

population analysis. The computed σ preference for *trans*-bending, $2 > 1 > 3$, follows the rehybridization effect. The increase of s-orbital participation is associated with partial reduction of the promotion energy ($\Delta E(^2\Pi \rightarrow ^4\Sigma^-)$) of the EH (E = C, Si) fragments within the molecule. In the promoted $^4\Sigma^-$ state, the fragments are able to make a triple bond at the expense of raising their self-energies, because of the high population of their p-orbitals. *Trans*-bending triggers more s-orbital participation, which partially demotes the fragments back to their ground state situations. This demotion lowers the energy of the fragments and thereby stabilizes the σ frame.

- [24] For similar notions on the σ - π interplay (as well as on the σ bond length relaxation effect), see, P. C. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7760.

Intrinsische Bindungsstärken von C-C-, Si-Si- und C-Si-Mehrfachbindungen**

Jörg Grunenberg*

Wie viele andere chemische Konzepte, z.B. das der Aromatizität^[1] oder Hybridisierung,^[2] hat auch der Begriff der Bindungsordnung vor kurzem zu einer heftigen Diskussion in der chemischen Literatur geführt.^[3-5] Auch wenn solche Konzepte oft keine eindeutige physikalische Grundlage haben, so ist doch ohne eine Klassifizierung von verschiedenen Bindungstypen als Einfach- oder Mehrfachbindung keine Systematik in die Vielfalt der möglichen chemischen Strukturen zu bringen.

Obwohl die moderne Quantenchemie eine Reihe von beobachtbaren Größen recht verlässlich vorhersagen kann, ist es keineswegs trivial, eine Entscheidung zu treffen, ob zwischen zwei bestimmten Atomen in einem Molekül überhaupt eine Bindung besteht.^[6] Dieses Dilemma hat zu einer Reihe von Methoden zur Analyse der berechneten Wellenfunktion geführt.^[7,8] Leider gibt es jedoch überaus viele Möglichkeiten, den einzigartigen Satz der kanonischen Molekülorbitale (die meisten Berechnungen der Elektronenstruktur beruhen auf dieser Näherung) zu lokalisieren.^[8,9] Außerdem sind streng genommen alle Versuche, die Basisfunktionen oder Elektronen in einem Molekül in Teilbereiche aufzuteilen, willkürlich. So ist es eigentlich nicht verwunderlich, dass verschiedene Methoden der Populationsanalyse oder Verfahren, die auf einer Analyse der Elektronendichte beruhen, zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen, wenn es um die Berechnung von Bindungsstärken oder Partialladungen geht.^[10] Zum Beispiel reicht das Spektrum der berechneten Bindungsordnungen für die Ga-Ga-Mehrfachbindung

in einer kürzlich beschriebenen neuartigen galliumorganischen Verbindung von weniger als 2^[5] bis über 3.^[4]

Es könnte deshalb nützlich sein, in solchen Fällen die Berechnung von invertierten Matrizen der Kraftkonstanten (compliance force constants) einzubeziehen.^[3b] Diese Berechnungen stellen einen unabhängigen Zugang zu intrinsischen Bindungsstärken dar, der ohne ausgefallene Analysemethoden auskommt. Eine quantenmechanische Berechnung aller Kraftkonstanten kehrt einfach den klassischen Weg der Spektroskopiker um, bei dem eine kleine Anzahl von Kraftkonstanten aus den spektroskopisch zugänglichen Schwingungsenergien ermittelt wird.^[11a] Solche Kraftkonstanten (oder besser Potentialkonstanten) aus einem begrenzten Kraftfeld lassen sich nur bedingt zur Beschreibung von Bindungsstärken einsetzen,^[11b] da die Übertragbarkeit von einem Molekül auf ein anderes (und damit ein Vergleich) nur schwer möglich ist. Hinzu kommt noch: Auch wenn alle Kraftkonstanten quantenmechanisch berechnet werden können, was heute selbst für größere Systeme und mittels korrelierter Wellenfunktionen möglich ist, hängt der numerische Wert noch stark vom verwendeten Koordinatensystem ab.^[12] Trotzdem werden die nichtinvertierten Kraftkonstanten häufig zur Beschreibung von Bindungsstärken herangezogen.^[13] Es muss jedoch betont werden, dass erst nach der Invertierung der kompletten Matrix der Kraftkonstanten deren numerische Stabilität garantiert ist. Eine größere Kraftkonstante ist dann eindeutig und direkt mit einer größeren intrinsischen Bindungsstärke verknüpft.^[14]

Hier wird die Verwendung theoretischer Compliance-Kraftkonstanten beschrieben, um die Stärke einer Dreifachbindung zwischen Kohlenstoff und Silicium zu untersuchen. Dazu wurden die intrinsischen Bindungsstärken von verschiedenen C-C-, Si-Si- und C-Si-Einfach- und -Mehrfachbindungen verglichen. Frühe theoretische Arbeiten zur C-Si-Dreifachbindung wurden schon in den siebziger und achtziger Jahren veröffentlicht,^[15] doch die ersten experimentellen Hinweise gab es erst 1994.^[16]

Erst vor kurzem wurde der erste experimentelle Nachweis einer C-Si-Dreifachbindung erbracht,^[17] nachdem Apeloig und Karni 1997 auf Grund von sehr genauen quantenmechanischen Rechnungen und Populationsanalysen tatsächlich eine Dreifachbindung für die C-Si-Verknüpfung in einer *trans*-abgewinkelten R-C-Si-R-Anordnung vorausgesagt hatten.^[18] Interessanterweise wurde in dieser Arbeit beim Übergang von einer *trans*-abgewinkelten zu einer linearen R-C-Si-R-Geometrie keine Erhöhung der Bindungsstärke beobachtet.

Um mehr über die C-Si-Dreifachbindung zu erfahren, wurde nun die Methode der Compliance-Kraftkonstanten – ohne Populationsanalysen – angewendet. Alle quantenmechanischen Berechnungen basieren auf dem Hybrid-Dichtefunktional B3LYP.^[19] Die Geometrieoptimierungen und die Berechnungen der kartesischen Kraftkonstanten wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98 durchgeführt.^[20] Die Generierung der nichtredundanten internen Koordinaten und die Transformation der kartesischen Kraftkonstanten erfolgte mit den INTC/FCINT-Algorithmen von Fogarasi und Pulay,^[21] die anschließende Invertierung der Hesse-Matrix mit Standardmethoden.^[22]

[*] J. Grunenberg
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
Fax: (+49) 531-391-5252
E-mail: Joerg.Grunenberg@tu-bs.de

[**] Mein Dank gilt Prof. Y. Apeloig und Dr. M. Karni für hilfreiche Diskussionen sowie Prof. H. Hopf und Prof. R. Herges für die Bereitstellung von Rechnerzeit.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Abbildung 1 zusammengefasst; die Sonderstellung der C-C-Verknüpfungen ist offensichtlich. Die intrinsische Bindungsstärke einer typischen C-C-Dreifachbindung ($17.301 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$) ist ungefähr doppelt so hoch wie die einer typischen Doppelbindung

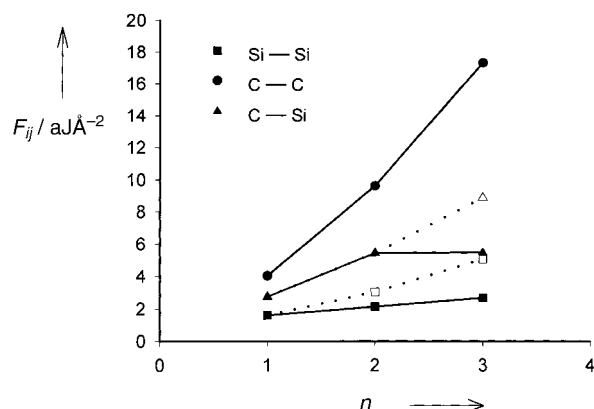


Abbildung 1. Kehrwert der Compliance-Kraftkonstanten (relaxed force constants) für die fünf untersuchten Systeme (Tabelle 1) mit C-C-, C-Si- und Si-Si-Einfach- bzw. -Mehrfachbindungen (B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau) in Abhängigkeit von der formalen Bindungsordnung. Die gepunkteten Linien entsprechen jeweils der planaren Ethylen- und linearen Acetylenstruktur (siehe Text).

($9.551 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$). Diese wiederum ist mehr als doppelt so stark wie eine typische C-C-Einfachbindung ($4.035 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$). Im Falle der Si-Si-Einfach- ($1.617 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$), Si-Si-Doppel- ($2.127 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$) und Si-Si-Dreifachbindung ($2.654 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$) erkennt man wieder einen quasilinearen Zusammenhang, wenn auch diesmal mit einer deutlich geringeren Steigung (durchgezogene Linie mit Quadraten in Abbildung 1). Hier ist also sowohl die Doppel- als auch die Dreifachbindung gegenüber der planaren bzw. linearen Anordnung, die keine Minima auf der Energiefläche darstellen, deutlich geschwächt (gepunktete Linie mit Quadraten in Abbildung 1). Dieses Ergebnis widerspricht einer Studie von West et al. aus dem Jahr 1997, der zufolge solche Deformationen nur wenig Einfluss auf die elektronische Charakteristik der Si-Si-Bindung haben.^[23]

Nun zu den C-Si-Bindungen: Nur wenn man eine lineare H-C-Si-H-Geometrie (Sattelpunkt zweiter Ordnung) voraussetzt, bleibt der lineare Zusammenhang zwischen formaler Bindungsordnung und Bindungsstärke in der Reihe C-Si-Einfach- ($2.744 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$), -Doppel- ($5.402 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$) und -Dreifachbindung ($8.818 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$) erhalten (gepunktete Linie mit Dreiecken in Abbildung 1). Wenn man jedoch die C-Si-Bindungsstärke der *trans*-abgewinkelten Struktur ($5.464 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$) mit der einer planaren C-Si-Doppelbindung ($5.402 \text{ aJ } \text{\AA}^{-2}$) vergleicht, erkennt man kaum einen Unterschied (durchgezogene Linie mit Dreiecken in Abbildung 1). Die Deformation der linearen H-Si-C-H-Anordnung (Sattelpunkt zweiter Ordnung) in Richtung der *trans*-abgewinkelten Struktur des Energieminimums ist mit einer deutlichen Abschwächung (etwa 40 %) der Bindungsstärke verbunden. Da die planare C-Si-Doppelbindung hier nicht – wie im Falle der Si-Si-Doppelbindung – durch eine Pyramidalisierung geschwächt wird, kommt es beim Übergang zur formalen C-Si-Dreifachbindung im gewinkelten $\text{HSi}\equiv\text{CH}$ zu keiner deutlichen Erhöhung der Bindungsstärke.

Abbildung 2 zeigt einen Vergleich zwischen nichtinvertierten und den invertierten Kraftkonstanten. Auf der Grundlage der in der Literatur fast ausschließlich angegebenen nicht-

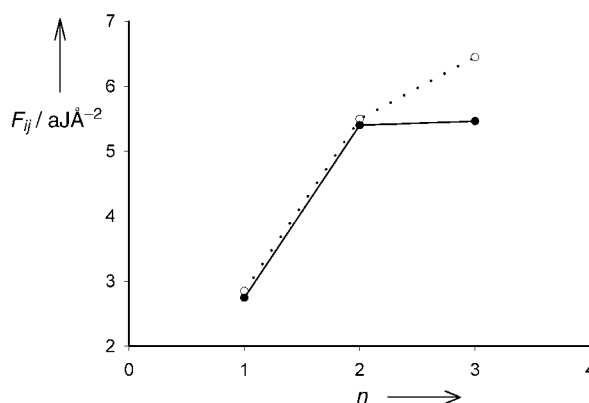


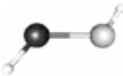
Abbildung 2. Ein Vergleich der invertierten (○) und nichtinvertierten Kraftkonstanten (●) der C-Si-Bindung in $\text{H}_3\text{C-SiH}_3$, $\text{H}_2\text{C=SiH}_2$ und $\text{HC}\equiv\text{SiH}$ (B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau).

Tabelle 1. Totalenergien E_{tot} , Bindungslängen $r(\text{X-X})$ und Kehrwerte der Compliance-Kraftkonstanten $F(\text{X-X})$ für verschiedene Systeme mit C-C-, Si-Si- und C-Si-Einfach- und -Mehrfachbindungen (B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau).

C-C	$E_{\text{tot}}^{[a]}$	– 79.85657	– 78.61553	kein stat. Punkt	– 77.35662	kein stat. Punkt
	$r(\text{X-X})^{[b]}$	1.531	1.329	kein stat. Punkt	1.199	kein stat. Punkt
	$F(\text{X-X})^{[c]}$	4.035	9.551	kein stat. Punkt	17.301	kein stat. Punkt
Si-Si	$E_{\text{tot}}^{[a]}$	– 582.63864	– 581.37580 ^[d]	– 581.37706	– 580.08511 ^[f]	– 580.11845
	$r(\text{X-X})^{[b]}$	2.354	2.139	2.173 ^[e]	1.967	2.106 ^[g]
	$F(\text{X-X})^{[c]}$	1.617	3.030	2.127	5.039	2.654
C-Si	$E_{\text{tot}}^{[a]}$	– 331.25362	– 329.98423	kein stat. Punkt	– 328.67656 ^[f]	– 328.68670
	$r(\text{X-X})^{[b]}$	1.884	1.708	kein stat. Punkt	1.588	1.649 ^[h]
	$F(\text{X-X})^{[c]}$	2.744	5.402	kein stat. Punkt	8.818	5.464

[a] Totalenergie in Hartree. [b] \AA . [c] $\text{aJ } \text{\AA}^{-2}$. Die eigentliche Einheit einer Compliance-Kraftkonstante für eine Bindungsdehnung ist $\text{\AA}^2 \text{aJ}^{-1}$. Die Werte sind hier trotzdem jeweils als Kehrwert (relaxed force constants) angegeben, um einen Vergleich mit den nichtinvertierten Kraftkonstanten zu ermöglichen. [d] *nimag* (Anzahl der imaginären Frequenzen) = 1. [e] Out-of-plane-Winkel: 30.81° . [f] *nimag* = 2. [g] H-Si-Si-Winkel: 124.82° . [h] H-Si-C-Winkel: 120.42° ; H-C-Si-Winkel: 154.11° .

Tabelle 2. B3LYP/6-311++G(d,p)-Matrix der Kraftkonstanten (nichtinvertiert) der *trans*-abgewinkelten H-C-Si-H-Minimalenergie-Geometrie in internen Koordinaten.

	Si-H-Dehnung [aJ Å ⁻²]	C-H-Dehnung [aJ Å ⁻²]	C-Si-Dehnung [aJ Å ⁻²]	C-Si-H-Winkel [aJ rad ⁻²]	Si-C-H-Winkel [aJ rad ⁻²]	H-Si-C-H-Torsion [aJ Å ⁻¹ rad ⁻¹]
Si-H-Dehnung	2.829	−0.006	−0.088	0.102	0.034	0.000
C-H-Dehnung	−0.006	5.861	−0.131	0.043	0.073	0.000
C-Si-Dehnung	−0.088	−0.131	6.447	0.431	0.218	0.000
C-Si-H-Winkel	0.102	0.043	0.431	0.197	0.095	0.000
Si-C-H-Winkel	0.034	0.073	0.218	0.095	0.330	0.000
H-Si-C-H-Torsion	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.035

invertierten Kraftkonstanten wird für die *trans*-abgewinkelte H-C-Si-H-Geometrie eine relativ hohe C-Si-Bindungsstärke von 6.447 aJ Å⁻² vorausgesagt. Dies scheint zunächst auf eine echte C-Si-Dreifachbindung hinzudeuten.

Aus Tabelle 2 ist der Grund für die Diskrepanz zwischen den nichtinvertierten und den invertierten Kraftkonstanten ersichtlich. Die starke Kopplung zwischen der Dehnung der C-Si-Bindung und der H-Si-C-Winkelbeugung (0.431 aJ Å⁻¹ rad⁻¹, siehe Tabelle 2) führt zu einer Überzeichnung des entsprechenden Diagonalelementes für die C-Si-Bindung. Da die invertierte Matrix nicht von der Definition der restlichen Koordinaten abhängt und in den Kraftfeldern von H₃C–SiH₃ und H₂C=SiH₂ die Kopplungsterme deutlich kleiner sind, fällt der Unterschied zwischen nichtinvertierten und invertierten Kraftkonstanten im *trans*-abgewinkelten HC≡SiH am stärksten aus.

Die Ergebnisse dieser Arbeit kann man also wie folgt zusammenfassen: 1) Anders als nichtinvertierte Kraftkonstanten können Compliance-Kraftkonstanten Bindungsstärken eindeutig beschreiben. 2) Die Pyramidalisierung (Si=Si-Bindung) oder *trans*-Abwinkelung (C≡Si-Bindung) in Mehrfachbindungen zwischen Elementen der vierten Hauptgruppe hat einen ausgeprägten Einfluss auf die Bindungsstärke. 3) Gegenüber der Stärke einer typischen C-Si-Doppelbindung ist die C-Si-Bindungsstärke in einer *trans*-abgewinkelten H-C-Si-H-Anordnung so gut wie nicht erhöht. Ähnlich wie bei den Ga-Ga-Mehrfachbindungen ist also auch hier die Bezeichnung „Dreifachbindung“ zumindest irreführend.

Eingegangen am 18. Mai 2001 [Z17136]

- [1] a) A. R. Katritzky, M. Karelson, S. Sild, T. M. Krygowski, K. Jug, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5228; b) J. I. Musher, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 4081; c) R. West, J. M. Gaidis, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1218; d) J. I. Musher, *J. Chem. Phys.* **1967**, 46, 1219; e) eine Reihe von Übersichtsartikeln über Aromatizität findet man in: *Chem. Rev.* **2001**, 101(5), 1115.
- [2] a) J. F. Ogilvie, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 280; b) L. Pauling, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 519; c) C. Edmiston, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 600; d) J. Jarvie, W. Willson, J. Doolittle, C. Edmiston, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 3020; e) R. J. Gillespie, *Chem. Can.* **1976**, 28(11), 23.
- [3] a) K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, 21, 2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2320; b) R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1998**, 76(11), 31; c) J. Su, X. W. Li, R. C. Crittendon, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5471; d) F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1795; e) I. Bytheway, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12133; f) G. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 773; g) Y. Xie, H. F. Schaefer III, G. H. Robinson, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 317, 174; h) J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6046; i) G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2000**, 2175.
- [4] Y. Xie, R. S. Grev, J. Gu, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3773.
- [5] T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 407.
- [6] Die „Atoms-in-Molecules“-Theorie von Bader bietet durch eine Analyse von $\rho(r)$, der Gesamtelektronendichte, eine eindeutige Antwort auf solche Fragen an: R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.* **1985**, 18, 9.
- [7] a) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833; b) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735; c) W. von Niessen, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4290.
- [8] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1474.
- [9] C. Edmiston, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S97.
- [10] Einige Beispiele findet man in: F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, New York, **1999**, S. 233.
- [11] a) S. Califano, *Vibrational States*, 1st ed., Wiley, New York, **1976**, S. 80; b) K. Machida, *Principles of Molecular Mechanics*, Wiley, New York, **1999**.
- [12] J. Cioslowski, S. T. Mixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4142.
- [13] Beispiele: a) P. Politzer, S. Ranganathan, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 527; b) A. S. Goldman, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12159; c) C. Bach, H. Willner, C. Wang, S. J. Rettig, F. Trotter, F. Aubke, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1974; d) A. J. Lupinetti, G. Frenking, S. H. Strauss, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2113; e) S. Masuda, H. Torii, M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 15328; f) D. Christen, O. D. Gupta, J. Kadel, R. L. Kirchmeier, H. G. Mack, H. Oberhammer, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9131; g) J. J. Lopez-Garriga, S. Hanton, G. T. Babcock, J. F. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7251; h) R. Fournier, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 1801; i) V. Jonas, W. Thiel, *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 1381; j) V. Jonas, W. Thiel, *Organometallics* **1998**, 17, 353; k) P. D. Harvey, F. Shafiq, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3424; l) M. Kaupp, B. Metz, H. Stoll, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4780; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4607; m) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, G. A. Bowmaker, H. G. Mack, H. Oberhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 15; n) A. Schnepf, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1241.
- [14] J. Grunenberg, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 6360.
- [15] a) M. S. Gordon, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2945; b) M. R. Hoffmann, Y. Yoshioka, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1084; c) J. N. Murrell, H. W. Kroto, M. F. Guest, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 619; d) A. C. Hopkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 107; e) J.-C. Barthelat, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3785.
- [16] a) H. Hopf, U. Hamann, G. Zimmermann, M. Remmler, D. Vorwerk, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1994**, 29, 57; b) M. Jakoubkova, R. Fajgar, J. Tlaskal, J. Pola, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 29; c) M. Urbanova, E. A. Volnina, L. E. Gusel'nikov, Z. Bastl, J. Pola, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 73.
- [17] M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabezzana, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 331.
- [18] Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics* **1997**, 16, 310.

- [19] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [20] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [21] G. Fogarasi, X. Zhou, P. W. Taylor, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8191.
- [22] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [23] R. West, J. D. Cavalieri, J. J. Buffry, C. Fry, K. W. Zilm, J. C. Duchamp, M. Kira, T. Iwamoto, T. Müller, Y. Apeloig, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4972.