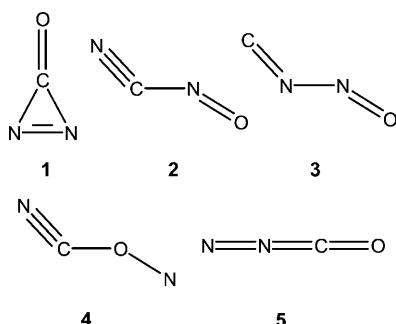


Das schwer fassbare Diazirinon, N₂CO**

Xiaoqing Zeng, Helmut Beckers,* Helge Willner* und John F. Stanton

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 70. Geburtstag gewidmet

Diazirinon, N₂CO (**1**, Schema 1), und seine isoelektronischen Analoga Tetrastickstoff (N₄)^[1] und Dikohlenstoffdioxid (C₂O₂)^[2] sind von grundsätzlichem Interesse, da sie als Dimere der sehr stabilen zweiatomigen Moleküle CO und N₂



Schema 1. Isomere der Zusammensetzung N₂CO.

angesehen werden können. Entsprechend bilden sie eine sehr spezielle Klasse von Molekülen. Bedingt durch den metastabilen Charakter dieser Moleküle stellt ihre Synthese und Charakterisierung eine Herausforderung dar. Dafür bietet sich aber eine Gelegenheit, Moleküle an der Grenze ihrer Stabilität zu untersuchen.

Der exotherme Zerfall von N₂CO (**1**) in N₂ und CO (400 kJ mol⁻¹) zeigt nach „Coupled-cluster“-Ab-initio-Rechnungen eine signifikante Barriere von 108 kJ mol⁻¹.^[3,4] Das Dreiring-Isomer **1** wurde als stabilste Isomer auf der Singulett-Potentialfläche berechnet; es ist thermodynamisch stabiler als NCNO (**2**), CNNO (**3**) und NCON (**4**), die alle in Ar-Matrizes bei 15 K beobachtet wurden.^[5]

Die Bildung von Triplett-NNCO (**5**) in Mischungen von N₂⁺ + CO oder N₂ + CO⁺ wurde in einer Studie mit Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie angenommen.^[6] Über die Synthese von **1** durch Reaktionen von p-Nitrophenoxychlordiazirin mit Halogenidsalzen wurde kürzlich in der Literatur berichtet.^[7–10] In einer nachfolgenden Arbeit^[11] wurde allerdings festgestellt, dass die IR-Bande in der früheren Studie^[7] nicht dem cyclischen N₂CO, sondern nur CO in kondensierter Phase zugeordnet werden kann. Somit blieb Diazirinon bis jetzt eine noch nicht entdeckte Spezies.^[12]

Unsere früheren Arbeiten an reinem Carbyldiazid, OC(N₃)₂,^[13] regten uns zur Untersuchung seiner Photolyse in Edelgasmatrizes an. Die UV-Photolyse ($\lambda = 255$ nm) von matrixisoliertem OC(N₃)₂ führte zum Carbylnitren N₃C(O)N. In einer nachfolgenden Photolyse mit sichtbarem Licht ($\lambda \geq 455$ nm) ging das Nitren eine Curtius-Umlagerung zu dem N₆-analogen N₃-NCO ein.^[14] Dieses N₃-NCO zerfiel bei der Bestrahlung mit UV/Vis-Licht ($\lambda \geq 335$ nm) weiter in CO und N₂. In diesen Studien konnte aber keines der N₂CO-Isomere beobachtet werden; wahrscheinlich wurden diese unter den Bedingungen der Experimente photolytisch abgebaut.

Hier berichten wir über den thermischen Abbau von gasförmigem OC(N₃)₂ durch Vakuum-Blitzpyrolyse sowohl in reiner Form wie auch verdünnt mit Edelgasen. In der Niederdruck-Pyrolyse von reinem Diazid bei 400 °C wurden die Pyrolyseprodukte durch zwei U-Kühlfallen bei 173 und 77 K (flüssiger Stickstoff) im Vakuum geleitet. Nicht umgesetztes Diazid verblieb in der ersten Falle, während in der 77-K-Falle eine kleine Menge eines gelben Feststoffs kondensierte. Sein Gasphasen-IR-Spektrum ließ zwei Banden mit ausgeprägter Kontur im Bereich zwischen 1800 und 2100 cm⁻¹ erkennen (Abbildung 1). Ihre Lagen (Q-Zentren) bei 2044 und

[*] Dr. X. Zeng, Dr. H. Beckers, Prof. Dr. H. Willner
Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C
Mathematik und Naturwissenschaften – Fachgruppe Chemie
Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal (Deutschland)
Fax: (+49) 202-439-3053
E-Mail: beckers@uni-wuppertal.de
willner@uni-wuppertal.de

Prof. Dr. J. F. Stanton
University of Texas, 1 University Station A5300
Austin, 78712-0165, Texas (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt. X.Z. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium, und J.F.S. dankt dem U.S. Department of Energy und der Robert A. Welch Foundation (Grant F1283) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006745> zu finden.

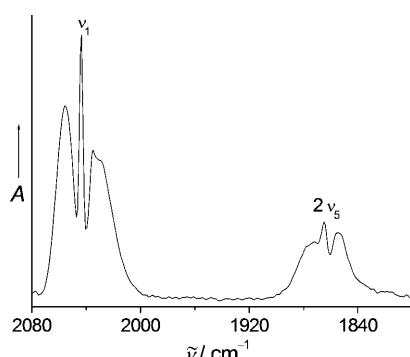


Abbildung 1. Gasphasen-IR-Spektrum von Diazirinon (N₂CO) im Bereich der v₁- und 2v₅-Bande (Auflösung 2 cm⁻¹, 298 K).

Tabelle 1: Berechnete und beobachtete IR-Frequenzen (cm^{-1}) von Diazirinon (1).

Berechnet ^[a] ν_i	Experimentell ^[b]		Isotopenverschiebungen ^[a,b]						Zuordnung
	ν_i Ne-Matrix	ν_i Ar-Matrix	$\Delta\nu_i(^{14}\text{N}^{15}\text{N})$ exp.	$\Delta\nu_i(^{15}\text{N}^{15}\text{N})$ ber.	$\Delta\nu_i(^{13}\text{C})$ exp.	$\Delta\nu_i(^{13}\text{C})$ ber.			
2939 (7.0)	2936.5 (1)	2925.0 (1)	12.0	12.1	23.9	23.7	54.6	53.7	$a_1: \nu_1 + \nu_3$
2046 (316.7)	2042.3 (100) ^[c]	2033.6 (100)	5.1	4.5	9.4	8.7	52.6	54.9	$\nu_1, \text{C=O-Streck.}$
1860 (120.7)	1863.0 (32) ^[c]	1857.4 (34)	10.3	11.1	23.4	23.0	34.5	39.7	$2\nu_5$
1325 (0.2)	–	–	–	20.2	–	41.0	–	0.3	$\nu_2, \text{N=N-Streck.}$
903 (5.2)	904.6 (3)	902.1 (3)	8.0	8.0	15.6	15.1	2.9	3.0	$\nu_3, \text{NCN-s-Streck.}$
565 (28.7)	564.5 (6)	564.4 (10)	0.8	0.8	1.5	1.5	17.2	16.9	$b_1: \nu_4, \text{Def. aus der Ebene}$
961 (11.3)	961.9 (4)	959.6 (6)	7.5	7.6	15.2	15.3	17.6	17.8	$b_2: \nu_5, \text{NCN-as-Streck.}$
529 (11.9)	–	528.7 (3)	4.5	4.5	9.0	8.6	5.9	5.7	$\nu_6, \text{OCN-Def.}$

[a] Mit CCSD(T)/ANO2 berechnete anharmonische IR-Frequenzen (Intensitäten in Klammern) und Isotopenverschiebungen relativ zu $^{14}\text{N}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.

[b] Bandenpositionen der intensivsten Matrixlage (relative integrierte Intensitäten in Klammern). [c] Gasphase: 2044 und 1865 cm^{-1} für ν_1 und $2\nu_5$.

1865 cm^{-1} wie auch ihre relativen Intensitäten stimmen mit den vorausgesagten Daten der beiden stärksten Banden von cyclischem **1** (Tabelle 1) sehr gut überein. Außerdem zeigen sie die erwartete A-Typ-Bandenkontur mit einem P-R-Abstand von 25 cm^{-1} (berechnet 24.7 cm^{-1}).^[15,16] In der IR-Gaszelle bei Raumtemperatur nahmen die Bandenintensitäten nach einer Kinetik erster Ordnung langsam ab, wobei die Halbwertszeit 1.4 Stunden betrug (Abbildungen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen). Das einzige IR-spektroskopisch beobachtete Zerfallsprodukt war CO.

Nachdem die thermischen Zerfallsprodukte von $\text{OC}(\text{N}_3)_2$ hoch verdünnt in Ar (geschätztes Verhältnis von 1:1000) bei 16 K isoliert in einer Ar-Matrix ausgefroren wurden, ließ sich die Bildung von CO (2140.0 cm^{-1}) neben Spuren von $\text{N}_3\text{-NCO}$ (2219.7 und 2099.5 cm^{-1}) anhand der charakteristischen IR-Banden eindeutig feststellen.^[14] Selbst bei Pyrolysetemperaturen von 500 °C blieb etwas Diazid unzerstört, und es wurden einige neue Banden beobachtet (Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen). Durch Vergleich mit dem IR-Spektrum von cyclischem **1**, das durch Berechnung anharmonischer Frequenzen auf dem CCSD(T)/ANO2-Niveau vorausgesagt wurde, ließen sich fast alle Banden der neuen Spezies zuordnen (Tabelle 1).

Um die Zuordnung der neuen Banden zusätzlich abzusichern, wurden die in Ar-Matrix isolierten Pyrolyseprodukte zusätzlich mit UV/Vis-Licht ($\lambda \geq 335 \text{ nm}$) bestrahlt. Die beiden Banden bei 2033.6 und 1857.4 cm^{-1} zusammen mit den neuen, viel schwächeren Absorptionen (zum Teil auch dem $\text{N}_3\text{-NCO}$ zuzuschreiben) verschwanden nach 20-minütiger Photolyse (Abbildung 2, unten) unter Bildung von CO als einzigem nachweisbaren Photolyseprodukt.

Die stärkste Bande bei 2033.6 cm^{-1} (Ar-Matrix) ist eindeutig der C=O-Streckschwingung von **1** zuzuordnen. Eine ungewöhnlich hohe C=O-Schwingungsfrequenz und die hohe Intensität der zweitstärksten Bande bei 1857.4 cm^{-1} , die dem Oberton $2\nu_5$ zuzuordnen ist, werden gut vorausgesagt (Tabelle 1). Diese beiden Besonderheiten zeugen von einer starken Fermi-Resonanz^[17] zwischen den beiden Schwingungszuständen.^[11] Festes Neon bildet schwächer wechselwirkende Matrices. In Ne-Matrix erscheinen die beiden Banden bei 2042.3 und 1863.0 cm^{-1} und somit nahe bei den Gasphasenwerten von 2044 und 1865 cm^{-1} .

Nach Zuordnung der beiden stärksten Banden des cyclischen Isomers **1** suchten wir nach den beiden schwachen

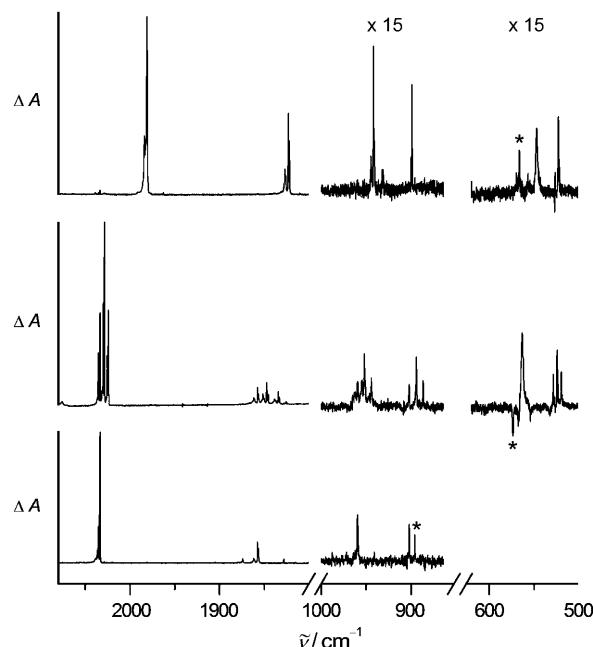
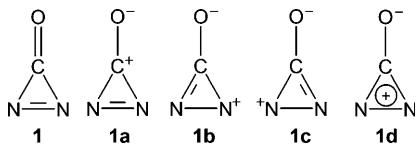


Abbildung 2. IR-Differenzspektren, aufgenommen vor und nach der UV/Vis-Bestrahlung ($\lambda \geq 335 \text{ nm}$) der Pyrolyseprodukte (500 °C) von $\text{OC}(\text{N}_3)_2$, isoliert in Ar-Matrix (unten), ^{15}N -markiert (Mitte) und ^{13}C -markiert (oben). Die mit einem Sternchen versehenen Absorptionen sind durch Änderungen der Matrixlage von $\text{OC}(\text{N}_3)_2$ infolge der Photolyse bedingt.

Banden (ν_3 und ν_5) im Bereich um 900 cm^{-1} (Tabelle 1) sowie unter Verwendung eines mit flüssigem Helium gekühlten Bolometers nach zwei weiteren schwachen Banden (ν_4 und ν_6). Alle diese Banden von **1** wurden beobachtet, und ihre Zuordnung wurde außerdem über ^{15}N - und ^{13}C -Isotopenmarkierung abgesichert (Tabelle 1). Die Experimente ausgehend von doppelt ^{15}N -substituiertem $\text{OC}(\text{N}_3)_2$ waren besonders aufschlussreich. Sie lieferten die drei Isotopomere N_2CO , $^{15}\text{NNCO}$ und $^{15}\text{N}_2\text{CO}$ im Verhältnis 1:2:1. Das beobachtete Intensitätsmuster für alle Banden von ^{15}N -markiertem **1** mit Ausnahme der Bande für ν_4 , deren Isotopenmuster nicht ausreichend aufgelöst wurde (Abbildung 2, mittlere Reihe), belegt unzweifelhaft das Vorliegen von zwei symmetriekäquivalenten N-Atomen im Molekül.

Die auf dem B3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau mit DFT berechneten Strukturen und Energien von fünf verschiedenen CON₂-Isomeren (Schema 1 und Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen) stimmen mit den Ergebnissen aus früheren theoretischen Studien überein.^[3,4] Die relative Stabilität von **1** wurde zum Teil seinem aromatischen Charakter, erkennbar in den Resonanzstrukturen **1a–d** (Schema 2), zugeschrieben. Auf dem B3LYP/6-311 + G*-Niveau wurde eine aromatische Stabilisierungsenergie von 25.1 kJ mol⁻¹ ermittelt, die deutlich unter dem Wert für Cyclopropenon liegt (102.6 kJ mol⁻¹).^[4]



Schema 2. Lewis-Resonanzstrukturen von Diazirinon (**1**).

Zusammengefasst lieferte die Vakuum-Blitzthermolyse von OC(N₃)₂ einen experimentellen Zugang zu dem metastabilen und hochenergetischen Molekül Diazirinon. Alle IR-Grundschwingungen der neuen Verbindung, mit Ausnahme der sehr schwachen N=N-Streckschwingung, konnten in Tieftemperatur-Matrizes beobachtet werden, und ihre Zuordnung wurde durch ¹⁵N- und ¹³C-Isotopenmarkierungsexperimente bestätigt. In Übereinstimmung mit der vorhergesagten hohen thermischen Zerfallsbarriere von 108 kJ mol⁻¹^[4] erwies sich das cyclische **1** kinetisch als relativ stabil. Es zersetzte sich in einer IR-Zelle (in der Gasphase) bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 1.4 Stunden. Dieser langsame Zerfall in die sehr stabilen Moleküle Distickstoff und Kohlenmonoxid macht **1** zu einem vielversprechenden Kandidaten für weitere Untersuchungen, die neue interessante Ergebnisse erwarten lassen.

Experimentelles

Vorsicht! Carbynyldiazid, OC(N₃)₂, wurde als eine extrem explosive und stoßempfindliche Substanz im flüssigen und festen Zustand beschrieben.^[13] Sicherheitsvorkehrungen wie Gesichtsschild, Lederhandschuhe und Sicherheitslederkleidung werden empfohlen.

Carbynyldiazid, OC(N₃)₂, wurde analog zur Literaturvorschrift^[13] aus FC(O)Cl und NaN₃ (> 99 %, Merck) hergestellt und durch wiederholte fraktionierende Kondensation in einer Vakuum-Glasapparatur gereinigt. Zur Herstellung von ¹⁵N-markiertem OC(N₃)₂ wurde 1-¹⁵N-Natriumazid (98 Atom-% ¹⁵N, Euriso-Top GmbH) verwendet. Zur Herstellung von ¹³C-markiertem OC(N₃)₂ kam F¹³C(O)Cl zum Einsatz, das nach einem Literaturprotokoll^[18] aus ClF und ¹³CO (> 99 Atom-% ¹³C, Deutero GmbH) erhalten wurde. Die Reinheit aller verwendeten Substanzen wurde über ihre Gasphasen-FT-IR-Spektren geprüft.

In einer Vakuum-Glasapparatur wurde OC(N₃)₂ (ca. 100 mg) in einem Glaskolben vorgelegt und mit einem Kältebad auf -15 °C gekühlt. Das Diazid sublimierte im dynamischen Vakuum durch ein auf 400 °C beheiztes Glasrohr (6 mm Außendurchmesser, 3 mm Innendurchmesser; Heizzone 30 mm lang), und die Pyrolyseprodukte wurden durch zwei auf -100 und -196 °C gekühlte U-Fallen geleitet. Ein Pirani-Vakuummeter zeigte die Bildung von nicht zurückgehaltenen, flüchtigen Produkten (CO und N₂) an. Diazirinon konden-

sierte bei -196 °C, während nicht umgesetztes Diazid bei -100 °C ausgefroren wurde. Zur vollständigen Umsetzung musste die Pyrolyse mehrmals wiederholt werden (Ausbeute ca. 0.5 mg).

Gasphasen-IR-Spektren (KBr-Strahlteiler, 2 cm⁻¹ Auflösung) wurden in einer Glaszelle (20 cm optischer Weg) aufgenommen, die mit zwei Siliciumfenster ausgerüstet, mit der Vakuumlinie verbunden und im Probenraum eines Bruker-Vector22-Spektrometers platziert war.

Infrarotspektren von matrixisoliertem Diazirinon wurden mit Hilfe einer Transferoptik im Reflexionsmodus eines FT-IR-Spektrometers (IFS 66v/S Bruker) aufgenommen. Im Bereich 5000–530 cm⁻¹ wurden ein KBr-Strahlteiler und ein MCT-Detektor eingesetzt, und im Bereich 700–1800 cm⁻¹ (CsI-Fenster) ein Ge-beschichteter 6-μ-Mylar-Strahlteiler sowie ein mit flüssigem He gekühltes Si-Bolometer. Für jedes Spektrum wurden 200 Scans mit einer Auflösung von 0.25 cm⁻¹ addiert. Gasförmige Probenmischungen wurden erhalten durch Überleiten von Edelgasen (Argon, Neon) über festes OC(N₃)₂ (ca. 10 mg), das in eine auf -65 °C gekühlte U-Glasfalle vorgelegt wurde. Bei einem Ar- oder Ne-Fluss von 2 mmol h⁻¹ wurde die resultierende Gasmischung (OC(N₃)₂/Edelgas ≈ 1:1000 geschätzt) vor der Abscheidung auf den Matrixträger durch einen Quarzofen mit einer Austrittsöffnung von 1 mm Durchmesser geleitet, der über eine Länge von ca. 10 mm mit einem Platindraht (0.25 mm Durchmesser) auf ca. 500 °C beheizt wurde. Ein typisches Spektrum ist in Abbildung S3 dargestellt. Spektren von isotopenmarkierten Spezies sind in Abbildung S4 mit einer gespreizten Skala gezeigt. Details der Matrixapparatur wurden an anderer Stelle beschrieben.^[19] Bei Photolyseexperimenten fanden eine Hochdruck-Quecksilberlampe (TQ 150, Heraeus) sowie wassergekühlte Linsen und ein Kantenfilter ($\lambda \geq 335$ nm, Schott) Verwendung.

Strukturen, harmonische Schwingungsfrequenzen sowie entsprechende anharmonische Korrekturen wurden für Diazirinon über die Coupled-Cluster-Theorie im Rahmen der Einfach- und Doppelanregungs-Näherung, ergänzt durch eine störungstheoretische Korrektur für Dreifachanregungen [CCSD(T)^[20]], berechnet, wie im quantenchemischen Programm paket CFOUR^[21] implementiert. Als Basis wurde die ANO2-Basis verwendet, die auf den von Taylor und Almlöf definierten natürlichen Atomorbitalen (ANO)^[22] aufbaut und für jedes Atom aus einer 5s4p3d2f1g-Kontraktion besteht. Die kubischen und quartischen Kraftkonstanten wurden, wie von Stanton et al. in Lit. [23] beschrieben, über eine numerische Differentiation der an verschiedenen ausgelenkten Punkten ermittelten analytischen zweiten Ableitungen berechnet. Die Ergebnisse von zusätzlichen, an allen CON₂-Isomeren durchgeföhrten Dichtefunktionaltheorie-(DFT)-Rechnungen sowie die entsprechenden Literaturzitate finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 27. Oktober 2010
Online veröffentlicht am 11. Januar 2011

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Azide · Blitzpyrolyse · IR-Spektroskopie · Kleinringssysteme

- [1] F. Cacace, G. de Petris, A. Troiani, *Science* **2002**, *295*, 480–481, zit. Lit.
- [2] D. Schröder, C. Heinemann, H. Schwarz, J. N. Harvey, S. Dua, S. J. Blanksby, J. H. Bowie, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2550–2557, zit. Lit.
- [3] A. A. Korkin, A. Balkova, R. J. Bartlett, R. J. Boyd, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5702–5714.
- [4] A. A. Korkin, P. von R. Schleyer, R. J. Boyd, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 312–320.
- [5] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, M. Naumann, M. D. Marco, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1785–1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1707–1709.

- [6] G. de Petris, F. Cacace, R. Cipollini, A. Cartoni, M. Rosi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 466–469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 462–465.
- [7] R. A. Moss, G. Chu, R. R. Sauers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2408–2409.
- [8] R. A. Moss, L. Wang, K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2128–2130.
- [9] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 267–272.
- [10] G. Chu, R. A. Moss, R. R. Sauers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14206–14207.
- [11] C. J. Shaffer, B. J. Esselman, R. J. McMahon, J. F. Stanton, R. C. Woods, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1815–1821.
- [12] R. A. Moss, R. R. Sauers, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3266–3268.
- [13] X. Q. Zeng, M. Gerken, H. Beckers, H. Willner, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9694–9699.
- [14] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem.* **2010**, DOI: 10.1002/ange.201005177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, DOI: 10.1002/anie.201005177.
- [15] Berechnete Grundzustands-Rotationskonstanten A_0 , B_0 und C_0 (in MHz: 41360, 8400, 6970) auf dem CCSD(T)/ANO2-Ab-initio-Niveau unter Verwendung von Schwingungs-Störungstheorie zweiter Ordnung (VPT2) wurden Lit. [11] entnommen.
- [16] W. A. Seth-Paul, *J. Mol. Struct.* **1969**, *3*, 403–417.
- [17] E. Fermi, *Z. Phys.* **1931**, *71*, 250–259.
- [18] J. Jacobs, B. Jülicher, G. Schatte, H. Willner, H.-G. Mack, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2167–2176.
- [19] H. G. Schnöckel, H. Willner in *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications* (Hrsg.: B. Schrader), VCH, Weinheim, **1994**.
- [20] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- [21] J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay, unter Beteiligung von A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, D. A. Matthews, T. Metzroth, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, K. Ruud, F. Schiffmann, S. Stopkowicz, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts und den integrierten Programmen MOLECULE (J. Almlöf, P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen) sowie ECP-Programme von A. V. Mitin, C. van Wüllen. www.cfour.de.
- [22] J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 4070–4077.
- [23] J. F. Stanton, C. L. Lopreore, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7190–7196.