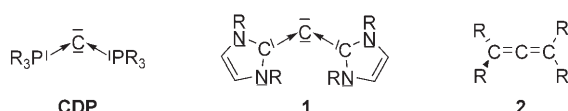


C(NHC)₂: zweibindige Kohlenstoff(0)-Verbindungen mit N-heterocyclischen Carbenliganden – theoretische Belege für eine Molekülklasse mit vielversprechenden Eigenschaften**

Ralf Tonner und Gernot Frenking*

Das Interesse an der Chemie der Carbodiphosphorane C(PR₃)₂ (Schema 1) wurde kürzlich durch experimentelle und theoretische Studien wiederbelebt, die ein neues Licht auf



Schema 1. Carbodiphosphorane (CDP), Carbodicarbene C(NHC)₂, **1**; NHC = N-heterocyclischer Carbenligand) und Allene (**2**; Tetraaminoallene (TAA) für R = NR₂).

diese vernachlässigte Verbindungsklasse werfen. Auf experimentellem Gebiet konnten die neutralen Donor-Akzeptor-Systeme (Ph₃P)₂C→CO₂ und (Ph₃P)₂C→CS₂ sowie ihre Addukte mit [Mo(CO)₄] isoliert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.^[1] Ein überraschender Befund war die Isolierung des Triaktions [(Ph₃P)₂CH]₂Ag]³⁺, das zwei protonierte Carbodiphosphoran(CDP)-Einheiten [(Ph₃P)₂CH]⁺ als Donoren aufweist, die durch das Ag⁺-Kation überbrückt werden.^[2] Die Reihe der Carbodiphosphorane wurde durch die erste Synthese eines bei Raumtemperatur stabilen Fünfring-CDPs durch Baceiredo und Mitarbeiter erheblich erweitert.^[3] Auf theoretischem Gebiet zeigte eine Bindungsanalyse der C(PR₃)₂-Verbindungen, dass die C-PR₃-Bindung durch Donierung der freien Elektronenpaare der Phosphoratome in die leeren Valenzorbitale des Kohlenstoffatoms gebildet wird, dessen vier Valenzelektronen zwei freie Elektronenpaare mit σ- und π-Symmetrie bilden.^[2] Ihre spezielle elektronische Struktur erklärt die sehr starke Lewis-Basizität der CDPs.

Wir suchten nach weiteren Verbindungen mit zweibindigem Kohlenstoff(0), die mit der allgemeinen Formel C(L)₂ mit zwei L→C-Donor-Akzeptor-Bindungen beschrieben werden können. Für L boten sich die N-heterocyclischen Carbene (NHC) an, die wegen ihrer Ligandeneigenschaften

in Übergangsmetallkomplexen oft mit Phosphinen verglichen werden.^[4] Wir berichten hier über die erste theoretische Untersuchung von Carbodicarbenen^[5] mit der allgemeinen Formel C(NHC)₂ (**1**), in denen NHC-Liganden an das Kohlenstoffatom gebunden sind. Aus den Rechnungen^[6] geht hervor, dass die experimentell bislang unbekannten^[7] C(NHC)₂-Verbindungen präparativ zugänglich sein sollten und interessante chemische Eigenschaften versprechen.

Abbildung 1 zeigt die berechneten Strukturen der Stammverbindung **1-H** mit Wasserstoffatomen am Stickstoffatom. Die vollständigen Geometrieparameter sind in Tabelle S1 der Hintergrundinformationen aufgeführt. Die Gleichgewichtsstruktur **1-H(a)** zeigt einen relativ spitzen C-C-C-Winkel von 125.8° und recht kleine C-C-Abstände von 1.359 Å am zentralen Kohlenstoffatom. Die Ebenen der NHC-Liganden sind mit einem Torsionswinkel N1-C2-C2'-N1' von 81.6° gegeneinander verdreht. Das Konformer **1-H(b)**, in dem die NHC-Einheiten orthogonal zueinander stehen (<(N1-C2-C2'-N1')=90°), liegt energetisch nur 2.3 kcal mol⁻¹ über **1-H(a)**. Das planare Konformer **1-H(c)** ist ebenfalls nur 3.3 kcal mol⁻¹ instabiler als **1-H(a)**. Die zentralen C-C-Bindungen in **1-H(b)** sind kürzer als in **1-H(a)**, während sie in **1-H(c)** länger sind; die jeweiligen Unterschiede sind jedoch nicht sehr groß. Der zentrale C-C-C-Winkel im orthogonalen Konformer **1-H(b)** ist stumpfer (142.7°) als in der Gleichgewichtsform. Das weitere Öffnen des C-C-C-Winkels zur linearen Form **1-H(d)** erfordert nur 3.7 kcal mol⁻¹. **1-H(d)** entspricht einem tetraaminosubstituierten Allen, das weiter unten diskutiert wird. Es zeigt sich, dass die C-C-Abstände in der Allenstruktur **1-H(d)** (1.324 Å) etwas kleiner sind als in **1-H(a)**. Diese Daten implizieren, dass das Verdrehen der NHC-Ringe und die Aufweitung des zentralen C-C-C-Winkels von **1-H(a)** nur wenig Energie erfordern. Die planare Struktur mit linearer C-C-C-Anordnung **1-H(e)** ist 11.7 kcal mol⁻¹ weniger stabil als **1-H(a)**. Ab-initio-Rechnungen auf MP2- und CCSD(T)-Niveau ergeben sehr ähnliche Werte für die relativen Energien von **1-H(b)**–**1-H(e)**. Sie sind in Tabelle S2 der Hintergrundinformationen aufgeführt. **1-H(c)** ist ein Übergangszustand (*i*=1), während **1-H(b)** und **1-H(e)** Sattelpunkte zweiter Ordnung darstellen (*i*=2). Das Konformer **1-H(d)** zeigt zwei Sätze von entarteten imaginären Moden (*i*=4). Die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate^[8] ergibt, dass alle Konformere **1-H(b)**–**1-H(e)** zum Energieminimum **1-H(a)** relaxieren.

Ebenfalls in Abbildung 1 sind in Klammern die wichtigsten Bindungslängen und -winkel des im Hinblick auf eine mögliche Synthese interessanteren, N-Methyl-substituierten Carbodicarbens **1-Me** mit den Konformationen **1-Me(a)**–**1-**

[*] R. Tonner, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-5566
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

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

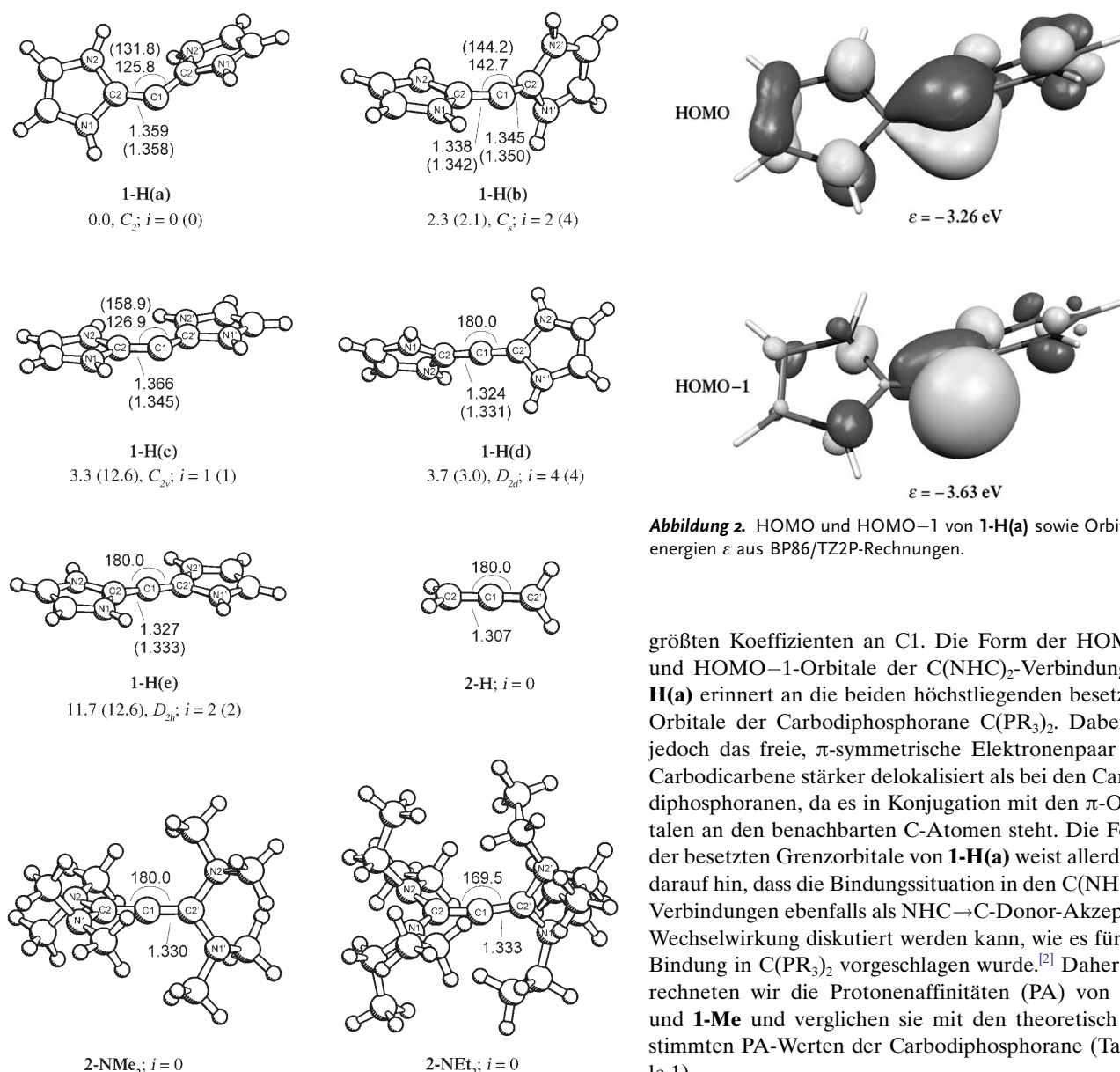


Abbildung 2. HOMO und HOMO-1 von **1-H(a)** sowie Orbitalenergien ϵ aus BP86/TZ2P-Rechnungen.

größten Koeffizienten an C1. Die Form der HOMO- und HOMO-1-Orbitale der $C(NHC)_2$ -Verbindung **1-H(a)** erinnert an die beiden höchstliegenden besetzten Orbitale der Carbodiphosphorane $C(PR_3)_2$. Dabei ist jedoch das freie, π -symmetrische Elektronenpaar der Carbodicarbene stärker delokalisiert als bei den Carbodiphosphoranen, da es in Konjugation mit den π -Orbitalen an den benachbarten C-Atomen steht. Die Form der besetzten Grenzorbitale von **1-H(a)** weist allerdings darauf hin, dass die Bindungssituation in den $C(NHC)_2$ -Verbindungen ebenfalls als $NHC \rightarrow C$ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkung diskutiert werden kann, wie es für die Bindung in $C(PR_3)_2$ vorgeschlagen wurde.^[2] Daher berechneten wir die Protonenaffinitäten (PA) von **1-H** und **1-Me** und verglichen sie mit den theoretisch bestimmten PA-Werten der Carbodiphosphorane (Tabelle 1).

Die berechneten Werte der ersten PA von **1-H** ($292.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) und **1-Me** ($294.3 \text{ kcal mol}^{-1}$), die aus der Protonierung des σ -symmetrischen HOMO-1 resultieren, sind ungewöhnlich hoch. Die Verbindungen werden somit als stark basisch vorhergesagt, basischer sogar als $C(PR_3)_2$ ($R = H, Me, Ph$). Selbst die zweite PA der $C(NHC)_2$ -Verbindungen wird als recht hoch berechnet. Es ist bemerkenswert, dass sich die Werte der zweiten PA von **1-H** ($155.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) und **1-Me** ($168.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) erheblich stärker unterscheiden als die Werte der ersten PA. Dies lässt darauf schließen, dass die NHC-Liganden das π -symmetrische HOMO, das im zweiten Protonierungsschritt angegriffen wird, stärker beeinflussen als das σ -symmetrische HOMO-1. Ein zweiter Effekt ist die bessere Stabilisierung zweier positiver Ladungen durch Moleküle mit größeren Liganden. Eine vergleichbare Situation zeigt sich bei den CDP-Verbindungen, $C(PR_3)_2$, wo die zweite PA ebenfalls größere Änderungen bei Variation des Substituenten R zeigt als die erste PA. Sowohl die erste als auch die

Abbildung 1. Berechnete energieminierte Konformationen und zugehörige relative Energien (BP86/TZ2P) der $C(NHC)_2$ -Verbindung **1-H** und der Gleichgewichtsstruktur des Allens **2-H** sowie der TAAs **2-NMe₂** und **2-NEt₂**. Bindungslängen sind in Å angegeben, Winkel in Grad. Die Zahl der imaginären Moden ist mit i bezeichnet. Die berechneten Werte für **1-Me** sind in Klammern gegeben.

Me(e) gezeigt. Die Methylgruppen führen erwartungsgemäß zu stumpferen C-C-C-Winkeln. Dies gilt insbesondere für die planare Form **1-Me(c)**, die energetisch $12.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher liegt als **1-Me(a)**. Die relativen Energien und Bindungsparameter der Konformationen **1-Me(b)**, **1-Me(d)** und **1-Me(e)** ähneln den entsprechenden Werten der Stammverbindung (Abbildung 1).

Abbildung 2 zeigt die beiden energetisch höchstliegenden besetzten Molekülorbitale HOMO und HOMO-1 von **1-H(a)**. Das HOMO-1 weist eindeutig einen Charakter als freies Elektronenpaar am C1-Atom mit σ -Symmetrie auf.^[9] Das HOMO weist π -Symmetrie^[9] auf und zeigt ebenfalls den

Tabelle 1: Erste und zweite Protonenaffinitäten in kcal mol⁻¹ aus MP2/TZVPP//BP86/SVP-Rechnungen. (Werte für BP86/TZVPP//BP86/SVP-Rechnungen sind in Klammern angegeben.)

Molekül	1. PA	2. PA
1-H(a)	292.3 (289.7)	155.3 (148.7)
1-Me(a)	294.3 (289.7)	168.4 (163.4)
2-H	182.4 (182.3) ^[a]	-5.2 (-2.8)
2-NMe₂	282.5 (284.0)	151.6 (152.0)
2-NEt₂	268.2 (272.6)	175.8 (175.0)
C(PH₃)₂	255.7 (252.8)	114.4 (113.4)
C(PMe₃)	278.4 (279.0)	156.2 (159.1)
C(PPh₃)₂	280.0 (280.3)	185.6 (188.2)
C(CO)₂	182.5 (176.6) ^[b]	28.7 (18.2)

[a] Exp.: 185.3 kcal mol⁻¹.^[21] [b] Exp.: 189.0 kcal mol⁻¹.^[22]

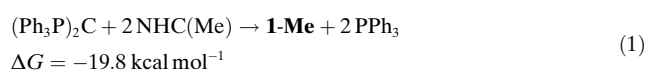
zweite PA der C(NHC)₂-Verbindungen sind deutlich größer als die berechneten Werte für C(CO)₂ – eine weitere Verbindung, die mit der Formel C(L)₂^[10] beschrieben werden kann (Tabelle 1). Der positive Wert für die zweite PA von C(CO)₂ ist bemerkenswert, da er es ermöglichen könnte, das entstehende ungewöhnliche siebenatomige Dikation [C(CO)₂H₂]²⁺ experimentell zu erzeugen.

Das Grundgerüst der Carbodicarbene **1**, N₂C–C–CN₂, entspricht der zentralen Einheit der Tetraaminoallene (TAA) (R₂N)₂C=C=C(NR₂)₂. Diese Verbindungen sind experimentell bekannt, und ihre Reaktivität und Eigenschaften wurden bereits vor etlichen Jahren untersucht.^[11] Abbildung 1 zeigt die energieminierten Strukturen des Stammsystems H₂C=C=CH₂ (**2-H**) und der substituierten Homologen (R₂N)₂C=C=C(NR₂)₂ mit R = Methyl (**2-NMe₂**) und R = Ethyl (**2-NEt₂**). Anders als die C(NHC)₂-Verbindungen **1** weist die Zentraleinheit von **2-H** und **2-NMe₂** eine lineare Anordnung auf, während das ethylsubstituierte Homologe **2-NEt₂** einen C–C–C-Winkel von 169.5° hat. Wir führten Energieminimierungen von **2-H**, **2-NMe₂** und **2-NEt₂** durch, in denen der C–C–C-Bindungswinkel auf 125.8° eingefroren war, was dem optimalen Bindungswinkel für **1-H(a)** entspricht. Die Rechnungen zeigen, dass die gewinkelte Struktur von **2-H** energetisch 25.4 kcal mol⁻¹ ungünstiger ist als das Energieminimum. Die entsprechenden Differenzen für **2-NMe₂** (8.7 kcal mol⁻¹) und **2-NEt₂** (8.8 kcal mol⁻¹) sind erheblich kleiner. Der kleinere Energieunterschied für die gewinkelten Strukturen von **2-NMe₂** und **2-NEt₂** weist darauf hin, dass die Aminosubstituenten die Bindungen der zentralen C=C=C-Allenheit zu einer den Carbodicarbenen **1** vergleichbaren Bindungssituation hin beeinflussen.

Diese Schlussfolgerung wird durch die experimentell beobachtete Reaktivität der TAAs gestützt. **2-NMe₂** reagiert z. B. mit den schwachen Lewis-Basen CO₂ und CS₂ zu Komplexen [(NMe₂)₂C]₂C→CX₂ (X = O, S), in denen das zentrale Kohlenstoffatom von **2-NMe₂** eine Donor-Akzeptor-Bindung eingeht.^[11a] Die Addukte zeigen das gleiche Bindungsmuster wie die CDP-Komplexe (Ph₃P)₂C→CX₂ (X = O, S).^[1] TAAs sind auch in der Lage, zwei Protonen am zentralen Kohlenstoffatom zu binden, was zum kristallographisch vermessenen Dikation [(NHR)₂C]₂CH₂²⁺ (R = *tert*-Butyl) führt.^[11d] Hier findet sich erneut eine Parallele zu den CDP-Verbindungen, für die das Dikation [(Ph₃P)₂CH₂]²⁺ isoliert und röntgenkristallographisch charakterisiert wurde.^[12]

Die Tetraaminoallene wurden als sehr starke Nucleophile und sehr starke Basen bezeichnet, was mit einer Analogie zu den Tetraaminoethenen und Diaminoacetylenen erklärt wurde.^[11c] Dieser Vergleich ist jedoch irreführend, da die Nucleophilie und Basizität der TAAs auf der besonderen elektronischen Struktur in der gewinkelten Anordnung beruhen, die in den protonierten Molekülen und Donor-Akzeptor-Komplexen deutlich wird.^[11] Die latente Kohlenstoff(0)-Chemie der TAAs, die sich in den genannten Reaktionen manifestiert, wurde offensichtlich nicht erkannt. Eine neuere Übersicht über die Chemie der Allene erwähnt die Arbeiten von Gompper et al. und konstatiert „this chemistry has not been developed further during the last three decades“.^[13]

Tabelle 1 zeigt die berechneten Werte der ersten und zweiten PA von **2-H**, **2-NMe₂** und **2-NEt₂**. Die erste PA von **2-H** ist erheblich geringer als die der CDP- und C(NHC)₂-Verbindungen, während die zweite PA sogar einen negativen Wert hat. Die Rechnungen lassen darauf schließen, dass die TAAs **2-NMe₂** und **2-NEt₂** erheblich höhere Werte der ersten PA aufweisen als **2-H**. Die Werte der ersten und zweiten PA für **2-NMe₂** und **2-NEt₂** sind mit den Werten für die CDP- und C(NHC)₂-Verbindungen vergleichbar. Da die linearen oder quasilinearen TAAs eine zu den CDPs ähnliche Reaktivität zeigen, kann gefolgert werden, dass die Carbodicarbene **1** noch stärkere Nucleophile als die TAAs sein sollten. Da C(NHC)₂-Verbindungen durch Variation der NHC-Liganden elektronisch leicht modifiziert werden können, eröffnet sich hier eine interessante Perspektive für präparative Arbeiten – insbesondere sollten Carbodicarbene aussichtsreiche Liganden für Übergangsmetallkomplexe darstellen. Da Komplexe mit NHC-Liganden nützliche Katalysatoren für eine ganze Reihe wichtiger chemischer Reaktionen sind, könnte die Untersuchung von C(NHC)₂-Komplexen interessante Befunde liefern – unter der Voraussetzung, dass eine realisierbare Syntheseroute gefunden wird. Den Rechnungen nach sollte es keine thermodynamische Barriere für die Synthese geben. Unsere theoretischen Untersuchungen zeigen, dass die Reaktion (1) mit ΔG = -19.8 kcal mol⁻¹ exergonisch ist.



Die Ergebnisse dieser theoretischen Arbeit sind eine Herausforderung für experimentell arbeitende Chemiker.

Eingegangen am 13. April 2007
Online veröffentlicht am 8. Oktober 2007

Stichwörter: Carbodiphosphorane · Dichtefunktionalrechnungen · Donor-Akzeptor-Systeme · Nucleophile · Zweibindiger Kohlenstoff

- [1] W. Petz, C. Kutschera, M. Heitbaum, G. Frenking, R. Tonner, B. Neumüller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1263.
- [2] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038.
- [3] S. Marrot, T. Kato, H. Gornitzka, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598.

- [4] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; b) R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.*, im Druck.
- [5] Eine präzisere Bezeichnung für **1** ist Carbodiimidazol-2-yliden. Wir bevorzugen den Namen Carbodicarben als übergeordneten Begriff. Man beachte, dass die Verbindungen **1** keine Carbene sind! Ein Carben ist eine Verbindung mit einem zweibindigen Kohlenstoff(II)-Atom, während **1** und Carbodiphosphorane zweibindige Kohlenstoff(0)-Atome enthalten.
- [6] Energieminimierung ohne Symmetrievorgaben wurden mithilfe von Gaussian03^[14] zusammen mit TurboMole5^[15]-Energien und Gradienten auf BP86^[16]/def-SVP^[17b]-Niveau durchgeführt. Für die Phenylringe der PPh₃-Gruppen wurde mit Ausnahme des α -C-Atoms ein reduzierter Basissatz verwendet (Benzol-BS). Stationäre Punkte wurden durch analytische Berechnung der Hesse-Matrix auf diesem Niveau als Minima charakterisiert. Thermodynamische Korrekturen wurden ebenfalls aus diesen Rechnungen übernommen. Der Standardzustand für alle thermodynamischen Daten verwendet $T=298.15$ K und $p=1$ atm. Verbesserte Energien wurden durch Einzelpunktrechnungen mit der MP2-Methode^[18] in der alle Nichtvalenz-Elektronen der Frozen-Core-Näherung unterzogen wurden, und BP86 erhalten, wobei der Basissatz def2-TZVPP^[17a] zur Anwendung kam. In beiden Methoden wurde die Resolution-of-Identity(RI-)Näherung verwendet.^[19] Einige Moleküle wurden mit dem Programmpaket ADF^[20] unter Verwendung des Niveaus BP86/TZ2P nachoptimiert, das in früheren Publikationen genauer beschrieben wurde.^[1] Einige Konformationen wurden mit erzwungener Symmetrie der angegebenen Punktgruppe optimiert.
- [7] Die einzige uns bekannte experimentelle Arbeit, die sich mit der Synthese von **1** beschäftigt, ist eine massenspektrometrische Identifizierung eines phenylanelierten Homologen, das als Allen beschrieben wurde: W. Grahn, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 107; W. Grahn, Habilitationsschrift, Philipps-Universität Marburg, **1979**. Das einfach C-protonierte Kation eines Octamethyl-Derivats von **1** wurde isoliert und röntgenographisch bestimmt durch: N. Kuhn, H. Bohnen, T. Kratz, G. Henkel, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 1149.
- [8] K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- [9] Streng genommen gibt es in dem Molekül keine echten σ - und π -Orbitale, da die Molekülstruktur keine Spiegelebene aufweist. Die Orbitale lassen sich jedoch einfach als σ - und π -symmetrisch bezüglich der lokalen C-C-C-Ebene identifizieren.
- [10] R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.*, eingereicht.
- [11] a) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 566; b) E. Oeser, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 627; c) R. Gompper, J. Schelble, C. S. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3897; d) M. J. Taylor, P. W. J. Surman, G. R. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2517.
- [12] J. D. Walker, R. Poli, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1293.
- [13] R. Zimmer, H.-U. Reissig, *Modern Allene Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: N. Krause, A. S. K. Hashmi), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 469.
- [14] Gaussian 03, Rev. D.01, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [15] R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [16] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [17] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297; b) A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [18] a) C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1975**, *9S*, 229.
- [19] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [20] a) F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Reviews In Computational Chemistry*, Vol. 15, Wiley-VCH, New York, **2000**, S. 1; b) G. Te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931; c) M. Lein, G. Frenking in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years* (Hrsg.: C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria), Elsevier, Amsterdam, **2005**, S. 367.
- [21] E. P. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 3, 413.
- [22] J. Tortajada, G. Provot, J. P. Morizur, J. F. Gal, P. C. Maria, R. Flammang, Y. Govaert, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *141*, 241.