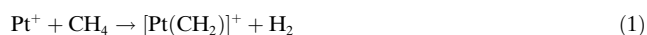


Thermische Aktivierung von Methan durch kationische Nickelkomplexe: Einfluss von Liganden und formaler Oxidationsstufe**

Maria Schlangen, Detlef Schröder* und Helmut Schwarz*

Professor Gerhard Erker zum 60. Geburtstag gewidmet

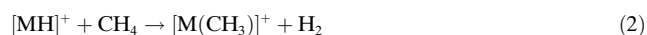
Übergangsmetallkomplexe spielen bei der selektiven Aktivierung und Funktionalisierung von C-H-Bindungen gesättigter Kohlenwasserstoffe, insbesondere von Methan, eine wichtige Rolle. Die elementaren Schritte dieser Reaktionen sind zum großen Teil gut untersucht, und deren Abhängigkeit von der elektronischen Struktur der Metallkomplexe ist weitgehend bekannt;^[1] eine wettbewerbsfähige Anwendung dieser Komplexe für katalytische Prozesse in der Großindustrie hat sich bislang dennoch nicht durchgesetzt. Einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung mechanistischer Details metallvermittelter Bindungsaktivierungen leisten Experimente in der Gasphase, in denen massenselektierte, nackte oder komplexierte Übergangsmetalle unter genau definierten Bedingungen mit hochentwickelten massenspektrometrischen Methoden untersucht werden können.^[2] Erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist das Shilov-System, d. h. die Platin(II)-vermittelte Aktivierung von Kohlenwasserstoffen unter Normalbedingungen;^[3] intrinsische Eigenschaften konnten durch Gasphasenexperimente in Kombination mit quantenmechanischen Untersuchungen aufgeklärt werden. So sind z. B. relativistische Effekte bei der Dehydrierung von Methan durch atomares Pt⁺ [Gl. (1)]^[4] die Voraussetzung dafür, dass diese Reaktion unter thermischen Bedingungen abläuft.^[5]



Die thermische Dehydrierung von Methan erfolgt auch durch kleine Platincluster unterschiedlicher Ladung, d. h. Pt_n^{0/+},^[6] wobei ebenfalls Platin-Carben-Komplexe entstehen. Auch mit Platinkomplexen mit kovalent gebundenen Liganden, wie [Pt(CH₂)]⁺, [PtO]⁺, [Pt(O)₂]⁺, [PtX]⁺ (X = H, Cl, Br, CHO) oder [Pt(Cl)₂]⁺, tritt eine Reaktion mit Methan unter Einzelstoßbedingungen ein.^[4b,f,7,8] Die Art und die Zahl

der Liganden sind im Detail sicher nicht ohne Einfluss auf den Reaktionsverlauf, insgesamt aber sind im Platin/Methan-System wohl eher relativistische Effekte maßgeblich.^[5b] Was die oft diskutierte Oxidationsstufe von Platin in der Shilov-Reaktion angeht, ist zu bemerken, dass [Pt(Cl)₃]⁺, also formales Pt^{IV}, mit Methan in der Gasphase *nicht* reagiert.^[8]

Deutlich ausgeprägte Ligandeneffekte findet man dagegen in Gasphasenreaktionen von Metallen der 3d-Reihe.^[9] Während keines der atomaren Kationen dieser Reihe Methan aktiviert,^[2a,d,f,9,10] sind einige der entsprechenden binären Metalloxe in der Lage, dies mit zum Teil großer Effizienz zu tun.^[2e,11] Beispielsweise ist atomares Mn⁺ gegenüber Alkanen von allen 3d-Metallen am wenigsten reaktiv, während [MnO]⁺ in dieser Reihe am schnellsten reagiert.^[12,13] Ebenso auffällig ist der Ligandeneffekt auf die Reaktivität bei den zweiatomigen [MH]⁺-Ionen (M = Fe, Co, Ni) [Gl. (2)].^[14]



Während keines der atomaren Kationen M⁺ unter thermischen Bedingungen eine C-H-Bindung von Methan aktiviert, verläuft die Dehydrierung von Methan durch [NiH]⁺ unter Bildung von [NiCH₃]⁺ schon bei einer Temperatur von 80 K und mit [CoH]⁺ bei Raumtemperatur; im Fall von [FeH]⁺ sind für diese Reaktion, die für alle drei Metallhydride exotherm ist, Temperaturen von über 600 K nötig.^[15] Quantenmechanischen Rechnungen zufolge spiegeln sich die Unterschiede in den Reaktionsbarrieren in der Größe der Aufspaltungen zwischen den 3dⁿ⁻¹4s- und den 3dⁿ-Zuständen von Fe⁺, Co⁺ und Ni⁺ wider. Die Kreuzungen zwischen den Potentialflächen der High-Spin- und Low-Spin-Zustände liegen energetisch umso höher, je stärker die Aufspaltungen zwischen den High- und Low-Spin-Zuständen der Kationen sind. Die Übergänge von einer Potentialfläche zur anderen erfolgen im Zuge der Reaktion sowohl am Eintritts- als auch am Austrittskanal^[15] (Konzept der „Two-State Reactivity“).^[2h,16]

Mit der vorliegenden Arbeit dehnen wir die Untersuchung von Ligandeneffekten auf eine Reihe von Ni^{II}- und Ni^{III}-Komplexen aus. Die Experimente wurden an einem mit einer Elektrospray-Ionisierungsquelle ausgestatteten Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt (Details siehe *Experimentelles*). Aus verschiedenen Lösungen der Ni^{II}-Salze NiF₂, NiCl₂, NiBr₂ oder NiI₂ u. a. in einer CH₃OH/H₂O-Mischung konnten mit der ESI-Methode unterschiedliche [NiL]⁺-Ionen (L = H, CHO, OCH₃, etc.) in der Gasphase erzeugt und auf ihre Reaktivität untersucht werden.

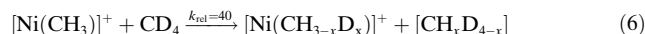
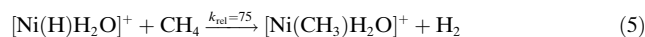
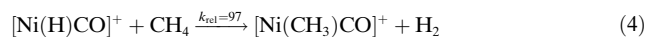
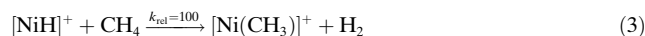
Entsprechend früherer Ergebnisse reagiert [NiH]⁺ mit Methan effizient nach Gleichung (3).^[14,15] Die Reaktivität von

[*] M. Schlangen, Dr. D. Schröder, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 303-142-1102
E-Mail: Detlef.Schroeder@uochb.cas.cz
Helmut.Schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

Dr. D. Schröder
Academy of Science of the Czech Republic
Institute of Organic Chemistry and Biochemistry
Flemingovo nám. 2, 16610 Prag (Tschechien)
Fax: (+420) 220-183-583

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken einem Gutachter für wertvolle Kommentare und Vorschläge.

$[\text{NiH}]^+$ bleibt auch erhalten, wenn ein weiterer „inertter“ Ligand am Nickel koordiniert ist [Gl. (4) und (5)];^[29] allerdings verlaufen diese Prozesse mit etwas geringerer Geschwindigkeit als Reaktion (3). Die intramolekularen kinetischen Isotopeneffekte (KIE), ermittelt in den Reaktionen mit verschiedenen Isotopenvarianten der Reaktanten (siehe Anmerkung bei der Korrektur), lassen darauf schließen, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine C-H-Bindung gebrochen wird.^[17] $[\text{Ni}(\text{CH}_3)]^+$ und CD_4 liefern erwartungsgemäß einen H/D-Austausch mit einer H/D-Verteilung von $x = 3$ (55%), $x = 2$ (15%) und $x = 1$ (30%) [Gl. (6)].



Zusätzlich wurden weitere Kationen LNi^+ mit höherer oder niedrigerer Bindungsenergie als $[\text{CH}_3\text{Ni}]^+$ (BDE = $40.6 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[18] untersucht; Methanaktivierung erfolgt nicht [Gl. (7); L = OH, OCH_3 , F, Cl, Br, I]. Da laut thermo-



chemischer Daten zumindest bei einigen dieser Komplexe (z. B. L = OH, OCH_3 und F)^[18,19] die Reaktion exotherm ist, muss das Ausbleiben der Aktivierung auf eine kinetische Barriere zurückgeführt werden.

Unerwartet und beispielsweise sind die experimentellen Ergebnisse des Systems $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+/\text{CH}_4$. Theoretischen Untersuchungen zufolge existieren drei Strukturisomere dieser Nickelspezies, und zwar $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$, $[\text{Ni}(\text{O})(\text{H}_2)]^+$ und $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$, von denen zwei im vorliegenden Kontext von Interesse sind.^[20] Das globale Minimum entspricht einem $^2\text{A}_1$ -Zustand des $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Strukturisomers (C_{2v}); die entsprechende Struktur in einem $^4\text{A}_2$ -Zustand (C_{2v}) liegt energetisch um $41.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher. Bleibt man auf der Quartett-Potentialfläche, so ist der $^4\text{A}'$ -Insertionskomplex $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ mit Nickel in der formalen Oxidationsstufe +3 zwar um weitere $12.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ instabiler, aber durch eine Barriere von $17.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ vom $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Isomer getrennt. Auf der Dublett-Hyperfläche hingegen isomerisiert die instabilere, inserierte $^2\text{A}''$ -Spezies $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ über eine vernachlässigbar kleine Barriere von $\leq 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ spontan in den $^2\text{A}_1$ -Zustand des $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Komplexes. Bisher liegen keine experimentellen Bestätigungen dieser Voraussagen vor. Die in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegebenen Stoßaktivierungsspektren (CID-Spektren) weisen aber darauf hin, dass in der Gasphase tatsächlich zwei strukturell verschiedene, nicht ineinander überführbare Isomere der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ existieren. Während das CID-Spektrum in Abbildung 1 für einen $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Komplex (1) charakteristisch ist, ist das Spektrum in Abbildung 2 mit dem inserierten Komplex $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ (2) in Einklang.^[21] Gestützt werden diese Strukturzuordnungen von 1 und 2 durch die Ion-Molekül-Reaktionen der $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Ionen mit D_2O und D_2 . Das bei einer Konusspannung von 60 V gebildete Isomer

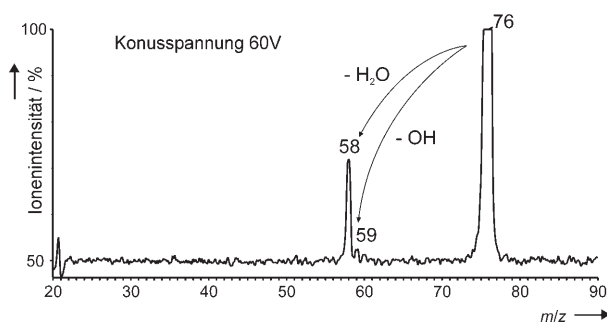


Abbildung 1. CID-Spektrum des kationischen Ni^I-Komplexes $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ bei $E_{\text{lab}} = 10 \text{ eV}$.

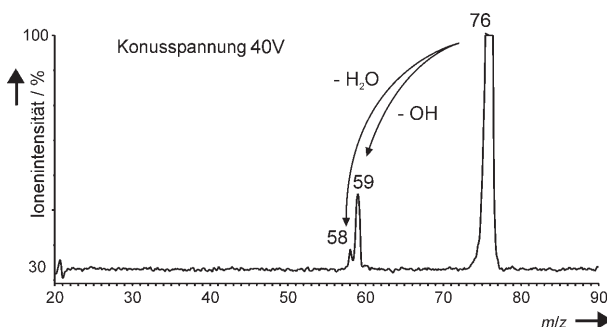


Abbildung 2. CID-Spektrum des kationischen Ni^{III}-Komplexes $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ bei $E_{\text{lab}} = 10 \text{ eV}$.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ zeigt in der Reaktion mit D_2O bevorzugt (78%) den für diesen Komplex erwarteten kompletten Ligandenaustausch, während das bei 40 V erzeugte Isomer $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ in den Reaktionen mit D_2O und D_2 ausschließlich die Produkt-Ionen $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OD})]^+$ bzw. $[\text{Ni}(\text{D})(\text{OH})]^+$ liefert. Obwohl eine genaue Festlegung der tatsächlichen Spinzustände der beiden Isomere nicht möglich ist, belegen diese Ergebnisse zusammen mit den theoretischen Arbeiten von Ugalde, dass aus einer Salzlösung $[\text{NiL}_2]/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (L = F, Cl, Br, I) mit der ESI-Methode in Abhängigkeit von der Konusspannung der Ionenquelle und der Zusammensetzung des Lösungsmittels in der Gasphase zwei strukturell verschiedene $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Spezies entstehen.^[22]

Eine Aktivierung der C-H-Bindung von Methan durch den Ni^I-Aqua-Komplex 1 wird erwartungsgemäß nicht beobachtet (Abbildung 3). Das Ni^{III}-Isomer 2 jedoch zeigt mit

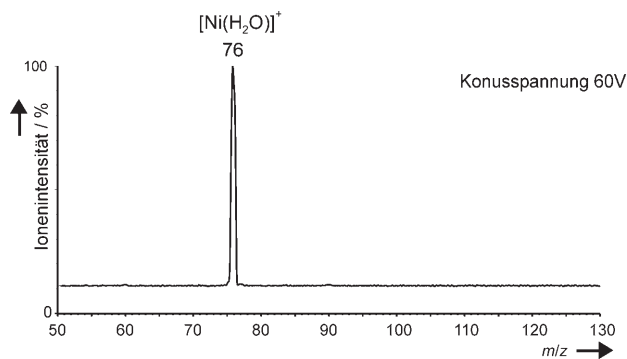


Abbildung 3. Reaktion von masseselektiertem $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ mit Methan bei $E_{\text{lab}} = 0 \text{ eV}$: keine Bindungsaktivierung.

einer relativen Geschwindigkeitskonstanten von ≥ 45 (bezogen auf das System $[\text{Ni}(\text{H})]^+/\text{CH}_4$) einen H/CH_3 -Ligandenaustausch (Abbildung 4). Die Hydroxygruppe ist an dieser Reaktion nicht beteiligt und bleibt intakt, da in der Reaktion

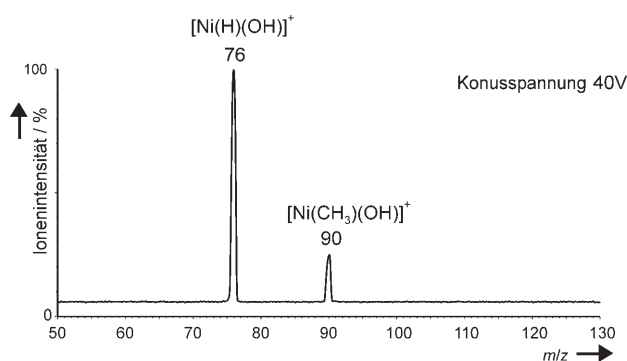
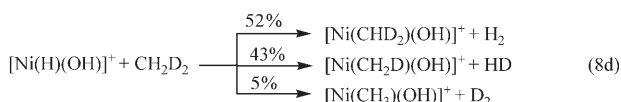
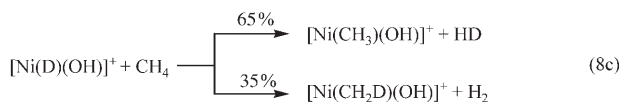
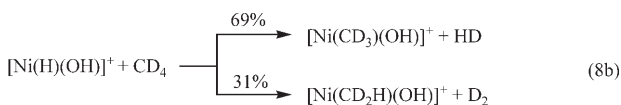


Abbildung 4. Reaktion von masseselektiertem $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ mit Methan bei $E_{\text{lab}} = 0$ eV: C-H-Bindungsaktivierung.

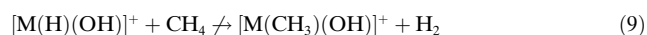
von $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OD})]^+$ mit CH_4 [Gl. (8a)] ausschließlich H_2 gebildet wird. Dagegen zeigt sich in Reaktionen mit weiteren



Isotopologen, dass ein teilweiser Austausch des Hydridliganden mit den Wasserstoffatomen des Methans vor der Bildung der Nickel-Kohlenstoff-Bindung stattfindet. Beispielsweise entstehen aus $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+/\text{CD}_4$ sowohl HD als auch D_2 [Gl. (8b)], das Paar $[\text{Ni}(\text{D})(\text{OH})]^+/\text{CH}_4$ eliminiert HD und H_2 [Gl. (8c)], und schließlich führt die Reaktion von $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ mit CH_2D_2 zur Bildung von H_2 , HD und D_2 [Gl. (8d)]. Eine Modellierung^[23] der Isotopenverteilungen in den Produkten dieser drei Reaktionspaare ergibt, dass zu ca. 46% ein direkter Wasserstoff/Methyl-Austausch mit einem kinetischen Isotopeneffekt von 1.9 erfolgt, während zu 54% Austauschprozesse zwischen den H- und D-Atomen dem Ligandenaustausch vorausgehen; für diese Reaktion beträgt der KIE 1.4. Auch hier weisen die kinetischen Isotopeneffekte darauf hin, dass der Bruch der Nickel-Wasserstoff- und

der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind.

Die thermische Aktivierung von Methan durch $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ [Gl. (8)] und durch die zweiatomigen Kationen $[\text{MH}]^+$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ und Ni) [Gl. (2)] veranlasste uns, auch die mit dem Nickelkomplex verwandten Ionen $[\text{Fe}(\text{H})(\text{OH})]^+$ und $[\text{Co}(\text{H})(\text{OH})]^+$ zu untersuchen. Beide sind unter ESI-Bedingungen in der Gasphase herstellbar und von ihren Strukturisomeren $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^+$ unterscheidbar; eine Reaktion mit Methan nach Gleichung (9) ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) findet jedoch



nicht mit einer messbaren Reaktionsgeschwindigkeit statt. Nach B3LYP/TZVP-Rechnungen^[24–26] ist der Ligandenaustausch der Gleichungen (8) und (9) zwar exotherm, aber eine kinetische Barriere dürfte der Grund sein, dass diese Reaktion für Eisen und Cobalt nicht beobachtet wird.

Experimentelles

Die Experimente wurden an einem mit einer Elektrospray-Ionisierungsquelle ausgestattetem Massenspektrometer VG BIO-Q mit QHQ-Konfiguration (Q: Quadrupol, H: Hexapol) durchgeführt, das im Detail bereits beschrieben wurde.^[27] Um die diversen Nickelkomplexe zu generieren, wurden jeweils folgende Salzlösungen verwendet: Die Halogenide $[\text{NiL}]^+$ ($\text{L} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) wurden aus einer Lösung von NiL_2 in reinem Methanol erzeugt, $[\text{NiOH}]^+$ aus NiI_2 in H_2O und alle weiteren hier untersuchten $[\text{NiL}]^+$ -Komplexe ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{OCH}_3$ und HCO) aus einer Lösung von NiI_2 in einer Mischung von Methanol und Wasser (1:3). Um eine isobare Überlappung unterschiedlicher Ionen zu vermeiden, wurden, falls erforderlich, isotopenmarkierte Lösungsmittel verwendet (CD_3OD , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ und D_2O). Die Art und der Solvatisierungsgrad der im Hexapol detektierten Ionen werden vor allem durch die Konusspannung bestimmt; sie kontrolliert die Energetik und die Zahl der Kollisionen der aus dem Elektrospray im Pumpsystem entstehenden Ionen.^[22] Für die Studien zur Methanaktivierung wurden die durch Q1 masseselektierten Ionen bei Raumtemperatur im Hexapol mit Methan bei einem Druck von ca. 10^{-4} mbar umgesetzt; dies entspricht in etwa Einzelstoßbedingungen. Die Produkt-Ionen wurden durch Q2 detektiert. Die Reaktivitätsstudien mit Methan wie auch die Ion-Molekül-Reaktionen der $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ -Isomere mit D_2 und D_2O wurden bei einer nominell auf 0 eV gesetzten Stoßenergie im Hexapol durchgeführt.^[28] Bei den CID-Experimenten (Abbildungen 1 und 2) betrug die Stoßenergie E_{lab} jeweils 10 eV, und Xenon diente als Stoßgas. Da für alle Experimente sowohl mit ^{58}Ni als auch mit ^{60}Ni identische Resultate erhalten wurden, können Artefakte durch isobare Überlappungen ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 10. August 2006,
veränderte Fassung am 10. Oktober 2006
Online veröffentlicht am 30. Januar 2007

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Gasphasenuntersuchungen · Ligandeneffekte · Massenspektrometrie · Nickel

- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51; b) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 987; c) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 154; d) C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3125; e) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879; f) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1998**,

- 31, 550; g) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2180; h) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165; i) W. D. Jones, *Science* **2000**, *287*, 1942; j) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2437; k) J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507; l) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1551; m) U. Fekl, K. I. Goldberg, *Adv. Inorg. Chem.* **2003**, *54*, 259; n) J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 27; o) M. Lerch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471; p) B. L. Conley, W. J. Tenn III, K. J. H. Young, S. G. Ganesh, S. K. Meier, V. R. Ziatdinov, O. Mironov, J. Oxygaard, J. Gonzales, W. A. Goddard III, R. A. Periana, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *251*, 8; q) siehe auch: T. Osako, E. J. Watson, A. Dehestani, B. C. Bales, J. M. Mayer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7433.
- [2] Ausgewählte Arbeiten: a) P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 315; b) P. B. Armentrout, *Science* **1991**, *251*, 175; c) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121; d) J. C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 213; e) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973; f) H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2319; g) P. Chen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832; h) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75; i) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336; j) siehe hierzu einen vor kurzem erschienenen Übersichtsartikel über Methanaktivierung durch „nackte“ neutrale, elektronisch angeregte Übergangsmetalle in einer Matrix: L. Andrews, H.-G. Cho, *Organometallics* **2006**, *25*, 4040; k) F.-X. Li, X.-G. Zhang, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 255/256, 279; l) F.-X. Li, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133114.
- [3] a) A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, **1984**; b) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Sato, H. Fuji, *Science* **1998**, *280*, 560; c) J. S. Owen, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2005.
- [4] a) K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75; b) R. Wesendrup, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1174; c) C. Heinemann, R. H. Hertwig, R. Wesendrup, W. Koch, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 495; d) C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *239*, 75; e) C. Heinemann, H. Schwarz, W. Koch, K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4642; f) M. Pavlov, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, R. Wesendrup, C. Heinemann, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1567; g) B. Butschke, M. Schlangen, H. Schwarz, D. Schröder, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [5] Übersichtsartikel: a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563; b) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442.
- [6] a) A. Kaldor, D. M. Cox, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 79; b) U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 53; c) X. G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5563; d) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4999; e) G. Kummerlöwe, I. Balteanu, Z. Sun, O. P. Balaj, V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 183; f) theoretische Studien: F. Xia, Z. Cao, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10078.
- [7] M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10614.
- [8] D. Schröder, H. Schwarz, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1936.
- [9] a) P. B. Armentrout, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 430; b) B. L. Tjelta, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9652.
- [10] a) M. P. Irion, A. Selinger, *Ber. Bunsen-Ges.* **1989**, *93*, 1408; b) S. W. Buckner, T. J. McMahon, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3511; c) J. K. Perry, G. Ohanessian, W. A. Goddard III, *Organometallics* **1994**, *13*, 1870.
- [11] a) S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393; b) D. Schröder, H. Schwarz, S. Shaik, *Structure and Bonding* (Hrsg.: B. Meunier), Springer, Berlin, **2000**, S. 97.
- [12] M. F. Ryan, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2033.
- [13] Theoretischen Arbeiten zufolge (Lit. [13a]) ist $[\text{CuO}]^+$ reaktiver als $[\text{MnO}]^+$, eine Vorhersage, die experimentell bislang nicht überprüft werden konnte, da $[\text{CuO}]^+$ in der Gasphase nicht in ausreichender Menge für Reaktivitätsstudien erzeugt werden konnte (Lit. [13b]): a) S. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12317; b) D. Schröder, M. C. Holthausen, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14407.
- [14] a) T. J. Carlin, L. Sallans, C. J. Cassady, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6320; b) L. F. Halle, F. S. Klein, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2543.
- [15] Q. Zhang, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9755.
- [16] a) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139; b) R. Poli, J. N. Harvey, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 1; c) J. M. Mercero, J. M. Matxain, X. Lopez, D. M. York, A. Largo, L. A. Eriksson, J. M. Ugalde, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *240*, 37.
- [17] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705.
- [18] F. Liu, X. G. Zhang, P. B. Armentrout, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1054.
- [19] a) E. R. Fisher, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7375; b) T. F. Magnera, D. E. David, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4100; c) P. B. Armentrout, B. L. Kickel in *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 1; d) <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [20] A. Irigoras, O. Elizalde, I. Silanes, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 114.
- [21] Der aus $\text{Ni}_2/\text{CD}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ erzeugte Komplex $[\text{Ni}(\text{D})(\text{OH})]^+$ zeigt im CID-Experiment den Verlust von D^+ ($m/z\ 77 \rightarrow m/z\ 75$) und OH^+ ($m/z\ 77 \rightarrow m/z\ 60$). Das entsprechende Signal für die Spaltung der Ni-H-Bindung von **2** ist sehr wahrscheinlich auch in Abbildung 2 vorhanden, aber wegen der asymmetrischen Signalverbreiterung des Mutter-Ions und der begrenzten Auflösung des Instruments ist es nicht möglich, dieses Signal bei $m/z\ 75$ vom Signal des Vorstufen-Ions bei $m/z\ 76$ zu trennen.
- [22] Die genaue Entstehung dieser beiden Isomere ist bislang noch nicht geklärt. Folgende Befunde seien jedoch genannt, die zumindest einige Hinweise liefern: Aus $\text{Ni}_2/\text{CH}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ erhält man mit ESI die Isomere $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OD})]^+$ und $[\text{Ni}(\text{D}_2\text{O})]^+$. Mit einem Parent-Ion-Scan lässt sich nachweisen, dass $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (**1**) aus dem Komplex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})]^+$ ($m/z\ 108$) gebildet wird, während das Isomer $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ (**2**) aus dem Vorläufer-Ion $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{OH})]^+$ ($m/z\ 106$) stammt. Bei diesen recht komplexen Umwandlungsprozessen spielt das Ion $[\text{Ni}, \text{C}, \text{H}_2, \text{O}_2]^+$ ($m/z\ 104$) als Zwischenstufe vermutlich eine entscheidende Rolle; anhand von Deuterierungsexperimenten ordnen wir ihr die Struktur $[\text{Ni}(\text{HCO})(\text{OH})]^+$ zu, d. h. die eines Ni^{III} -Ions. Ein CID-Experiment dieses Komplexes führt, entsprechend dieser Vermutung, zum Verlust von OH^+ , CO und HCO (im Verhältnis 5:16:1). Weitere Experimente deuten darauf hin, dass Ni^{III} -Ionen bereits in der Lösung und nicht erst in der Gasphase gebildet werden. Schon bei sehr geringen Konusspannungen kann beispielsweise der Komplex $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{OH})(\text{CH}_3\text{OH})_3]^+$ detektiert werden, der durch eine stufenweise Erhöhung der Spannung sukzessive seine Methanolliganden verliert ($m/z\ 202 \rightarrow m/z\ 170 \rightarrow m/z\ 138 \rightarrow m/z\ 106$), bis schließlich bei höheren Spannungen der „nackte“ Ni^{III} -Komplex $[\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{OH})]^+$ generiert wird. Die jeweils unterschiedlichen Bildungswege der Isomere **1** und **2** könnten auch den zunächst nicht plausiblen Befund erklären, warum das energetisch weniger stabile Isomer $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ (**2**) bevorzugt bei niedrigeren Konusspannungen gebildet wird. Das Verhältnis der beiden Isomere ist von der

- Konusspannung und in einem geringeren Ausmaß auch von der Zusammensetzung der $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung abhängig. Bei einer niedrigen Konusspannung ($\approx 30\text{ V}$) liegen die Isomere $[\text{Ni}(\text{H})(\text{OH})]^+$ (**2**) und $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ (**1**) in einem Verhältnis von $>9:1$ vor, bei einer Spannung von 50 V ist der Anteil etwa gleich, und bei einer Spannung von über 60 V wird hauptsächlich $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^+$ gebildet (**2:1** \leq **1:8**).
- [23] Technische Details der Modellierung: a) C. Trage, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2003**, *22*, 693; b) M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1405.
- [24] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [25] M. Schlangen, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [26] a) D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215; b) F. Aguirre, J. Husband, C. J. Thompson, K. L. Stringer, R. B. Metz, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4071; c) Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5872.
- [27] D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *219*, 729.
- [28] a) D. Schröder, M. Engeser, M. Brönstrup, C. Daniel, J. Spandl, H. Hartl, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, *228*, 743; b) S. Feyel, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2647.
- [29] Anmerkung bei der Korrektur (04.01.2007): Die Modellierung der Isotopenverteilungen in den Reaktionen (3)–(5) für verschiedene Isotopenvarianten der Reaktanten ergibt, dass der direkte Ligandenaustausch mit Wasserstoff-Scrambling konkurriert und beide Reaktionen durch kinetische Isotopeneffekte ausgezeichnet sind. Im Einzelnen werden erhalten: (3) Ligandenaustausch 87% (KIE = 1.8), Scrambling 13% (KIE = 1.0); (4) 47% (1.5), 53% (1.1); (5) 45% (2.0), 55% (1.8).