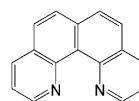
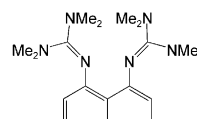


1



2



3

in den monoprotonierten Verbindungen. Bei einem alternativen Ansatz spielt die Tatsache eine Rolle, dass die konjugierten Säuren mancher organischer Basen, z.B. von Guanidin, erheblich stärker resonanzstabilisiert sind als die freien Basen. Auch dies führt zu Verbindungen mit deutlich erhöhter Basizität.^[7a,b] Die systematische Ausarbeitung dieses Konzepts ermöglichte die Synthese extrem basischer Verbindungen wie der Vinamidine^[7c] oder der Polyphosphazene.^[8] Die beiden vorgestellten Konzepte können jedoch auch kombiniert werden, wie jüngst anhand von hoch basischem 1,8-Bis(tetramethylguanidino)naphthalin (**3**) demonstriert wurde.^[9]

Bisher basieren alle bekannten Protonenschwämme auf der Beteiligung von zwei freien Elektronenpaaren. Im Folgenden soll die Möglichkeit erkundet werden, durch Wechselwirkung von drei oder vier freien Stickstoff-Elektronenpaaren zu noch basischeren Systemen und möglicherweise zu einer C_3 -symmetrischen Wasserstoffbrückenbindung zu kommen. Moleküle mit dreizähliger Symmetrie können erhalten werden, indem man drei identische Liganden mit einem Stickstoff- oder mit einem Boratom verknüpft.

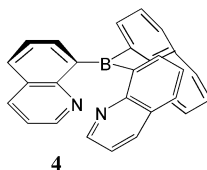
Die hier vorgestellten Basen bauen überwiegend auf dem Gerüst von *syn*-Tris(8-chinolyl)boran (**4**) auf. Einführung einer C_3 -symmetrischen $(CH_2)_3N$ -Brücke entweder in den 7- (\rightarrow 5) oder in den 2-Positionen von **4** (\rightarrow 6) reduziert die konformative Flexibilität des Tris(8-chinolyl)borangerüsts und zwingt die Stickstoff-Elektronenpaare in räumliche Nähe. Die Verwendung eines Stickstoff- und eines Boratoms

Hoch basische Protonenschwämme

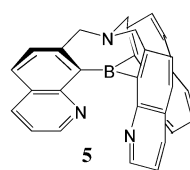
Dichtefunktionalrechnungen an einer neuen Klasse C_3 -symmetrischer organischer Basen: hoch basische Protonenschwämme und Liganden für sehr kleine Metallkationen

Götz Bucher*

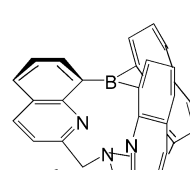
Das Design und die Synthese starker organischer Basen sind seit langer Zeit ein aktives Forschungsgebiet.^[1–4] Eine extrem hohe Basizität kann auf mehrere Arten erreicht werden. Ein Ansatz basiert auf der Tatsache, dass die Überlappung freier Elektronenpaare zu deren Destabilisierung und somit zu erhöhter Basizität führt. Dieses Konzept wurde vielfach bei Stickstoffbasen genutzt und ergab Protonenschwämme wie 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (**1**) nebst Derivaten^[5] oder Chino[7,8-*h*]chinolin (**2**).^[6] Die Basizität dieser Verbindungen gründet nicht nur auf der Überlappung der freien Elektronenpaare der Basen, sondern auch auf dem Vorhandensein einer starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung



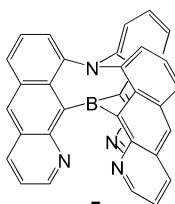
4



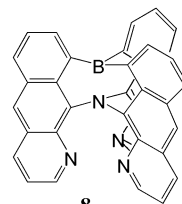
5



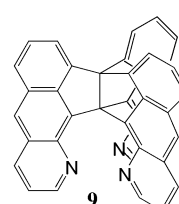
6



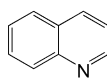
7



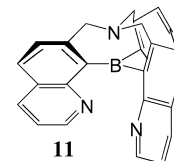
8



9



10



11

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Bucher
Lehrstuhl für Organische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-3214-353
E-mail: goetz.bucher@rub.de



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

als dreizählige Molekülachse bietet den Vorteil, dass die Bildung einer intramolekularen N-B-Donor-Acceptor-Bindung stabilisierend wirkt.^[10] Um den Einfluss eines starren Gerüsts zu untersuchen, wurden außerdem die Benzochinoline **7–9** berechnet. Die Wahl von B und N in verschiedener Reihenfolge (**7** und **8**) oder von zwei C-Atomen (**9**) als Zentralatomen ermöglicht es hierbei, die Größe des zwischen den Stickstoffatomen befindlichen Hohlraums zu variieren. Schließlich wurde als weitere Vergleichsverbindung das verbrückte Bis(chinolyl)phenylboran **11** berechnet, in dem bei sonst ähnlicher Struktur des basischen Zentrums nur zwei freie Stickstoff-Elektronenpaare wechselwirken, um so den Einfluss des dritten freien Elektronenpaares zu identifizieren.

Die Geometrien und Schwingungsspektren von **4–9** sowie von Chinolin (**10**) und Chino[7,8-*h*]chinolin (**2**) als Vergleichsverbindungen, jeweils in verschiedenen Protonierungsstufen, wurden mit einem Standard-Dichtefunktionalverfahren berechnet und die Gasphasen-Protonenaffinitäten durch Einzelpunktrechnungen mit größerem Basissatz ermittelt (siehe *Methoden*). Die Protonenaffinitäten in Acetonitril (PA(CH₃CN)) wurden nach dem ipcm-Modell berechnet.^[11] Hieraus ergaben sich über Gleichung (1)^[12] die pK_a-Werte der

konjugierten Säuren in Acetonitril. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Als relevante Geometrieparameter wurden die zur Charakterisierung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen wichtigen N-H- und N-N-Abstände sowie die Winkel $\alpha_{\text{N-H-N'}}$ der Wasserstoffbrückenbindungen gewählt. Zusätzlich sind, sofern anwendbar, die B-N-Abstände (C-C-Bindungslänge im Fall von **9**) und der Diederwinkel an der zentralen B-N-Einheit (δ_{CNBC}) tabelliert. Letzterer ist ein Maß dafür, inwieweit das Molekül eine Propellergestalt annimmt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die in **5–9** erzwungene räumliche Nähe dreier Stickstoffatome zu einer Basizität führt, die weit größer ist als jene von Chino[7,8-*h*]chinolin (**2**), obwohl der für die destabilisierende Wechselwirkung mit maßgebliche Abstand der Stickstoffatome in **2** mit 274 pm kleiner ist als in **5–9** (zwischen 289 pm in **6** und 343 pm in **5**). Obwohl schon der pK_a-Wert der konjugierten Säure von **2** (pK_a(MeCN) = 19.2) den der konjugierten Säure der Referenzverbindung Chinolin (**10**, 12.2) um 7 Einheiten übertrifft, weisen die hier vorgestellten Protonenschwämme mit C₃-Symmetrie teilweise pK_a-Werte auf, die noch einmal 6.8 (**5**: 26.0) bis 11 Einheiten (**6**: 30.2) höher sind. Insbesondere für **6** wird eine Basizität berechnet, die an jene der stärksten bekannten neutralen Stickstoffbasen heranreicht.^[7,12] Nimmt man *syn*-Tris(8-chinolyl)boran (**4**, pK_a(MeCN) = 14.5) als

$$\text{p}K_{\text{a}}(\text{theor.}) = 0.72888 \text{ PA}(\text{CH}_3\text{CN}) - 189.5 \quad (1)$$

Tabelle 1: Berechnete Geometrieparameter, Protonenaffinitäten PA und pK_a-Werte der Basen **2** sowie **4–11** und ihrer konjugierten Säuren.^[a]

| Verbindung | δ_{CNBC} | $R_{\text{B-N}}$ | $R_{\text{N-H}}$ | $R_{\text{N'-H}}$ | $R_{\text{N'-N}}$ | $\alpha_{\text{N-H-N'}}$ | PA(Gas) ^[b] | PA(MeCN) ^[c] | pK _a (theor.) ^[d] |
|----------------------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| 10 | – | – | – | – | – | – | 228.0 | 276.7 | 12.2 |
| 10/H⁺ | – | – | 102 | – | – | – | – | – | – |
| 2 | – | – | – | – | 274 | – | 253.7 | 286.3 | 19.2 |
| 2/H⁺ | – | – | 105 | 173 | 263 | 140.4 | – | [e] | [e] |
| 4 | – | – | – | – | – | – | 251.8 | 279.9 | 14.5 |
| 4/H⁺ | – | – | 105 | 179 | 282 | 163.8 | 175.3 | 273.0 | 9.5 |
| 4/2H⁺ | – | – | 104 | 197 | 297 | 161.8 | 112.8 | 269.1 | 6.6 |
| | | | 104 | 195 | 298 | 176.3 | | | |
| 4/3H⁺ | – | – | 102 | 394 | 488 | 155.6 | – | – | – |
| 5 | 28.1 | 172 | – | – | 343 | – | 265.6 | 295.6 | 26.0 |
| 5/H⁺ | 21.6 | 170 | 105 | 189 | 288 | 154.8 | 185.8 | 273.7 | 10.0 |
| 5/2H⁺ | 19.6 | 169 | 104 | 191 | 294 | 164.0 | 102.4 | 263.3 | 2.4 |
| | | | 104 | 193 | 294 | 174.0 | | | |
| 5/3H⁺ | 31.9 | 165 | 102 | 309 | 408 | 162.5 | – | – | – |
| 5/Be²⁺ | 17.3 | 166 | 167 ^[f] | – | 289 | 120.0 ^[g] | – | – | – |
| 5/Mg²⁺ | 25.7 | 164 | 204 ^[h] | – | 353 | 119.9 ^[i] | – | – | – |
| 6 | 34.0 | 457 | – | – | 289 | – | 268.1 | 301.4 | 30.2 |
| 6/H⁺ | 18.6 | 456 | 105 | 199 | 284 | 136.2 | 176.7 | 270.5 | 7.7 |
| | 20.2 | | | 206 | 285 | 119.8 | | | |
| 6/2H⁺ | 1.2 | 460 | 103 | 186 | 288 | 169.0 | 79.9 | 239.2 | –15.2 |
| 6/3H⁺ ^[k] | 27.0 | 449 | 101 | 212 | 312 | 170.0 | – | – | – |
| 7 | 15.2 | 183 | – | – | 337 | – | 264.5 | 292.5 | 23.7 |
| 7/H⁺ | 4.4 | 179 | 105 | 194 | 288 | 148.2 | [e] | [e] | [e] |
| 8 | 22.1 | 180 | – | – | 303 | – | 255.4 | 290.3 | 22.1 |
| 8/H⁺ | 17.1 | 188 | 106 | 171 | 272 | 159.6 | [e] | [e] | [e] |
| 9 | 19.3 | 162 ^[j] | – | – | 313 | – | 262.3 | 290.2 | 22.0 |
| 9/H⁺ | 11.0 | 164 ^[j] | 105 | 176 | 275 | 156.7 | [e] | [e] | [e] |
| 11 | 25 ^[l] | 173 | – | – | 335 | – | 257.4 | 290.3 | 22.1 |
| 11/H⁺ | 20 ^[l] | 170 | 105 | 181 | 284 | 165.4 | – | – | – |

[a] Alle Abstände [pm] und Winkel [°] berechnet mit B3LYP/6-31G(d). [b] Berechnet mit B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-31G(d), in kcal mol^{–1}.

[c] Berechnet mit ipcm, B3LYP/6-31G(d), in kcal mol^{–1}. [d] pK_a-Wert der konjugierten Säure. [e] Nicht berechnet. [f] $R_{\text{N-Be}}$. [g] $\alpha_{\text{N-Be-N'}}$. [h] $R_{\text{N-Mg}}$. [i] $\alpha_{\text{N-Mg-N'}}$.

[j] Länge der zentralen C-C-Bindung des Triquinacengerüsts. [k] Protonierung der Chinolin-Stickstoffatome. [l] Über alle drei δ_{CNBC} -Werte gemittelt.

Vergleichsverbindung, so zeigt sich, dass die zusätzliche Verbrückung in **5** oder **6** einen Zugewinn an Basizität von 11.5 bzw. 15.7 Einheiten bewirkt. Dies gilt jedoch nur für die freien Basen. Bei den monoprotonierten Verbindungen sind die Unterschiede wesentlich weniger ausgeprägt, und bei den diprotonierten ist das flexiblere System **4** deutlich basischer als **5** oder gar **6** ($6/2H^+$: $pK_a = -15.2$).

Die Basen **4–9** haben eine Propellergestalt und sind somit C_3 - und nicht D_{3d} -symmetrisch. Die Abweichung von der D_{3d} -Symmetrie ist im Fall von **5** und **6** über den Diederwinkel δ_{CNBC} definiert, der durch $C(H_2)-N-B-C8^{[13]}$ aufgespannt wird. Analog ist δ_{CNBC} im Fall von **7** durch die Atome C9, N, B und C10 definiert. Die δ -Werte liegen zwischen 15.2° (**7**) und 34.0° (**6**), wobei sie in den Benzochinolinsystemen **7–9** kleiner ausfallen als in den verbrückten Methylchinolinen **5** und **6**. Letzteres sollte auf die geringere Flexibilität der Benzochinoline zurückzuführen sein, bei denen eine C_3 -symmetrische Geometrie nur unter Aufgabe der Planarität der Benzochinolineinheiten möglich ist. Die δ -Werte der mono- und diprotonierten Basen sind nach den Rechnungen zum Teil deutlich kleiner. Insbesondere $6/2H^+$ liegt mit $\delta = 1.2^\circ$ fast C_3 -symmetrisch vor. Die intramolekularen N-H-N-Brücken der monoprotonierten Verbindungen **5–9** sind generell unsymmetrisch, wobei die N-H-Bindungen gegenüber der Referenzverbindung $10/H^+$ nur geringfügig verlängert sind. Die N-N-Abstände der monoprotonierten Verbindungen sind mit 275 ($9/H^+$) bis 288 pm ($5/H^+$) größer als bei der Vergleichsverbindung $2/H^+$ (263 pm). Auch ihre N-H-N-Bindungswinkel weichen mit 136.2° ($6/H^+$) bis 159.6° ($8/H^+$) teilweise recht deutlich vom Idealwert 180° ab.

Aufschlussreich ist der Vergleich mit der Modellverbindung **11**, der die Wechselwirkung von zwei freien Stickstoff-Elektronenpaaren eine hohe Basizität verleiht ($pK_a(\text{MeCN}) = 22.1$). Dieser Wert liegt vier Einheiten unter dem pK_a -Wert der Tris(chinolin)-Base **5**. Ein Vergleich der N-H-N-Winkel der intramolekularen H-Brücke in $5/H^+$ ($\alpha = 154.8^\circ$) und $11/H^+$ ($\alpha = 165.4^\circ$) zeigt, dass das dritte freie Stickstoff-Elektronenpaar in $5/H^+$ zu einer stärkeren Abweichung vom Idealwinkel 180° führt. Auch ist der N-H-Abstand von $5/H^+$ größer als der von $11/H^+$ bei gleichem N-H-Abstand. Folglich zeigt die Tatsache, dass für **5** eine höhere Basizität berechnet wird als für **11**, dass die Wechselwirkung dreier freier Elektronenpaare stark destabilisierend wirkt, was bei den freien Basen stärker zum Tragen kommt als bei den monoprotonierten Formen.

Im Protonenschwamm **6** befinden sich vier freie Stickstoff-Elektronenpaare in unmittelbarer Nähe zueinander. Hier sollte auch das tertiäre Amin-Stickstoffatom basischen Charakter haben, da eine intramolekulare Donor-Acceptor-Bindung mit dem Boratom nicht möglich ist. Dementsprechend sollte eine zusätzliche Protonierung an ihm stattfinden können, und zwar sowohl in *exo*- als auch in *endo*-Position. Der $pK_a(\text{MeCN})$ -Wert für *exo*-Protonierung wird zu 6.8 berechnet (erste $PA(\text{MeCN}) = 269.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Diese extrem niedrige Basizität resultiert aus der Tatsache, dass das Stickstoffatom der Tris(chinolylmethyl)amin-Einheit in **6** nahezu planar umgeben vorliegt (berechneter Diederwinkel C-N-C-C = 174°), sodass das freie Elektronenpaar fast reinen p-Charakter hat.^[14] Zudem weicht auch im *exo*-protonierten

Produkt $6/H^+(\text{exo})$ der berechnete C-N-C-C-Winkel der Tris(chinolylmethyl)amin-Einheit mit 140° weit vom Idealwert 120° ab. Eine Monoprotonierung von **6** am tertiären Stickstoffatom in *endo*-Position ist nach den Rechnungen nicht möglich. Die Geometrieoptimierung lieferte stattdessen die Geometrie von $6/H^+$ (Monoprotonierung im Trischinolin-System).

Das Proton wird von den Verbindungen **5–9** in einer unsymmetrischen N-H...N-Brücke gebunden. Eine C_3 -symmetrische Koordination der drei Chinolin-Stickstoffatome sollte jedoch bei der Komplexierung von Metallkationen im Hohlraum von **5–9** möglich sein. Wegen der geringen Größe des Hohlraums ($R_{N-N} = 343 \text{ pm}$ im Fall von **5**) kommen bei den untersuchten Molekülen allerdings nur die kleinsten Metallkationen für eine Komplexierung in Betracht. Ausgewählte Geometrieparameter zu $5/Be^{2+}$ und $5/Mg^{2+}$ finden sich in Tabelle 1. Sie zeigen, dass die Komplexierung eines Berylliumkations zu ähnlichen Veränderung der Wirtstruktur führen sollte wie die Protonierung, wohingegen aus der Komplexierung des größeren Mg^{2+} -Ions größere N-N-Abstände und eine stärkere Verdrillung des Moleküls resultieren sollten. Ein perfekt abgeschirmtes Berylliumion ist allerdings nur in der Gasphase oder in aprotischen Lösungsmitteln zu erwarten. Semiempirische Rechnungen (PM3)^[15] am System ($5 + Be^{2+} + 6H_2O$) zeigen, dass die Anwesenheit von Wasser zu zusätzlichen O-H-N-Brücken und damit verbunden zu einer stärkeren Verdrillung des Moleküls und zu größeren N-N-Abständen führt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Wechselwirkung von drei freien Stickstoff-Elektronenpaaren eine drastische Erhöhung der Basizität von Chinolinderivaten zur Folge haben sollte. Die Tris(chinolyl)borane **5** und **6** dürften darüber hinaus interessante dreidimensionale Chelatliganden für sehr kleine Metallkationen wie Be^{2+} oder Mg^{2+} sein. Ihre Synthese ist in Vorbereitung.

Methoden

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian98^[16] durchgeführt. Alle stationären Punkte wurden durch Berechnung der Schwingungsspektren eindeutig als Minima charakterisiert. Die berechneten Energien schließen eine Nullpunktsschwingungskorrektur ein. Für die Geometrieoptimierungen und Berechnungen der IR-Moden wurde durchgängig das B3LYP-Hybridfunktional^[17] mit einer 6-31G(d)-Basis verwendet. Zusätzlich wurde für alle untersuchten Moleküle eine Einzelpunktrechnung mit größerem Basissatz (B3LYP/6-311 + G(d,p)/B3LYP/6-31G(d)) durchgeführt. Die Protonenaffinitäten in Acetonitril wurden mithilfe des ipcm-Modells berechnet (Methode: B3LYP/6-31G(d)).^[11]

Eingegangen am 14. April 2003 [Z51648]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Organische Basen · Protonenschwämme

- [1] F. Hibbert, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 115–120.
- [2] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895–1040; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865–879.
- [3] R. W. Alder, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1215–1223.
- [4] R. W. Alder, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 683–713.

- [5] a) W. G. Brown, N. J. Netang, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 358–361; b) R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Commun.* **1968**, 723–724; c) R. W. Alder, N. C. Goode, N. Miller, F. Hibbert, K. P. Hunte, H. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 89–90; d) R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2840–2847; e) R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 477–483; f) F. Hibbert, K. P. Hunte, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1983**, 1895–1899.
- [6] M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 460–461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 460–461.
- [7] a) Z. B. Maksic, B. Kovacevic, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3303–3309; b) B. Kovacevic, T. Glasovac, Z. B. Maksic, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, 15, 765–774; c) R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1210–1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1165–1166.
- [8] a) R. Schwesinger, H. Schlemper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1212–1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1167–1169; b) R. Schwesinger, H. Schlemper, C. Hasenfratz, J. Willaredt, T. Dambacher, T. Breuer, C. Ottaway, M. Fletschinger, J. Boele, H. Fritz, D. Putzas, H. W. Rotter, F. G. Bordwell, A. V. Satish, G.-J. Ji, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. Walz, *Liebigs Ann.* **1996**, 1055–1081.
- [9] a) V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1682–1693; b) B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1694–1702.
- [10] Dies gilt nicht für **6**, da dort der N-B-Abstand zu groß für eine Donor-Acceptor-Bindung ist.
- [11] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16098–16104 (ipcm = isodensity surface polarized continuum).
- [12] a) B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1523–1526; b) Gleichung (1) wurde analog Lit. [12a] erhalten, indem die berechneten (ipcm, B3LYP/6-31G(d)) Protonenaffinitäten (in Acetonitril) einer Reihe von 13 Basen mit den experimentell bestimmten pK_a -Werten der konjugierten Säuren (in Acetonitril) korreliert wurden. Wegen des im Vergleich zu Lit. [12a] kleineren Basissatzes der ipcm-Rechnungen fällt die Korrelation mit $r^2 = 0.960$ nicht so gut aus wie bei Lit. [12a]. Die berechneten pK_a -Werte weichen von den experimentell bestimmten um maximal 1.5 Einheiten ab. In den Hintergrundinformationen finden sich eine Darstellung der Basen, die zur Ableitung von Gleichung (1) herangezogen wurden, und eine Auftragung von PA(MeCN) gegen $pK_a(\text{MeCN})$.
- [13] C8 gehört zur selben Methylenchinolinuntereinheit wie C(H₂).
- [14] Durch die Planarisierung am tertiären Stickstoffatom erreicht das System eine Maximierung des Abstands der freien Elektronenpaare der Chinolineinheiten.
- [15] a) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209–220; b) J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 221–264.
- [16] Gaussian98 (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, 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**.
- [17] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.