacek, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7446; c) R. S. Mason, P. D. J. Anderson, C. M. Williams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 2549.
- [9] a) J. Hrusak, D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2015; b) D. Schröder, I. Oref, J. Hrusak, T. Weiske, E. E. Nikitin, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4609.
- [10] G. A. Olah, Y. K. Mo, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3212.
- [11] a) R. Mason, D. Milton, F. Harris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1453; b) R. S. Mason, A. J. Parry, D. M. P. Milton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 1373; c) M. Tkaczyk, A. G. Harrison, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 132, 73; d) F. Cacace, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7299.
- [12] E. P. L. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, 27, 413.
- [13] M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2091; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2014.
- [14] Multiphotonenprozesse treten bei den angewendeten Laserintensitäten von < 200 kW cm⁻² nicht auf.^[15]
- [15] N. Solcà, O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 347, 59.
- [16] Rechnungen wurden auf dem MP2/6-311G(2df,2pd)-Niveau ausgeführt; Details in Lit. [5,6].

- [17] Die effektive rovibratorische Temperatur eines Clusters wird in einem Molekularstrahl (zum Teil) durch die Bindungsenergie des am schwächsten gebundenen Liganden bestimmt. Je stärker diese Bindung ist, desto mehr Energie kann im Komplex gespeichert werden (ehe Abdampfprozesse zur Abkühlung führen).
- [18] N. Solcà, Dissertation, Universität Basel, **2003**.
- [19] $r_{\text{CH}}(\text{sp}^3) = 1.1054$, $r_{\text{CH}}(\text{sp}^2) = 1.0819 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{CH}}(\text{sp}^3): 2845$, $\sigma_{\text{CH}}(\text{sp}^2): 3085 \text{ cm}^{-1}$.