

Zur Reaktion von YAlO_3^+ mit Methan bei Raumtemperatur: Dotierung macht Y_2O_3^+ reaktiver und Al_2O_3^+ selektiver**

Jia-Bi Ma, Zhe-Chen Wang, Maria Schlangen,* Sheng-Gui He* und Helmut Schwarz*

Professor Bernhard Kräutler zum 65. Geburtstag gewidmet

Als Hauptbestandteil von Erdgas stellt Methan eine bedeutende Energie- und Rohstoffquelle für die chemische Industrie dar.^[1] Die selektive Funktionalisierung von CH_4 unter umweltfreundlichen und ökonomisch vertretbaren Bedingungen ist daher eine der großen Herausforderungen in der modernen Chemie. In der heterogenen Katalyse helfen Metalloxide, die inerte C-H-Bindung effektiv zu aktivieren.^[2] So katalysiert $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beispielsweise den H/D-Austausch von D_2/CH_4 und von CH_4/CD_4 -Gasgemischen,^[3] und durch einen kooperativen Effekt von H_2O und einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche kann die Reaktivität gegenüber der C-H-Bindung von Methan sogar noch gesteigert werden.^[4] Auch Yttrium und seine Oxide finden Anwendung in der katalytischen Oxidation von Methan.^[2a,5]

Wichtige Einblicke in die elementaren Reaktionsschritte des Aktivierungsprozesses liefern Gasphasenstudien von verschiedenen Metalloxidclustern mit Methan.^[6] Dabei wird der Wasserstoffatomtransfer (HAT; hydrogen-atom transfer) zur Bildung von CH_3^+ aus CH_4 als entscheidender Schritt für die oxidative Dimerisierung von Methan angesehen.^[7] Die Gegenwart eines sauerstoffzentrierten Radikals (O_1^+ ; mit einer Spindichte von etwa $1\ \mu_B$) in Oxidclustern wurde als notwendiges Kriterium für die Bildung von CH_3^+ identifiziert; nicht nur homonukleare Metalloxide wie MgO^+ ,^[8] FeO^+ ,^[9] MoO^+ ,^[10] $\text{ReO}_3(\text{OH})^+$,^[11] OsO^+ ,^[12] $\text{V}_4\text{O}_{10}^+$,^[13] $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x^+$ ($x=3-5$),^[14] Al_2O_7^+ ,^[15] und weitere,^[16] sondern auch die metallfreien Oxide SO_2^+ ,^[17] und $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$,^[18] sowie die heteronuklearen Oxocluster-Kationen AlVO_4^+ ,^[19] $\text{V}_x\text{P}_{4-x}\text{O}_{10}^+$ ($x=2,3$),^[20] $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SiO}_2)_x^+$ ($x=1-4$),^[21] und $\text{V}_{4-x}\text{Y}_x\text{O}_{10-x}^+$ ($x=1,2$) ermöglichen einen HAT.^[22,23]

Im Einklang damit zeigte eine jüngst erschienene theoretische und experimentelle Studie, dass Y_2O_3^+ nicht in der Lage ist, Methan unter milden Bedingungen zu aktivieren,^[16,24] da laut DFT-Rechnungen kein sauerstoffzentriertes Radikal vorliegt, sondern der Spin in Y_2O_3^+ über die beiden verbrückenden Sauerstoffatome verteilt ist ($0.57\ \mu_B$ auf jeden O_b -Atom).^[24] Aluminium und Yttrium sind zwar vergleichbare, trivale Metalle im Periodensystem, ihre Oxide unterscheiden sich jedoch signifikant in ihrer Reaktivität. So reagiert Al_2O_3^+ , anders als Y_2O_3^+ , mit Methan bei Raumtemperatur unter der Bildung von CH_3^+ bzw. von CH_2O im Verhältnis von 35:65 [Reaktionen (1) und (2)]; die Reaktionseffizienz beträgt ca. 7%.^[25] Die unterschiedliche Reaktivität von Y_2O_3^+ und Al_2O_3^+ hängt mit der Existenz einer O_t -Einheit im Aluminiumcluster zusammen.^[15]



In Anbetracht dieser drastischen Unterschiede erscheint es angebracht, die Reaktivität des gemischten YAlO_3^+ -Clusters gegenüber Methan und den Einfluss des Dotierungseffektes zu untersuchen, um so eine Brücke zwischen der reaktiven Al_2O_3^+ -Spezies und dem inerten Y_2O_3^+ -Cluster zu schlagen.^[6b]

In Abbildung 1 ist das Fourier-Transformations-Ionen-cyclotronresonanz(FT-ICR)-Spektrum der Reaktion von thermalisierten, masseselektierten YAlO_3^+ -Ionen bei Raumtemperatur mit Methan wiedergegeben. YAlO_3^+ reagiert unter effizienter Wasserstoffabstraktion [Gl. (4)] zu YAlO_3H^+ und dem entsprechenden CH_3^+ -Radikal.



Die Geschwindigkeitskonstante $k(\text{YAlO}_3^+ + \text{CH}_4) = 1.05 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} \text{Molek}\text{\"{u}}l^{-1}$ entspricht einer Reaktionseffizienz von 11%.^[26] Die Reaktion mit CH_2D_2 liefert einen intramolekularen kinetischen Isotopeneffekt von $\text{KIE} = 2.3 \pm 0.2$. Offensichtlich ist YAlO_3^+ , anders als das inerte Y_2O_3^+ , zur Wasserstoffabstraktion in der Lage; darüber hinaus ist dieses Oxid mindestens so reaktiv wie Al_2O_3^+ . Die Formaldehydbildung, die für das $\text{Al}_2\text{O}_3^+/\text{CH}_4$ -System beobachtet wird, unterbleibt im $\text{YAlO}_3^+/\text{CH}_4$ -Reaktantenpaar.

[*] J.-B. Ma, Dr. Z.-C. Wang, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: maria.schlangen@mail.chem.tu-berlin.de
helmut.schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

Prof. Dr. H. Schwarz
Chemistry Department, Faculty of Science
King Abdulaziz University, Jeddah 21589 (Saudi Arabien)
E-Mail: hschwarz@kau.edu.sa

J.-B. Ma, Prof. Dr. S.-G. He
State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and
Stable Species, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences
100190, Beijing (P.R. China)
E-Mail: shengguihe@iccas.ac.cn

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, insbesondere durch den Exzellenzcluster „Unicat“ (finanziert von der DFG und verwaltet von der TU Berlin) unterstützt. Wir danken dem Institut für Mathematik der Technischen Universität Berlin für bereitgestellte Rechenleistungen und Dr. Xunlei Ding und Nicolas Dietl für hilfreiche Diskussionen.

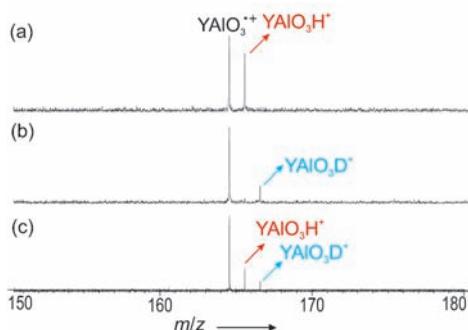


Abbildung 1. Massenspektren der Reaktionen von YAlO_3^{+} mit a) CH_4 bei einem Gasdruck 4×10^{-8} mbar und einer Reaktionszeit von 4 s, b) CD_4 bei einem Druck von 4×10^{-8} mbar und einer Reaktionszeit von 4 s, c) CH_2D_2 bei einem Druck von 7×10^{-8} mbar und einer Reaktionszeit von 2 s.

Weitere Einblicke in die mechanistischen Details der C-H-Aktivierung von Methan liefern DFT-Rechnungen; diese helfen auch, die unterschiedlichen Reaktivitäten der strukturell ähnlichen Cluster zu erklären. Sowohl die HAT-Reaktion als auch die Formaldehydbildung des $\text{YAlO}_3^{+}/\text{CH}_4$ -Systems wurden berechnet und mit den Reaktionen der homonuklearen Cluster verglichen.

Wie bei $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$ entspricht auch bei YAlO_3^{+} die energetisch stabilste Struktur einem Y-O-Al-O-Vierring mit einer aluminiumgebundenen O_t^{+} -Einheit (in **1** dargestellt durch die blaue Isooberfläche, Abbildung 2). Das entsprechende

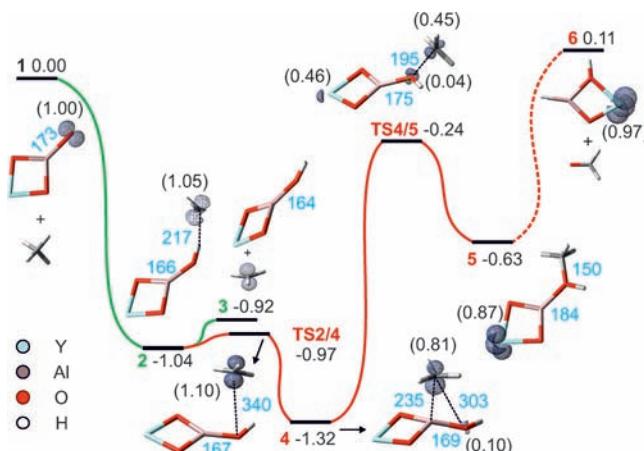


Abbildung 2. Energiediagramm für die Reaktionen von YAlO_3^{+} mit Methan. Die relativen Energien (in eV) sind um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert. Ausgewählte Bindungslängen sind in pm angegeben (in Blau), und die ungepaarte Spindichte wird durch die blaue Isooberfläche dargestellt (μ_b -Werte in Klammern). Der Reaktionsweg 5 → 6 wurde nicht berechnet.

Isomer mit einem yttriumgebundenen sauerstoffzentrierten Radikal ist 1.99 eV energiereicher; es bleibt in der folgenden Diskussion unberücksichtigt.

Der Wasserstoffatomtransfer von Methan zum O_t^{+} -Atom des YAlO_3^{+} -Clusters (**1** → **2** → **3**) verläuft ohne signifikante Barriere. Im Intermediat **2** ist die Methylgruppe nur schwach an das Wasserstoffatom der neugebildeten Hydroxygruppe gebunden; ein Begegnungskomplex $\text{YAlO}_3^{+}\text{·CH}_4$ konnte auf

der Potentialhyperfläche (PES; potential-energy surface) nicht lokalisiert werden. Mit dem Verlust des Methylradikals unter Bildung von $\text{YAlO}_3\text{H}^{+}$ (**3**) wird die Reaktion abgeschlossen.

Diese Ergebnisse werfen natürlich die Frage auf, warum die Gegenwart von Yttrium einen so bedeutenden Einfluss auf die Selektivität von YAlO_3^{+} im Vergleich zum $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$ -Cluster hat, obwohl in beiden Systemen die Reaktion am aluminiumgebundenen O_t^{+} -Atom stattfindet. Im $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}/\text{CH}_4$ -System wird der für die Folgereaktion relevante Methanolkomplex $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HOCH}_3)]^{+}$ (Intermediat **7**, Abbildung 3) durch die direkte Insertion des terminalen Sauerstoffatoms von $\text{Al}_2\text{O}_3^{+}$ in die C-H-Bindung von Methan er-

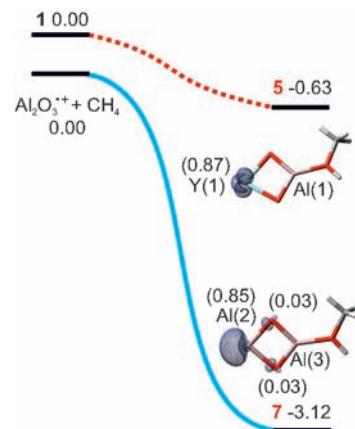
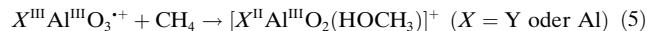


Abbildung 3. Energiediagramm für die Reaktion (5). Die relativen Energien (in eV) sind um die Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert. Die Mulliken-Spindichten an den Al- und Y-Atomen in $[\text{XAlO}_2(\text{HOCH}_3)]^{+}$ ($\text{X} = \text{Y}$ oder Al) werden durch die blaue Isooberfläche dargestellt (μ_b -Werte in Klammern). Die Bildung von **5** aus **1** wird durch die rotgepunktete Linie angedeutet und beinhaltet: den Wasserstoffatomtransfer (**1** → **2**), die Übertragung der CH_3 -Gruppe (**2** → **TS2/4** → **4**) und die Bildung der C-O-Bindung (**4** → **TS4/5** → **5**); siehe Abbildung 2 für Details.

zeugt [Gl. (5), $\text{X} = \text{Al}$]; die dabei freiwerdende Energie (-3.12 eV im Vergleich zum Eintrittskanal) ist mehr als ausreichend, um die anschließenden Barrieren zur Formaldehydbildung zu überwinden.^[25] Dagegen liegt das entsprechende Intermediat **5** des Y-dotierten Clusters nur 0.63 eV unterhalb des Eintrittskanals (Abbildung 3); außerdem ist **5** nur über den energetisch anspruchsvolleren Übergangszustand **TS4/5** (-0.24 eV) zu erreichen, der deutlich über dem entropisch begünstigten Austrittskanal der HAT-Reaktion liegt. Die unterschiedliche Stabilität der beiden Intermediaten **5** und **7** spiegelt sich auch in der Bildung von $\text{Y}(\mu\text{-O})_2\text{Al}^{+}$ und $\text{Al}(\mu\text{-O})_2\text{Al}^{+}$ wider: Letztere entstehen aus **5** und **7** durch die Eliminierung von Methanol; dieser Schritt ist für **5** mit 2.83 eV energetisch deutlich anspruchsvoller als für **7** (1.02 eV).



Diese drastischen Unterschiede finden ihren Ursprung in den unterschiedlichen intrinsischen Eigenschaften von Yttrium und Aluminium. Wie in Abbildung 3 gezeigt, ist das unge-

paarte Elektron in $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HOCH}_3)]^+$ und $[\text{YAlO}_2(\text{HOCH}_3)]^+$ jeweils auf dem Al(2)-Atom bzw. Y(1)-Atom lokalisiert; dementsprechend werden diese Atome im Verlauf der Reaktion $[\text{XAlO}_3]^+ + \text{CH}_4 \rightarrow [\text{XAlO}_2(\text{HOCH}_3)]^+$ (5) reduziert. In Anbetracht der zweiten und dritten Ionisierungsenergien (IE) von Y (12.24/20.82 eV) und Al (18.83/28.45 eV)^[27] wird bei der Reduktion von Al_2O_3^+ mehr Energie freigesetzt als in der entsprechenden Reaktion (5) von YAlO_3^+ ; die Bildung von $[\text{YAlO}_2(\text{HOCH}_3)]^+$ (5) ist somit energetisch ungünstiger als die Bildung von $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{HOCH}_3)]^+$ (7). Dies führt letztlich dazu, dass die freigesetzte Energie bei der Bildung von 5 nicht ausreicht, um die anschließenden Aktivierungsbarrieren zur Bildung von Formaldehyd zu überwinden (Abbildung 2).^[28]

Nach unseren Kenntnissen ist YAlO_3^+ der kleinste heteronukleare Oxidcluster, der in der Lage ist, Methan bei Raumtemperatur zu aktivieren. Die hier beschriebenen experimentellen und theoretischen Befunde belegen, dass durch die Dotierung des inerten Yttriumoxid-Clusters Y_2O_3^+ mit einem Aluminiumatom eine reaktive Spezies für die Aktivierung von Methan bei Raumtemperatur erzeugt wird. Gleichzeitig führt dieser Dotierungseffekt dazu, dass die Selektivität sich im Vergleich zum reaktiven Al_2O_3^+ -Cluster deutlich unterscheidet. Zusammenfassend zeigt der heteronukleare Oxidcluster YAlO_3^+ eine höhere Reaktivität und Selektivität gegenüber Methan als die homonuklearen Analoga Y_2O_3^+ und Al_2O_3^+ .

Experimentelles und Methoden

Die Ionen/Molekül-Reaktionen wurden an einem FTICR-Massenpektrometer Spectrospin CMS 47X, ausgestattet mit einer externen Ionenquelle,^[29] durchgeführt. Die Clusterkationen YAlO_2^+ wurden durch Laserverdampfung (Nd:YAG-Laser, 1064 nm) eines Yttrium/Aluminium-Target (im Verhältnis 1:1) unter Verwendung eines He/O₂-Trägergases (ca. 1 % O₂) erzeugt. Die entstandenen Ionen wurden durch elektrostatische Potentiale in die FTICR-Zelle eines 7.05-T-Magneten geleitet. Durch die Reaktion von YAlO_2^+ mit N₂O (ca. 2 × 10⁻⁶ mbar) wurde YAlO_3^+ in situ in der Zelle erzeugt. Nach Thermalisierung mit Argon (ca. 2 × 10⁻⁶ mbar) wurden die YAlO_3^+ -Ionen masseselektiert, und Methan wurde über ein Leckventil bei konstantem Druck in die Zelle eingeleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten 2. Ordnung wurden unter Annahme einer Kinetik pseudoberster Ordnung bestimmt, wobei die Druckmessung unter Berücksichtigung der veränderten Empfindlichkeit nach Kalibrierung der Druckmessröhre erfolgte. Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit einem Fehler von ± 30 % behaftet,^[30] und für die thermalisierten Clusterionen wurde eine Temperatur von 298 K angenommen.^[30]

Die Rechnungen wurden mit Gaussian09^[31] unter Verwendung des Hybriddichtefunktional B3LYP durchgeführt.^[32] Triple- ζ -Basisätze wurden für alle Atome verwendet, d. h. TZVP^[33] für C, H und O, sowie Def2-TZVP^[34] für Al und Y. Die Geometrieeoptimierung erfolgte unter vollständiger Relaxation aller Freiheitsgrade. Zur Klassifizierung der stationären Punkte als Minima oder Übergangszustände wurden Schwingungsfrequenzen berechnet und analysiert. Die relativen Energien (angegeben in eV) wurden um die Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert. Rechnungen zu den intrinsischen Reaktionskoordinaten (IRC) wurden durchgeführt, um die Übergangszustände mit den zugehörigen Minima zu verbinden.^[35]

Eingegangen am 2. März 2012
Online veröffentlicht am 4. Mai 2012

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Gasphasenreaktionen · Massenspektrometrie · Methan · Radikale

- [1] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636.
- [2] a) R. Q. Long, H. L. Wan, *Appl. Catal. A* **1997**, *159*, 45; b) H. Launay, S. Lordinat, D. L. Nguyen, A. M. Volodin, J. L. Dubois, J. M. M. Millet, *Catal. Today* **2007**, *128*, 176.
- [3] J. G. Larson, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3080.
- [4] R. Wischert, C. Copéret, F. Delbecq, P. Sautet, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3202.
- [5] J. J. Zhu, J. G. van Ommen, H. J. M. Bouwmeester, L. Lefferts, *Catal.* **2005**, *233*, 434.
- [6] a) X.-L. Ding, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 382; b) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10096; c) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170; d) G. E. Johnson, R. Mitić, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 1; e) D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114; f) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336.
- [7] a) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1035; b) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165; c) M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471.
- [8] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705.
- [9] D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215.
- [10] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252.
- [11] M. K. Beyer, C. B. Berg, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1840.
- [12] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75.
- [13] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681.
- [14] S. Feyel, J. Döbler, R. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1946.
- [15] Z.-C. Wang, T. Weiske, R. Kretschmer, M. Schlangen, M. Kaupp, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16930.
- [16] Y. X. Zhao, X. N. Wu, Z. C. Wang, S. G. He, X. L. Ding, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1736.
- [17] G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248.
- [18] N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4861.
- [19] Z.-C. Wang, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, J.-B. Ma, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 25.
- [20] a) J.-B. Ma, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, X.-L. Ding, S.-G. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12223; b) N. Dietl, R. F. Höckendorf, M. Schlangen, M. Lerch, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1430.
- [21] X.-L. Ding, Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, Z.-C. Wang, J.-B. Ma, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11463.
- [22] Z.-Y. Li, Y.-X. Zhao, X.-N. Wu, X.-L. Ding, S.-G. He, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11728.
- [23] Für jüngste Aufsätze über HAT siehe: a) Lit. [6a]; b) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, *10*.1002/ange.201108363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *10*.1002/anie.201108363.
- [24] Y. X. Zhao, X. L. Ding, Y. P. Ma, Z. C. Wang, S. G. He, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 449.
- [25] Z.-C. Wang, R. Kretschmer, N. Dietl, J.-B. Ma, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3763–3767; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3703–3707.
- [26] T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3027.

- [27] <http://www.webelements.com/aluminium/atoms.html> und <http://www.webelements.com/yttrium/atoms.html>.
- [28] Die Struktur des $\text{YAlO}_2\text{H}_2^+$ -Clusters in Abbildung 2 entspricht der stabilsten, mit DFT berechneten Struktur; die entsprechenden Isomere $[\text{HY}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O})\text{Al}]^+$ und $[\text{Y}(\mu\text{-OH})_2\text{Al}]^+$ liegen energetisch um 0.73 bzw. 0.68 eV höher.
- [29] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *93*, 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 621; c) M. Engeser, D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2855.
- [30] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175.
- [31] Gaussian09 (Revision A.02), M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
-
- [32] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; c) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [33] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [34] a) D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [35] a) D. G. Truhlar, M. S. Gordon, *Science* **1990**, *249*, 491; b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523; c) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154; d) K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161; e) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.