



Das letzte Alkan mit gestreckter Grundzustandskonformation**

Nils O. B. Lüttschwager, Tobias N. Wassermann, Ricardo A. Mata* und Martin A. Suhm*

Wie im einfachsten Fall des Butans^[1] bevorzugen unverzweigte Alkane C_nH_{2n+2} mittlerer Kettenlängen n bei tiefen Temperaturen eine vollständig gestreckte (all-*trans*-)Konformation. Aufgrund schwacher Dispersionswechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten bleibt diese Präferenz für $n \rightarrow \infty$ allerdings nicht erhalten. Lediglich ein endlicher, moderater Energiebetrag^[1,2] ist notwendig, um die gestreckte Kette über vier *trans-gauche*-Isomerisierungen in eine Haarnadel-Struktur zu falten. Mit zunehmendem Wert von n wächst dagegen der Energiegewinn durch Eigen-Solvatation und wird die Deformationsenergie an einem bestimmten Punkt übersteigen.^[2] Die Vorhersage der energetisch günstigsten Struktur für ein bestimmtes n wird empfindlich vom zu Grunde liegenden Alkanmodell abhängen.^[2] Die maximale Kettenlänge n_c , für die das all-*trans*-Konformer noch der globalen Minimumstruktur entspricht, ist ein Maß für die Balance zwischen intra- und intermolekularen Wechselwirkungen. Man findet $n_c \approx 11$ für PM3, 17 für MM2, 21 für OPLS,^[3] 24 für MM3, 25 für AMBER und 59 für AM1.^[2] Neuere Vorhersagen fallen in den Bereich 15–17^[3] und 15–21.^[4] Experimentell konnte n_c noch nicht bestimmt werden. Experimentelle Ober- und Untergrenzen würden wertvolle Vergleichswerte für hochgenaue ab-initio- oder empirisch modifizierte^[4] quantenchemische Alkanmodelle liefern und könnten zur Verbesserung molekülmechanischer Kraftfelder verwendet werden.^[5]

Jede experimentelle Strategie zur Bestimmung von n_c muss von kalten, isolierten Alkan-Molekülen in der Gasphase ausgehen. Niedrige Temperaturen sind essenziell, da mit zunehmender Temperatur nichtgestreckte Konformere in großer Zahl rasch beginnen, das Konformerengleichgewicht längerer Alkane zu dominieren. So ist für Pentan bei Raumtemperatur die all-*trans*-Struktur bereits nicht mehr die dominierende Konformation.^[6,7] Wegen der geringen Flüchtigkeit der längeren Alkane ist eine Präparation im Nichtgleichgewichtszustand unvermeidbar. In Überschallexpansionen erreicht man Rotations- und Translationstemperaturen von etwa 10 K.^[8] Es ist schwieriger, die Schwingungs- und Konformationstemperatur durch Stöße soweit herabzusetzen,

dass die globale Minimumstruktur zu dominieren beginnt.^[9] Hinsichtlich der Nachweisempfindlichkeit hebt sich eine besondere Schwingung der all-*trans*-Struktur im Raman-Spektrum^[10] deutlich von den weniger spezifischen Schwingungen der gefalteten Alkane ab: Die Frequenz dieser so genannten Akkordeon-Schwingung verhält sich annähernd antiproportional zu n . Die Kettenhälften schwingen symmetrisch gegen das ruhende Kettenzentrum,^[9] was eine maximale Änderung der Polarisierbarkeit mit sich bringt. Bei gegebener Temperatur sollte die Raman-Intensität der Akkordeon-Schwingung im Verhältnis zur Konformations-unempfindlicheren CH-Streckschwingungsbande mit wachsender Kettenlänge abklingen, da zunehmend einfach- und mehrfach-*gauche*-Konformere in Konkurrenz treten – ein konformativer Entropie-Effekt. Ein beschleunigtes Abklingen ist jenseits von n_c zu erwarten, wenn Haarnadel-Strukturen energetisch zu konkurrieren beginnen. Die genaue Konformationsverteilung im Überschallstrahl wird von einer Boltzmann-Verteilung abweichen, da in hoher Besetzung vorliegende einfach-*gauche*-Konformere eher in die all-*trans*-Struktur relaxieren als in Haarnadel-Strukturen, die drei spezifische *trans-gauche*-Isomerisierungen benötigen. Aus diesem Grund liefert das Verschwinden des all-*trans*-Konformers nur eine lose obere Schranke für n_c .

Um eine verlässliche Abschätzung für n_c vornehmen zu können, wurde eine Reihe quantenchemischer Rechnungen für $n = 14$ –22 durchgeführt. In diesem Größenbereich sind die Energieunterschiede relativ gering. Dies macht eine ausgewogene Beschreibung der Torsionspotentiale sowie der für die Stabilität der Haarnadel-Struktur maßgeblichen Dispersionswechselwirkungen erforderlich. Unser Ansatz basiert auf Density Fitting und lokalen Korrelationsmethoden.^[11–14] Diese Methoden ermöglichen eine beträchtliche Verminderung des Rechenaufwands, verwenden aber auch Näherungen, die in diesem Zusammenhang genauer erörtert werden müssen. Es gibt zwei maßgebliche Fehlerquellen: Eine ist auf die Begrenzung des virtuellen Orbitalraums zurückzuführen (Domänenfehler); die Annäherung an den vollständigen Basissatz reduziert diesen Fehler.^[15] Weiterhin werden bei lokalen Coupled-Cluster-Methoden Orbitalpaare standardmäßig auf MP2-Niveau beschrieben, wenn sie wenigstens durch eine Bindung getrennt sind (Paarnäherung); dieses Verhalten kann über Abstandskriterien modifiziert werden. Wir haben diese Effekte umfassend analysiert (siehe Hintergrundinformationen) und einen Kombinationsansatz zur Reduktion der oben genannten Fehler ausgearbeitet.

Die Basissätze cc-pVTZ (VTZ) und aug-cc-pVTZ (AVTZ)^[16,17] wurden durchgehend verwendet. Die Strukturen aller Konformere wurden auf DF-LMP2/VTZ-Niveau optimiert. Für jede Struktur wurde die elektronische Energie mit Gleichung (1) verfeinert [Definition von $\Delta E_{sr}(CC/AVTZ)$ und $\Delta E_{tr}(CC/VTZ)$ siehe Gl. (2) bzw. (3)].

[*] Dipl.-Chem. N. O. B. Lüttschwager, Dr. T. N. Wassermann, Prof. Dr. R. A. Mata, Prof. Dr. M. A. Suhm
Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: rmata@gwdg.de
msuhm@gwdg.de

[**] Die vorliegende Arbeit wurde von der DFG gefördert (Su 121/2 und GRK 782). M. Albrecht hat zu einem frühen Design der heizbaren Düse beigetragen. R. Balabin sollte ursprünglich 2007 im Rahmen eines studentischen Forschungsprojekts an diesem Projekt teilnehmen und hat Vorstudien unternommen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201202894> zu finden.

$$E = E(\text{DF-LMP2-F12/VTZ-F12}) + \Delta E_{\text{sr}}(\text{CC/AVTZ}) + \Delta E_{\text{lr}}(\text{CC/VTZ}) \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{sr}}(\text{CC/AVTZ}) = E_{\text{sr}}(\text{DF-LCCSD(T0)/AVTZ}) - E(\text{DF-LMP2/AVTZ}) \quad (2)$$

$$\Delta E_{\text{lr}}(\text{CC/VTZ}) = E_{\text{lr}}(\text{DF-LCCSD(T0)/VTZ}) - E_{\text{sr}}(\text{DF-LCCSD(T0)/VTZ}). \quad (3)$$

Der erste Term in Gleichung (1) stellt die DF-LMP2-F12/3*A(100)-Energie^[18] unter Verwendung des Basissatzes VTZ-F12^[19] dar. Durch den expliziten Korrelationsansatz können wir den Basissatz- und Domänenfehler der zu Grunde liegenden LMP2-Rechnung signifikant reduzieren. Die zwei verbleibenden Terme erfassen Korrelationseffekte höherer Ordnung durch Anwendung von Density-Fitting-CCSD mit nichtiterativen, störungstheoretischen Dreifachanregungen [DF-LCCSD(T0)]. In Rechnungen mit dem Subskript *sr* (*sr* = short-range) kommen Standard-Paarabstände zum Einsatz. Auf diese Weise werden lediglich Kontakte über kleine Abstände auf dem höchsten Niveau beschrieben. Auch wenn die größten Korrekturen auf diese Paare zurückzuführen sind, muss das Abstandskriterium erweitert werden, um Dispersionswechselwirkungen zwischen den parallelen Kettensegmenten auf dem Coupled-Cluster-Niveau zu beschreiben. Dies erfolgt in den Rechnungen mit dem *lr*-Subskript (*lr* = long-range). Hier wird das Abstandskriterium für starke Paare erweitert. Die skalierte Nullpunktsenergie auf DF-LMP2/VTZ-Niveau (Skalierungsfaktor 0.978)^[20] und thermische Korrekturen (100 K) werden anschließend zur elektronischen Energie aus Gleichung (1) hinzuaddiert. Weitere Details zu den verwendeten Abstandskriterien und der allgemeinen quantenchemischen Vorgehensweise sind zusammen mit Referenzrechnungen für Pentan den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt. Da sich die Energie mit zunehmender Kettenlänge nur geringfügig ändert, können bereits sehr kleine Fehler den energetischen Kreuzungspunkt signifikant verschieben. Der größte Fehler des gewählten Ansatzes sollte bei der Bestimmung der Nullpunktskorrekturen liegen. Diesen Fehler genau zu beziffern, ist schwierig, aber eine geschätzte Unsicherheit von ± 1 Kohlenstoffatom (entsprechend 2 kJ mol^{-1} in der Energiedifferenz) scheint angemessen. Dies führt zur quantenchemischen Vorhersage $n_c = 17 \pm 1$.

Um n_c experimentell zugänglich zu machen, wurden Überschallexpansionen von linearen Alkanen mit $n = 13$ –20 mit Raman-Spektroskopie charakterisiert. Die Expansionen wurden in 1 mm Entfernung zu einer $4.0 \times 0.15 \text{ mm}^2$ großen, geheizten Schlitzdüse untersucht. Als Trägergas fungierte He (0.5–0.9 bar), zum Teil mit geringen Mengen Ar oder CF_4 versetzt, um den Energieübertrag zu steigern. Im Größenbereich $n = 16$ –20 führt die Zumischung von 4 % CF_4 zu einer Steigerung des all-*trans*-Vorkommens um $(30 \pm 10) \%$, wie aus dem Intensitätsgewinn der Akkordeon-Schwingung gegenüber der Summe der Signale anderer Konformere abgeleitet werden kann. Die Düsentemperatur lag bei ca. 403 K. Die Substanztemperatur wurde zwischen 310 und 393 K variiert, um ähnliche Stoffmengenanteile für alle Kettenlängen

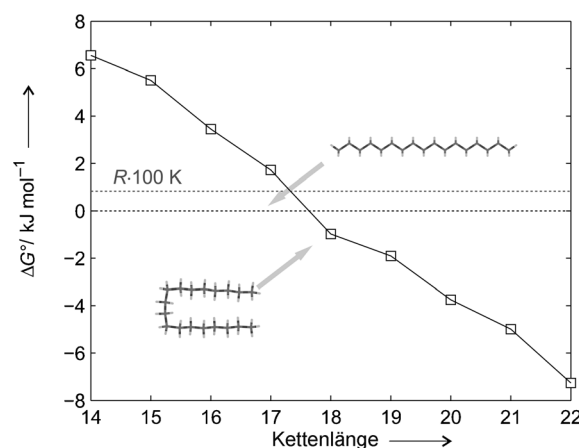


Abbildung 1. Gibbs-Energie-Unterschied zwischen Haarnadel- und all-*trans*-Konformer $\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{Haarnadel}}(100 \text{ K}) - G^\circ_{\text{all-trans}}(100 \text{ K})$, berechnet mit Gleichung (1) einschließlich skalierten DF-LMP2/VTZ-Nullpunktskorrekturen und thermischer Beiträge bei 100 K, aufgetragen gegen die Kettenlänge.

zu erzielen. Um den all-*trans*-Anteil im Überschallstrahl zu quantifizieren, wurde periodisch zwischen dem niederfrequenten Bereich der Akkordeon-Schwingung und dem Spektralbereich der CH-Streckschwingungen gewechselt. Der Vergleich der integrierten Streuintensitäten der Akkordeon-Schwingung mit der Summe aller CH-Oszillatoren ermöglicht eine Abschätzung unter Einbeziehung von Prognosen mit B3LYP/6-311++G** (siehe Hintergrundinformationen). Vereinzelte Modenmischungen und Fermi-Resonanzen im Bereich der Akkordeon-Schwingung wurden dabei berücksichtigt.^[9] Trotz denkbarer systematischer Intensitätsfehler von bis zu 30 % lassen sich noch Unterschiede in den Konformationstemperaturen verschiedener Expansionen von etwa 5 K nachweisen. Dazu vergleichen wir die experimentelle all-*trans*-Häufigkeit mit einer vereinfachten Konformationszählung mit bis zu fünf simultanen *gauche*-Winkeln unter der Annahme eines energetischen Nachteils von 2 kJ mol^{-1} pro *gauche*-Anordnung. Benachbarte *gauche*-Winkel entgegengesetzten Vorzeichens wurden ausgeschlossen (*syn*-Pentan-Effekt), Rotationssymmetriezahlen und enantiomere Entartung hingegen berücksichtigt. Der Wert von 2 kJ mol^{-1} ist ein Kompromiss zwischen einfach-*gauche*-Konformeren höherer Energie, einfachen doppel-*gauche*-Konformeren und verschiedenen Werten für niedrige mehrfach-*gauche*-Konformere.^[1,5,21] Abbildung 2 zeigt, dass der erreichbare all-*trans*-Anteil langsam von 20 % bei $n = 13$ auf $< 10 \%$ bei $n = 20$ abnimmt, mit etwas größeren Werten bei Zumischung von Ar und insbesondere CF_4 . Wegen des Beitrags besetzter mehrfach-*gauche*-Zustände ist der Abfall steiler als $1/n$. Die Anwendung der einfachen Konformationszählung führt zu den effektiven Konformationstemperaturen 100 K (He), 100 K (He + Ar) und 95 K (He + CF_4). Die angenäherten Anteile von einfach-, doppel- und dreifach-*gauche*-Konformeren sind für 100 K eingezeichnet. Die absolute Konformationstemperatur ist weniger genau definiert; eine Empfindlichkeitsanalyse hinsichtlich des mittleren *gauche*-Energienachteils und der bevorzugten Isomerisierung von

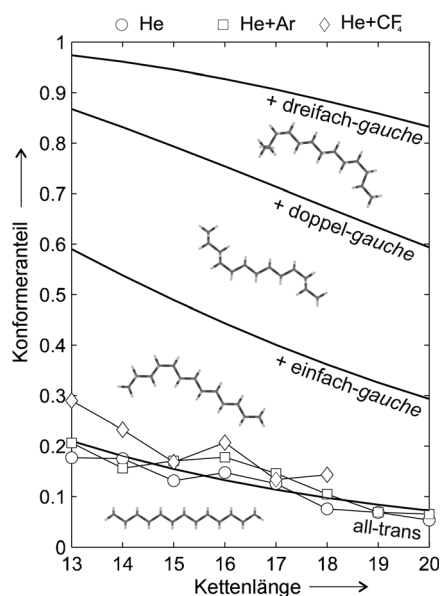


Abbildung 2. Kumulative Anteile von all-trans-, einfach-, doppel- und dreifach-gauche-Konformeren als Funktion der Kettenlänge n für eine Konformationstemperatur von 100 K. Der all-trans-Anteil wurde semiempirisch bestimmt (siehe Hintergrundinformationen) und entspricht formal 100 K (He), 100 K (He + Ar) und 95 K (He + CF_4).

einfach-gauche-Konformeren im Überschallstrahl legt nahe, dass sie bis zu 150 K betragen könnte.

Es ist ersichtlich, dass hauptsächlich einfach- und doppel-gauche-Konformere mit der all-trans-Struktur konkurrieren, deren niederfrequente Schwingungen über einen weiten Bereich verstreut sind. In Abbildung 3 führen sie zu mäßig strukturierten Banden um $(200 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ sowie zu eher lokalen und weniger von der Kettenlänge abhängenden Banden nahe 400 cm^{-1} . Diesen unspezifischen Raman-Signalen stehen scharfe Akkordeon-Banden am niederfrequenten Ende gegenüber, auf welche die Spektren skaliert sind. Bei etwa dreifacher Wellenzahl findet sich die Akkordeon-Mode nächsthöherer Ordnung. Das mit Gauß-Funktionen simulierte all-trans-Spektrum (4 cm^{-1} volle Halbwertsbreite) ist unter dem experimentellen Spektrum als gepunktete Linie dargestellt. Für derartige Simulationen hat sich schon früher der B3LYP/6-311++G**^[9]-Ansatz ohne Wellenzahlskalierung bewährt. Mit zunehmender Kettenlänge wachsen die Akkordeon-fremden Beiträge, und einige Banden mittlerer Breite heben sich vom ausgedehnten Untergrund ab.

Simulierte Spektren elementarer Haarnadel-Strukturen sind in Abbildung 3 mit doppelter Signalbreite dargestellt. Sie enthalten eine *gauche-gauche-trans-gauche-gauche*-Sequenz in der Mitte der Kohlenstoffkette, wobei alle *gauche*-Winkel das gleiche Vorzeichen aufweisen.^[2,22] Für die anziehenden Wechselwirkungen der parallelen Kettensegmente ist eine Dispersionskorrektur notwendig, für die wir Grimmes aktuelle D3-Version^[23] in Kombination mit der Methode B3LYP/6-311++G** verwenden. Der Effekt ist klein für eine all-trans-Konformation, aber erheblich für eine Haarnadel-Struktur. Für $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ berücksichtigen wir die zwei Haarnadel-Strukturen mit wenigstens sieben benachbarten Kohlenstoffatomen. Unter Annahme einer hinreichend genauen

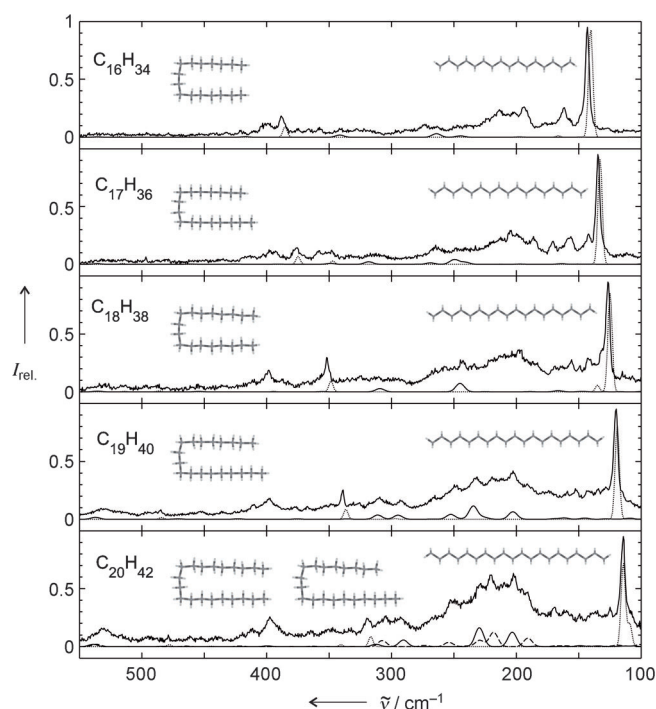


Abbildung 3. Experimentelle und simulierte Raman-Überschallstrahl-Spektren von He-Expansionen der Alkane Hexadecan bis Eicosan im niederfrequenten Bereich. Das berechnete all-trans-Spektrum ist gepunktet gezeichnet, obere Grenzen für das Haarnadel-Konformer sind durchgezogen und gestrichelt (unsymmetrisches Eicosan) gezeigt. Die visuell abgeschätzten Verhältnisse zur Skalierung der simulierten Spektren sind (Haarnadel/all-trans) 0.2:1, 0.3:1, 0.3:1, 1:1 und (1+1):1 für Hexa-, Hepta-, Octa-, Nonadecan bzw. Eicosan.

Reproduktion der Bandenpositionen und Intensitäten legt das simulierte Haarnadel-Vorkommen eine obere Grenze für die experimentelle Häufigkeit der Haarnadeln fest. Auf diese Weise können substantielle Beiträge des Haarnadel-Konformers bei $n=16-18$ ausgeschlossen werden. Für $n=19$ wird der all-trans-Anteil bereits beinahe erreicht, und für $n=20$ überschreitet der Haarnadel-Anteil den des all-trans-Konformers, mit experimentellen Anhaltspunkten für beide gezeigten Haarnadel-Strukturen. Die gute Übereinstimmung der Wellenzahlen zwischen unskalierter Rechnung und Experiment ergänzt den Erfolg von B3LYP bei der Beschreibung der all-trans-Strukturen.^[9] Sie weist auf eine besondere Stabilität des verwendeten Faltungsmotivs hin, aber andere vorgeschlagene Varianten können nicht ausgeschlossen werden.^[4] Die intensivsten Raman-Banden fallen in den Bereich analoger Akkordeon-Moden von großen Cycloalkanen C_nH_{2n} . Von diesen weiß man, dass sie das gleiche Faltungsmuster realisieren^[24] und Signale im Bereich der Akkordeon-Moden linearer Alkane mit der halben Kohlenstoffzahl zeigen.^[25]

Dies führt wegen der vernachlässigbaren Menge des Haarnadel-Konformers in Abbildung 3 unmittelbar zu einer ersten Zuordnung von $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ als letztes Alkan, das bei tiefen Temperaturen keine gefaltete Struktur vorzieht. Es handelt sich jedoch vermutlich nur um eine obere Schranke für n_c . Das Konformationsgleichgewicht ist im Überschallstrahl nicht komplett eingestellt, und das all-trans-Konformer kann

durch Änderung eines einzigen Torsionswinkels aus den in großer Zahl vorkommenden einfach-*gauche*-Konformeren gebildet werden. Dagegen hinkt die Besetzung der Haarnadel-Struktur über drei erforderliche Winkeländerungen in diesem kinetisch kontrollierten Experiment hinterher.

Ein quantenstatistisches Argument spricht zusätzlich für $n_c = 17$ als wahrscheinlichere Interpretation. Während die all-*trans*-Strukturen und die symmetrischen Haarnadeln wegen des Pauli-Prinzips durch eine Rotationssymmetriezahl von 2 benachteiligt sind, ist die Symmetriezahl der ungeradzahigen Ketten und der unsymmetrischen Eicosan-Struktur 1. Dadurch verdoppelt sich ihr statistisches Gewicht. Außerdem sind alle Haarnadel-Strukturen chiral und kommen deshalb im Unterschied zum all-*trans*-Konformer als zwei Enantiomere vor. Wenn ein Haarnadel-Konformer energetisch die all-*trans*-Struktur überholt, wird es daher statistisch mit einem Faktor 2 oder sogar 4 bevorzugt. Wird dies berücksichtigt, so beträgt der experimentelle Haarnadel-Beitrag für $n = 17$ weniger als 8 % vom erwarteten Wert an einem idealen, isoenergetischen Kreuzungspunkt. Hingegen steigt dieser Beitrag beginnend mit $n = 18$ (15 %) stark an, zu 25 % bei $n = 19$ und 33 % bei $n = 20$. Dieser Umschlagpunkt könnte als Hinweis gedeutet werden, dass bereits $n = 18$ bei 100–150 K in signifikantem Umfang eine Faltung zeigt. Ferner ist die Relaxation zwischen energetisch benachbarten Strukturen über vier C-C-Torsionsbarrieren in Überschall-Expansionen stark gehemmt,^[8] was den sichtbaren Beginn der Faltung trotz energetischer Begünstigung verzögern könnte.

Die effektive Konformationstemperatur von 100–150 K geht mit einem Verschmieren der Strukturumwandlung von mindestens 2 kJ mol⁻¹ einher. Daher wäre es selbst im perfekt eingestellten thermischen Gleichgewicht schwierig, eine energetische Abfolge von Konformeren festzulegen, die lediglich 2 kJ mol⁻¹ auseinanderliegen. Zusammenfassend kann in Übereinstimmung mit der quantenchemischen Vorhersage experimentell $n_c = 17$ oder 18 bestimmt werden. $n_c = 17$ ist auch insofern wahrscheinlicher, als Alkane mit geradzahiger Kettenlänge etwas stärker von der Faltung profitieren als solche mit ungeradzahiger Kettenlänge (Abbildung 1). Nonadecan ist demnach ein Kohlenwasserstoff, der im Vakuum unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen bei hinreichend niedriger Temperatur definitiv eine gefaltete Struktur gegenüber der vollständig gestreckten Struktur bevorzugt. Ob schon Oktadecan das elementarste organische Foldamer^[26] ist, muss wohl durch Experimente geklärt werden, die noch tiefere Konformationstemperaturen erreichen.^[27]

Eingegangen am 16. April 2012

Online veröffentlicht am 21. August 2012

Stichwörter: Alkane · Dispersionen · Konformationsanalyse · Molekülfaltung · Raman-Spektroskopie

- [1] W. A. Herrebout, B. J. van der Veken, A. Wang, J. R. Durig, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 578–585.
- [2] J. M. Goodman, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1997**, *37*, 876–878.
- [3] L. L. Thomas, T. J. Christakis, W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21198–21204.
- [4] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Mück-Lichtenfeld, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 741–758.
- [5] J. B. Klauda, B. R. Brooks, A. D. MacKerell, Jr., R. M. Venable, R. W. Pastor, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5300–5311.
- [6] L. S. Bartell, D. A. Kohl, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3097–3195.
- [7] S. Knippenberg, Y. R. Huang, B. Hajgató, J.-P. François, J. K. Deng, M. S. Deleuze, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 174306.
- [8] T. N. Wassermann, M. A. Suhm, P. Roubin, S. Coussan, *J. Mol. Struct.* **2012**, DOI: 10.1016/j.molstruc.2011.12.034.
- [9] T. N. Wassermann, J. Thelemann, P. Zielke, M. A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 161108.
- [10] R. F. Schaufele, T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 3605–3610.
- [11] C. Hampel, H. J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6286–6297.
- [12] H.-J. Werner, F. R. Manby, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8149–8160.
- [13] M. Schütz, F. R. Manby, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3349–3358.
- [14] H.-J. Werner, M. Schütz, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144116.
- [15] R. A. Mata, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184110.
- [16] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [17] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [18] H.-J. Werner, T. B. Adler, F. R. Manby, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 164102.
- [19] K. A. Peterson, T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084102.
- [20] T. Hrenar, G. Rauhut, H.-J. Werner, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2060–2064.
- [21] R. M. Balabin, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1012–1019.
- [22] A. Zehnacker, M. A. Suhm, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7076–7100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6970–6992.
- [23] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [24] J. Dale, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 1070–1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 1000–1021.
- [25] H.-P. Grossmann, H. Böstler, *Polym. Bull.* **1981**, *5*, 175–177.
- [26] S. H. Gellman, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 173–180.
- [27] M. Schnell, G. Meijer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6124–6147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6010–6031.