

Methanaktivierung

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201509320
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201509320**Au⁺-vermittelte, effiziente Kupplung eines Carbenliganden mit Methan: Bildung von C₂H_x (x = 4, 6) bei Raumtemperatur**

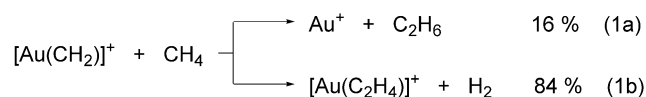
Shaodong Zhou, Jilai Li, Xiao-Nan Wu, Maria Schlangen und Helmut Schwarz*

Professor Bärbel Friedrich zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die thermischen Reaktionen des geschlossenschaligen, „nackten“ Gold-Carben-Komplexes [Au(CH₂)]⁺ mit Methan wurden mittels FT-ICR-Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen (CCSD(T)//BMK) untersucht. Die effiziente Insertion des Carbenliganden in die C-H-Bindung von Methan wird unter mechanistischen Gesichtspunkten beleuchtet, und die Ursache der unerwartet hohen Reaktivität von [Au(CH₂)]⁺ gegenüber dem höchst inerten Kohlenwasserstoff diskutiert.

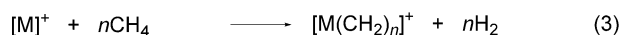
Neben zahlreichen Studien über Metallcarbene in der kondensierten Phase gibt es auch eine beträchtliche Anzahl von Arbeiten, in denen unterschiedlichste Aspekte von gasförmigen Metallcarbenkomplexen behandelt werden.^[1] Die hierbei beobachteten Reaktionen dieser Studien können in vier unterschiedliche Typen eingeteilt werden: 1) Metathese-Reaktionen;^[1a,c,e,o] 2) mechanistische Aspekte eines stufenförmigen versus konzertierten Carbentransfers unter Bildung von Cyclopropanderivaten;^[1r,u] 3) der Aufbau von C-N- und C-O-Bindungen vermittelt durch Metallcarbenkomplexe;^[1i-n] und 4) die Extrusion eines Kohlenstoffatoms aus Halogenbenzolen und dessen Kupplung mit der Methyleneinheit unter Bildung von C₂H₂.^[1v]

Hier berichten wir über die effiziente Kupplung des Methylenliganden von [Au(CH₂)]⁺ (¹A₁) mit CH₄ unter Bildung von C₂H₄ und C₂H₆ [Gl. (1)], und zwar bei Raumtemperatur.^[2]



Die thermischen Reaktionen von Methan mit den offenschaligen Clustercarbenen [Pt_n(CH₂)]⁺ [Gl. (2)] sind bereits in früheren Arbeiten untersucht worden, wobei für n = 1 und für n = 5 eine Dehydrierung [Gl. (2)] beobachtet wurde.^[1l,3] Mit dem Reaktionspaar [Pt(CH₂)]⁺/CH₄ erfolgt dabei tat-

sächlich die Bildung von C₂H₄, allerdings verläuft diese Reaktion nur mit einer geringen Effizienz (φ = 2%). Letztere ist für [Pt₅(CH₂)]⁺/CH₄ mit φ = 26% zwar höher, hier findet die Dehydrierung jedoch ohne C-C-Bindungsknüpfung statt.^[1l] Darüber hinaus wurde die Kupplung von Methyleneinheiten, entsprechend einem Fischer-Tropsch-Aufbau, in den Gasphasenreaktionen von atomaren Ta⁺, W⁺, Ir⁺ und Os⁺ mit CH₄ beobachtet [Gl. (3)].^[1d,4]



M = Ta, W, Ir, Os; n ≤ 8

Die Bildung des „nackten“ Vorläufer-Ions [Au(CH₂)]⁺ erfolgte, wie in früheren Arbeiten,^[5] in der Reaktion von Au⁺ mit CH₃Cl; experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen (SI). Massenselektierte und thermalisierte [Au(CH₂)]⁺-Ionen bilden mit CH₄ die in Gleichung (1) genannten Produkte mit einer Effizienz von 29% bezogen auf die Stoßrate;^[6] die Geschwindigkeitskonstante beträgt k = 2 × 10⁻¹⁰ cm³ Molekül⁻¹ s⁻¹. Das Produkt-Ion [Au(C₂H₄)]⁺ eliminiert den C₂H₄-Liganden in einem stoßinduzierten Zerfall (CID) bei einer Kollisionsenergie von E_{coll} ≤ 3.0 eV (Schwerpunktsystem) ebenfalls unter Bildung von Au⁺; in einem Doppelresonanzexperiment der thermischen Reaktion von [Au(CH₂)]⁺ mit CH₄ kann jedoch gezeigt werden, dass [Au(C₂H₄)]⁺ nicht als Vorläufer-Ion von Au⁺ fungiert. Isotopenmarkierungsexperimente liefern weitere mechanistische Details: In der Reaktion von [Au(CH₂)]⁺ mit CD₄ bzw. CH₂D₂ erfolgt der Verlust von D₂:HD:H₂ in einem Verhältnis von 2:6:1 bzw. 1:7:9; offensichtlich sind sowohl der Carbenligand als auch das Kohlenwasserstoffsubstrat an der Dehydrierung beteiligt. Außerdem finden H/D-Austauschprozesse statt; vernachlässigt man den Einfluss eines kinetischen Isotopeneffekts (KIE), dann würde man für das Reaktionspaar [Au(CH₂)]⁺/CD₄ ein Verhältnis von 6:8:1 und für das Reaktionspaar [Au(CH₂)]⁺/CH₂D₂ ein Verhältnis von 1:8:6 erwarten (Abbildung 1).

Um genauere mechanistische Einblicke in die Reaktion von [Au(CH₂)]⁺ mit CH₄ zu erhalten, wurden quantenchemische (QC) Rechnungen durchgeführt. Die Potenzialhyperfläche (PES) der energetisch günstigsten Reaktionspfade sowie dazugehörige relevante Strukturparameter sind in Abbildung 2 dargestellt; zusätzliche Details zu den Rech-

[*] Dr. S. Zhou, Dr. J. Li, Dr. X.-N. Wu, Dr. M. Schlangen, Prof. H. Schwarz
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: Helmut.Schwarz@tu-berlin.de

Dr. J. Li
Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University
Changchun, 130023 (Volksrepublik China)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509320> zu finden.

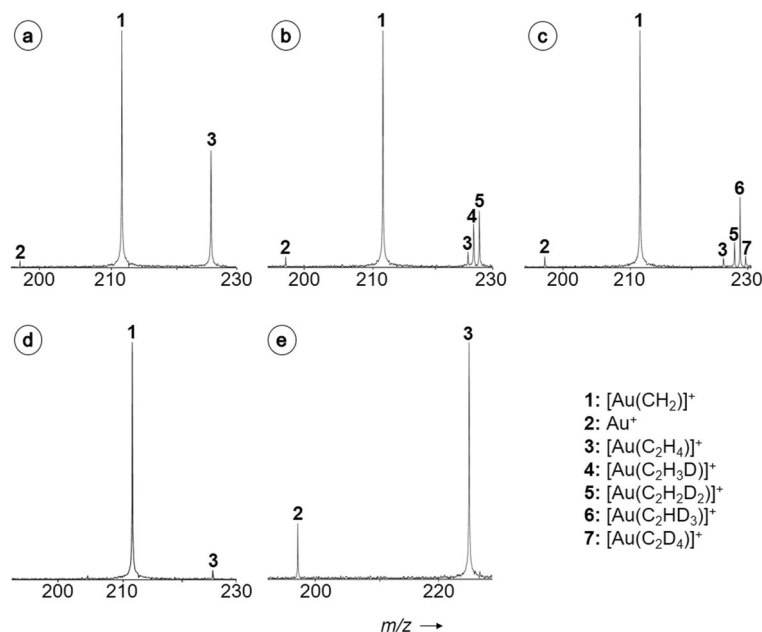


Abbildung 1. Massenspektren der Reaktionen von $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+$ mit Methan ($p = 3 \times 10^{-9}$ mbar; Reaktionszeit 5 s): a) $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+/\text{CH}_4$; b) $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+/\text{CH}_2\text{D}_2$; c) $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+/\text{CD}_4$; d) $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+/\text{He}$. Das mit **3** markierte Signal entsteht durch die Reaktion von $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+$ mit restlichem CH_3Cl ; e) CID-Spektrum von $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ mit Ar, $E_{\text{coll}} = 3.0$ eV.

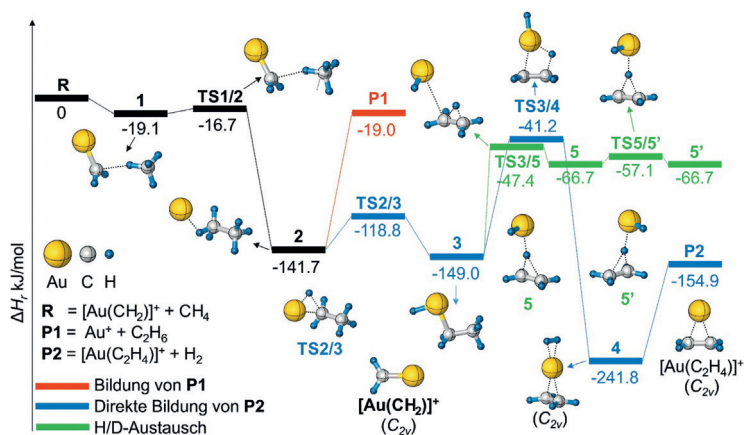


Abbildung 2. Potenzialhyperflächen der Reaktionen von $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+$ ($^1\text{A}_1$) mit CH_4 berechnet auf dem CCSD(T)/BSI//BMK/BSI-Niveau (weitere strukturelle Informationen der stationären Punkte finden sich in Abbildung S3 in den SI). Die Energien sind um die Nullpunktschwingungsenergien korrigiert und in kJ mol^{-1} angegeben; zur besseren Übersicht sind keine Ladungen angegeben.

nungen finden sich in den SI. Die Reaktion beginnt mit der Bildung eines schwach gebundenen Begegnungskomplexes **1**. Im nächsten Reaktionsschritt insertiert der Carbenligand über **TS1/2** in die $\text{H}_3\text{C-H}$ -Bindung unter Bildung des Au^+ -Ethan-Komplexes **2**. Da die Potenzialfläche in dieser Region ziemlich flach ist, wurde ein 2D-Scan mit abnehmendem C-C-Abstand und länger werdender C-H-Bindung von CH_4 zur Lokalisation von **TS1/2** durchgeführt (für Details siehe SI). Komplex **2** kann entweder direkt zu Au^+ und C_2H_6 dissoziieren (**P1**), oder zum Insertionsintermediat **3** umgewandelt werden. Von **3** findet dann über **TS3/4** die Dehydrierung unter Erzeugung des Produkt-Komplexes **4** statt; dieser zer-

fällt schließlich zu $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ und neutralem H_2 (**P2**). Alternativ zur direkten Dehydrierung von **3** ist ein vorgelagerter Wasserstoffatomaustausch über $3 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 5' \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 3$ möglich. Damit wird der experimentell beobachtete H/D-Austausch in der Reaktion von $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+$ mit CD_4 bzw. CH_2D_2 erklärt. Die Übergangsstrukturen **TS3/5** und **TS5/5'** sowie die Rotation um die C-C-Bindung von **3** sind weniger energieaufwändig als die Umwandlung $3 \rightarrow \text{P}$. Zur quantitativen Analyse der gemessenen $\text{D}_2/\text{HD}/\text{H}_2$ -Verteilung wurde in einem kinetischen Modell^[7] das Verhältnis eines direkten H_2 -Verlustes relativ zu einem vollständigen, der Dehydrierung vorausgehenden H/D-Austausch den experimentellen Daten unter Annahme eines KIE angepasst. Die beste Übereinstimmung erreicht man mit $\text{KIE} = 2$ und einem Verhältnis 2.3:1 zugunsten eines H/D-Austauschs. Auch das experimentell ermittelte Verhältnis der Reaktionen (1a) und (1b) passt zu den theoretischen Ergebnissen. Die Bildung von **P1** ist zwar entropisch bevorzugt, energetisch jedoch viel anspruchsvoller als die Erzeugung von **P2**. Weiterhin ist von Bedeutung, dass – in Übereinstimmung mit früheren experimentellen und theoretischen Studien^[8] – für die Dissoziation von $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ 274 kJ mol^{-1} aufgewendet werden müssen, d. h. dass die Bildung der getrennten Produkte H_2 , Au^+ und C_2H_4 energetisch um 119 kJ mol^{-1} über dem Eintrittskanal liegt. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Doppelresonanz-Experiment überein, wonach Au^+ nicht durch die Fragmentierung von $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ erzeugt wird. Ferner ist die Interaktion von H_2 mit dem Au-Atom von Komplex **4** recht stark, und die Eliminierung von H_2 aus Komplex **4** daher relativ energieaufwändig (87 kJ mol^{-1}); auf einen ähnlichen Befund wurde schon früher von Armentrout und Mitarbeitern hingewiesen.^[9]

Wie die PES in Abbildung 2 zeigt, ist auch die Dehydrierung von Ethan durch atomares Au^+ exotherm und im Reaktionsweg **P1** → **2** → **P2** kinetisch nicht gehindert. Zur Überprüfung dieser theoretischen Voraussage wurden die Reaktionen von Au^+ mit Ethan untersucht; die dazugehörigen Massenspektren finden sich in den SI. Wie erwartet, findet die Dehydrierung mit einer Geschwindigkeitskonstante $k = 3.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

statt, was einer Effizienz von $\phi = 40\%$ entspricht. Das Verhältnis der $\text{D}_2/\text{HD}/\text{H}_2$ -Eliminierungen beträgt 1:11:6 für das Reaktionspaar $\text{Au}^+/\text{CH}_3\text{CD}_3$; entsprechend einer Modellierung dieser Werte erfolgen diese Prozesse mit einem gemittelten $\text{KIE} = 3$ sowie mit einer Präferenz von 2.6:1 zugunsten eines kompletten H/D-Austauschs gegenüber der direkten Eliminierung von molekularem Wasserstoff.

Wie schon früher erwähnt, gibt es nur wenige Metallcarbene, die unter Normalbedingungen mit Methan reagieren. Hierbei korreliert die Reaktivität weder mit der Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von M^+-CH_2 noch mit der Ladungsverteilung.^[1b,10] Es zeigt sich jedoch, dass Metallcarbene

der dritten Periode reaktiver sind als die der ersten und zweiten, und unter ersteren scheint $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+$ im Vergleich zu anderen Metallcarbenen der dritten Übergangsmetallreihe besondere elektronische Eigenschaften zu besitzen.^[4,9a,10a,b,11] Wie im Folgenden dargelegt wird, stellen diese Eigenschaften vermutlich auch den Grund für die hohe Reaktivität von $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+$ gegenüber Methan dar.

Während Metallorbitale anderer Elemente der dritten Periode mit bis zu 40 % an der σ -Metall-Carbenbindung beteiligt sind, kann die Au^+-CH_2 -Bindung als eine nahezu rein dativ Bindung charakterisiert werden. Der $^1\text{A}_1$ -Zustand von CH_2 stellt ein Elektronenpaar für das leere 6s-Orbital von Au^+ für die σ -Bindung zur Verfügung, während ein 5d-Orbital von Au^+ mit einem Anteil von mehr als 80 % zur π -Rückbindung beiträgt.^[10a] Dieser einzigartige Charakter der Au^+-CH_2 -Bindung beruht auf der beträchtlichen Promotionsenergie (ca. 180 kJ mol⁻¹), die zur Erreichung einer high-spin- d^9s^1 -Konfiguration von Au^+ aufgebracht werden müsste,^[10a] die ihrerseits für die Ausbildung von zwei kovalenten Bindungen erforderlich wäre. Diese Eigenschaften, sowie die ziemlich hohe Elektronegativität von Au^+ ,^[12] führen zu einer relativ schwachen BDE(Au^+-CH_2) (357 kJ mol⁻¹)^[9a] sowie zu einer reduzierten Elektronendichte am Carbenliganden, d.h. die CH_2 -Einheit ist nach unseren Rechnungen mit 0.33 |e| leicht positiv geladen.^[10a] Beide Eigenschaften, der positiv polarisierte Ligand und die niedrige BDE(Au^+-CH_2), begünstigen die Aufnahme von Elektronendichte aus der $\sigma(\text{C-H})$ -Bindung des Kohlenwasserstoffs sowie die anschließende Spaltung der Au^+-CH_2 -Bindung; dies führt schließlich zur Insertion des Methylenliganden in eine C-H-Bindung ($1 \rightarrow \text{TS1/2} \rightarrow 2$; Abbildung 2).^[13]

Zusammenfassend gilt, dass wir hier das erste Beispiel einer effizienten Aktivierung von Methan unter thermischen Bedingungen durch den geschlossenschaligen, „nackten“ Metallcarben-Komplex $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+$ vorstellen und mechanistische Aspekte dieses Insertions-/Kupplungs-Prozesses zur Bildung von C_2H_6 und $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ herausarbeiten konnten. Die hohe Reaktivität des Reaktionspaares $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+/\text{CH}_4$ kann auf die moderate BDE(Au^+-CH_2) sowie auf die positive Partialladung des Liganden zurückgeführt werden.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft („UniCat“) unterstützt. Wir danken Dr. Thomas Weiske für technische Hilfe bei den experimentellen Untersuchungen.

Stichwörter: Gasphasenreaktionen · Gold-Carbene · Methanaktivierung · Quantenchemische Rechnungen

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 441–444
Angew. Chem. **2016**, 128, 452–455

- [1] a) A. E. Stevens, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6449–6450; b) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4373–4378; c) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2605–2612; d) K. K. Irikura, J. L. Beau-

- champ, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 75–85; e) D. Stöckigt, H. Schwarz, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2817–2819; f) K. L. Wilson, B. T. Cooper, S. W. Buckner, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1993**, 7, 844–847; g) D. Schröder, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5857–5864; h) H. H. Cornehl, C. Heine-mann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, 14, 992–999; i) C. A. Schalley, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, 14, 317–326; j) Q. Chen, K. J. Auberry, B. S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, 176–181, 1–14; k) C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2685–2689; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2831–2835; l) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2003**, 22, 3809–3819; m) K. Koszinowski, M. Schlangen, D. Schröder, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, 237, 19–23; n) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2004**, 23, 1132–1139; o) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2005**, 24, 2214–2223; p) A. Božović, S. Feil, G. K. Koyanagi, A. A. Viggiano, X. H. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, D. K. Bohme, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11605–11610; q) A. Fedorov, E. P. A. Couzijn, N. S. Nagornova, O. V. Boyarkin, T. R. Rizzo, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13789–13798; r) A. Fedorov, L. Batiste, A. Bach, D. M. Birney, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12162–12171; s) V. J. F. Lapoutre, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. Oomens, J. M. Bakker, A. Sweeney, A. Moorkherjee, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 4115–4126; t) L. Batiste, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9296–9307; u) D. H. Ringger, I. J. Kobylanskii, D. Serra, P. Chen, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14270–14281; v) S. Zhou, M. Schlangen, J. Li, X.-N. Wu, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 9629–9631.
- [2] Für jüngste Übersichtsartikel über verschiedenste Aspekte der Methanaktivierung in der Gasphase, siehe: a) H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10096–10115; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10276–10297; b) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5544–5555; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 5638–5650; c) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, 54, 1413–1431; d) H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **2015**, 629, 91–101.
- [3] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4999–5006.
- [4] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8344–8351.
- [5] a) A. K. Chowdhury, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5336–5343; b) J. R. Brown, P. Schwerdtfeger, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, 13, 485–492; c) T. H. Li, X. Y. Liu, S. W. Yu, N. Zhao, S. Q. Liu, X. Y. Ao, X. G. Xie, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, 899, 18–24; d) W. S. Taylor, C. C. Matthews, A. J. Hicks, K. G. Fancher, L. C. Chen, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 943–951.
- [6] M. T. Bowers, J. B. Landenslager, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4711–4712.
- [7] a) J. Loos, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 1073–1076; b) B. Butschke, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **2009**, 28, 4340–4349.
- [8] a) D. Schröder, J. Hrušák, R. H. Hertwig, W. Koch, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, 14, 312–316; b) R. H. Hertwig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12253–12260; c) D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 624–632; d) D. Schröder, R. Wesendrup, R. H. Hertwig, T. K. Dargel, H. Grauel, W. Koch, B. R. Bender, H. Schwarz, *Organometallics* **2000**, 19, 2606–2615; e) N. J. Barnett, L. V. Slipchenko, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 7474–7481.
- [9] a) F.-X. Li, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 133114; b) F.-X. Li, C. S. Hinton, M. Citir, F. Liu, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 024310; c) A. Dorta-Urra, A. Zanchet, O. Roncero, A. Aguado, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 091102.

- [10] a) K. K. Irikura, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8733–8740; b) F. Aguirre, J. Husband, C. J. Thompson, R. B. Metz, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 466–470; c) X. H. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5882–5888.
- [11] C. Heinemann, R. H. Hertwig, R. Wesendrup, W. Koch, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 495–500.
- [12] H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442–4454; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580–4593.
- [13] Wir haben versucht, auch die Reaktionen der Carbenkomplexe $[M(CH_2)]^+$ der übrigen Münzmetalle ($M = Cu, Ag$) mit Methan zu untersuchen, jedoch gelang es nicht, $[M(CH_2)]^+$ -Ionen mit ausreichender Intensität zu erzeugen; dies hängt vermutlich mit

der schwachen Metall-Carben-Bindung dieser Systeme zusammen: $BDE(Cu^+-CH_2) = 267 \text{ kJ mol}^{-1}$; $BDE(Ag^+-CH_2) \geq 107 \text{ kJ mol}^{-1}$. Literatur: a) P. B. Armentrout, L. S. Sunderlin, E. R. Fisher, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4436–4437; b) E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1674–1683; c) Y. M. Chen, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11424–11431; d) W. S. Taylor, C. C. Matthews, K. S. Parkhill, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 356–365.

Eingegangen am 6. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 18. November 2015