



Carboxylierung von Methylacrylat durch das Kohlendioxid-Radikal-anion in Wasserclustern**

Amou Akhgarnusch, Robert F. Höckendorf, Qiang Hao, K. Philip Jäger, Chi-Kit Siu* und Martin K. Beyer*

Professor Wolfgang Domcke zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit dem wachsenden Interesse an der Verwendung von Kohlendioxid (CO₂) als C₁-Baustein in der chemischen Synthese^[1,2] und als Wasserstoff-Speichermaterial^[3] haben die Mechanismen der CO₂-Aktivierung auf molekularer Ebene große Aufmerksamkeit in Gasphasenstudien erlangt.^[4] Für die Anwendung ist die Umsetzung von CO₂ mit Olefinen von besonderem Interesse.^[2] Abhängig von den Reaktionsbedingungen erfolgt die Carboxylierung von Methylacrylat (MA, CH₂=CHCOOCH₃) in elektrochemischen Synthesen^[5–7] durch Addition von CO₂ an das Methylacrylat-Radikal anion MA^{·-} oder durch Addition des Kohlendioxid-Radikal anions CO₂^{·-} an das neutrale MA.^[6] Um zu einem Verständnis des Mechanismus dieser Reaktion in wässrigen Medien auf molekularer Ebene zu kommen, untersuchen wir die Addition von CO₂^{·-} an MA in Wasserclustern in der Gasphase mit einer Kombination aus Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz(FT-ICR)-Massenspektrometrie und quantenchemischen Rechnungen.

CO₂^{·-}(H₂O)_n, n ≈ 50–100, wird in einer Laserverdampfungssonne erzeugt^[8–10] und in die ICR-Zelle überführt, wo die Cluster mit MA bei einem Druck von 7.5 × 10⁻⁹ mbar stoßen können. Die Massenspektren in Abbildung 1 zeigen deutlich die quantitative Aufnahme von einem Molekül MA durch die CO₂^{·-}(H₂O)_n-Cluster, das auch im Cluster verbleibt. Die Reaktion wird von der schwarzkörperstrahlungsinduzierten Dissoziation (BIRD) von Wassermolekülen aus den Clustern begleitet.^[11] Nach einer Reaktionszeit von 35 s sind die Cluster zu [CO₂,MA,H₂O]^{·-} geschrumpft, aus dem wie-

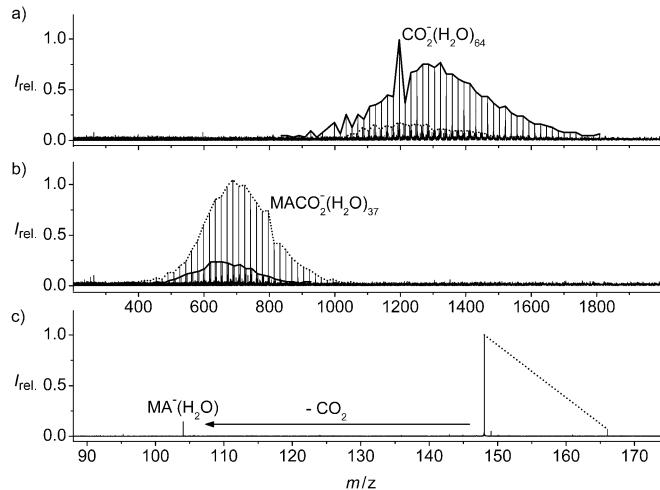


Abbildung 1. Massenspektren der Reaktion von CO₂^{·-}(H₂O)_n, n ≈ 50–100, mit CH₂=CHCOOCH₃ (MA) bei einem Druck von 7.5 × 10⁻⁹ mbar nach a) 0 s, b) 7 s und c) 35 s Reaktionszeit.

derum ein neutrales CO₂ unter Bildung von [MA,H₂O]^{·-} verdampft. Dieses monohydratisierte Methylacrylat-Radikal anion zerfällt durch den Verlust des Elektrons. Die letzte Stufe der Reaktion kann quantitativ mit einem kinetischen Modell, bestehend aus Reaktionsschritten erster Ordnung, angepasst werden (Details siehe Hintergrundinformationen).

Zur Entwicklung einer quantitativen Anpassungskurve für die Reaktionskinetik und um die thermochemischen Informationen aus den Daten ableiten zu können, wurden die Intensitäten der Reaktant- und Produktcluster über alle Clustergrößen aufsummiert, ihre durchschnittliche Clustergröße berechnet und als Funktion der Zeit aufgetragen. Abbildung 2a zeigt, dass die Reaktion ein Verhalten pseudoerster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_{\text{abs}} = 1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ aufweist. Dieser Wert passt gut zu theoretischen Abschätzungen der Reaktionsgeschwindigkeit, die nach der „hard-sphere average dipole orientation“ (HSA)-Theorie $k_{\text{HSA}} = 1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ beträgt und nach dem „surface charge capture“ (SCC)-Modell $k_{\text{SCC}} = 2.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ beträgt.^[12] Diese Werte entsprechen Effektivitäten von $\Phi_{\text{HSA}} = 114\%$ und $\Phi_{\text{SCC}} = 60\%$.

Eine nanokalorimetrische Anpassung^[10,13] (Abbildung 2b,c) zeigt, dass während der Aufnahme von MA durchschnittlich (2.2 ± 0.5) Wassermoleküle aus dem Cluster verdampfen, was einer Reaktionsenthalpie von (−95 ± 22) kJ mol^{−1} entspricht.^[14] Die Aufnahme von genau einem

[*] M. Sc. A. Akhgarnusch, Dr. R. F. Höckendorf, K. P. Jäger,

Prof. Dr. M. K. Beyer

Institut für Physikalische Chemie

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)

E-Mail: beyer@phc.uni-kiel.de

Dr. Q. Hao, Dr. C.-K. Siu

Department of Biology and Chemistry

City University of Hong Kong

83 Tat Chee Avenue, Kowloon Tong, Hong Kong (China)

E-Mail: chiksiu@cityu.edu.hk

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-GZ BE2505/4-2), dem Deutschen Akademischen Austauschdienst im PPP Hong Kong (Projekt-ID 50750748), dem Research Grants Council, Hong Kong SAR (Grant No. G_HK006/10 und CityU 102911) und der City University of Hong Kong (Grant No. 7002817) für die Unterstützung dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302827> zu finden.

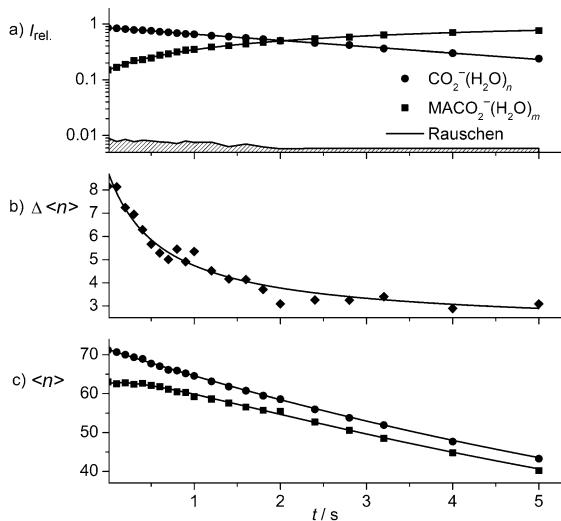
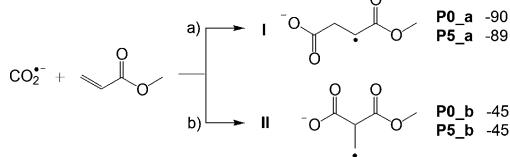


Abbildung 2. a) Kinetische Anpassung an die Reaktion von $\text{CO}_2^{+}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n \approx 50-100$, mit $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$, summiert über Reaktant- und Produktintensitäten. b) Nanokalorimetrische Anpassung an die Differenz der durchschnittlichen Clustergrößen von Reaktant und Produkt, $\Delta\langle n \rangle$, und c) der durchschnittlichen Clustergröße $\langle n \rangle$ als Funktion der Zeit.

Molekül MA zusammen mit der Exothermie der Reaktion deuten sehr stark auf die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen CO_2^{+} und MA hin. Das $[\text{CO}_2^{+}\text{MA}]^{+}$ -Radikal anion ist durch die Hydratation stabilisiert. Wenn die Hydrathülle auf nur ein Wassermolekül abgenommen hat, wird die neu gebildete C-C-Bindung wieder gebrochen, und ein neutrales CO_2 -Molekül verdampft aus dem Cluster.

Wie in Schema 1 gezeigt, kann die radikalische Addition von CO_2^{+} an die ungesättigte C=C-Bindung von MA zu zwei möglichen Isomeren führen, entweder zum Monome-



Schematische Darstellung der Reaktionen von MA mit CO_2^{+} . Die Reaktionsenthalpien ($\Delta H^\circ_0/\text{kJ mol}^{-1}$) für die Bildung der Produkte **Pn_a** und **Pn_b**, wobei n die Zahl der Wassermoleküle bezeichnet, wurden auf dem Niveau B3LYP/6-311 + + G(d,p) berechnet.

thiylsuccinat-Radikal anion (**I**) über Reaktionspfad (a) oder zum Monomethylmethylmalonat-Radikal anion (**II**) über Reaktionspfad (b). Isomer **I** ist voraussichtlich das stabileste Produkt, da es sich um ein sekundäres Radikal handelt, das zusätzlich durch die π -Konjugation mit der Esterfunktion stabilisiert wird. Außerdem ist die radikalische Addition an das terminale Kohlenstoffatom sterisch weniger gehindert.^[15] Diese Annahme wird durch Dichtefunktionalrechnungen bestätigt; Reaktion (a) und Reaktion (b), die zu den Geometrien **P0_a** und **P0_b** führen, sind für unsolvatisiertes CO_2^{+} exotherm mit -90 kJ mol^{-1} bzw. -45 kJ mol^{-1} (gerechnet auf

dem Niveau B3LYP/6-311 + + G(d,p)). Solvatation hat nur einen geringen Einfluss auf die Reaktionsenergien; für $\text{CO}_2^{+}(\text{H}_2\text{O})_5$ ist die Reaktion (a) mit -89 kJ mol^{-1} (**P5_a**) exotherm, Reaktion (b) mit -45 kJ mol^{-1} (**P5_b**). Die berechnete Exothermie für die Bildung des thermodynamisch günstigeren **P5_a** stimmt innerhalb der Fehlertoleranz mit dem experimentell ermittelten nanokalorimetrischen Wert von $(-95 \pm 22) \text{ kJ mol}^{-1}$ überein.

Die Reaktionsmechanismen sind einfach, wie in Abbildung 3 für einen Cluster der Größe $n=5$ dargestellt. Bei der Reaktion (a) ist MA auf dem Cluster solvatisiert und bildet

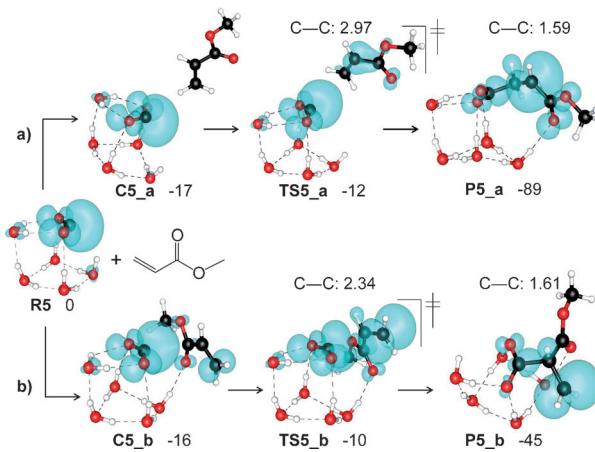


Abbildung 3. Mechanismus für die Reaktion von MA mit $\text{CO}_2^{+}(\text{H}_2\text{O})_5$. Die Geometrien und die Spindichteverteilungen wurden auf dem Niveau B3LYP/6-311 + + G(d,p) berechnet. Alle Energien (in kJ mol^{-1}) sind relativ zu der des Reaktanten (d.h. MA + $\text{CO}_2^{+}(\text{H}_2\text{O})_5$) angegeben. Die Längen der neu gebildeten C-C-Bindung sind in Ångström dargestellt.

den Komplex **C5_a** mit einer Bindungsenergie von nur -17 kJ mol^{-1} , was etwa der Hälfte der Bindungsenergie eines Wassermoleküls entspricht. Dieser schwach gebundene Komplex erfährt einen radikalischen Angriff durch das CO_2^{+} auf das terminale Olefin-Kohlenstoffatom über die Übergangsstruktur **TS5_a** mit einem großen C-C-Abstand von 2.97 \AA und einer Energiebarriere von nur 5 kJ mol^{-1} . Die Reaktion wird thermodynamisch durch die Bildung der starken C-C-Bindung (1.59 \AA) angetrieben; das Radikal im Produkt **P5_a** ist durch π -Konjugation stabilisiert. Die Rechnungen sind konsistent mit den experimentellen Beobachtungen; es kann nur ein Molekül MA vom Cluster aufgenommen werden, da die Bindung zum einem weiteren Molekül sehr schwach und ineffizient sein wird.

Der alternative Reaktionspfad (b) umfasst ebenfalls einen intermediären Komplex **C5_b** mit einer MA-Bindungsenergie von -16 kJ mol^{-1} , ähnlich **C5_a**. In der Übergangsstruktur **TS5_b**, die zum Produkt **P5_b** führt, befindet sich der Radikalcharakter hauptsächlich am primären Kohlenstoffatom. Sie liegt 2 kJ mol^{-1} höher als **TS5_a**. Der Reaktionspfad (b) ist weniger wahrscheinlich, weil die Barriere etwas höher liegt und das resultierende Produkt **P5_b** thermodynamisch weniger stabil ist. Die Rückreaktion für **P5_b** mit einer Barriere von 35 kJ mol^{-1} (weniger ist als die Energie, die zum Ver-

dampfen eines Wassermoleküls nötig ist) ist im Cluster möglich. Sobald jedoch **P5_a** erreicht ist, ist die Wahrscheinlichkeit, das Produkt durch Verdampfen von Wassermolekülen zu stabilisieren, größer als für den C-C-Bindungsbruch mit einer Energiebarriere von 77 kJ mol^{-1} .

Die experimentell beobachtete Abspaltung von CO_2 aus $[\text{CO}_2, \text{MA}, \text{H}_2\text{O}]^-$ lässt darauf schließen, dass die neu gebildete C-C-Bindung stabiler gegen homolytischen als gegen heterolytischen Bindungsbruch ist. Um mehr über diesen Zerfallskanal zu erfahren, berechneten wir die Potentialfläche für die letzten Reaktionsschritte, d.h. die CO_2 -Eliminierung gefolgt vom Elektronenverlust für den Produktcluster $n=1$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt. In der

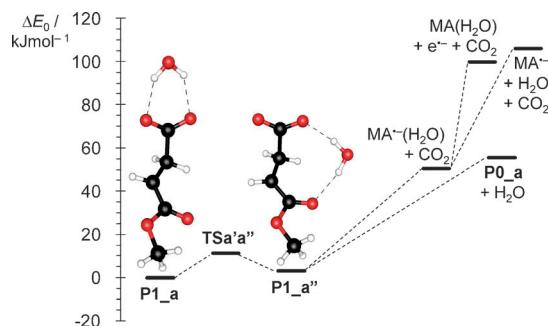


Abbildung 4. Potentialfläche für die Zerfallsanäle von $[\text{CO}_2, \text{MA}, \text{H}_2\text{O}]^-$ (**P1_a**) berechnet auf B3LYP/6-311++G(d,p) Niveau. Die experimentell beobachtete CO_2 -Eliminierung wird energetisch um 5 kJ mol^{-1} gegenüber dem Verlust von Wasser begünstigt. Auch hat die Elektronenabgabe aus $\text{MA}^-(\text{H}_2\text{O})$ eine um 6 kJ mol^{-1} niedrigere Energie als der Verlust von H_2O .

Struktur **P1_a** im globalen Minimum der Potentialfläche weist H_2O zwei Wasserstoffbrücken zur Carboxylatgruppe auf. Bevor CO_2 verdampfen kann, muss H_2O eine andere Bindungsstelle einnehmen, um **P1_a''** zu bilden. **P1_a''** liegt energetisch nur 3 kJ mol^{-1} über **P1_a**. Die CO_2 -Eliminierung aus **P1_a''** ist mit 47 kJ mol^{-1} endotherm, was zu einer Gesamtbindungsenergie von 50 kJ mol^{-1} zwischen neutralem CO_2 und dem einfach hydratisierten Methylacrylatradikal anion führt, 5 kJ mol^{-1} weniger als die Bindungsenergie von Wasser an **P0_a**. Der adiabatische Elektronenverlust aus $\text{MA}^-(\text{H}_2\text{O})$ benötigt weitere 50 kJ mol^{-1} , 6 kJ mol^{-1} weniger als der potenziell konkurrierende Verlust von Wasser, der zum unsolvatisierten MA^- führt.

Experiment und Theorie in der Gasphase liefern ein mechanistisches Verständnis der elektrochemischen Studien in kondensierter Phase.^[5–7] Das carboxylierte Radikalanion kann auf zwei Wegen gebildet werden: entweder durch Addition von CO_2^- an neutrales Methylacrylat oder durch Addition von neutralem CO_2 an das Methylacrylatradikal anion. Der Zerfall des Produkts wird bevorzugt als Rückreaktion des zweiten Reaktionspfads auftreten. Die Ergebnisse zeigen, dass die Chemie von CO_2 in Gegenwart eines überzähligen Elektrons sehr subtil ist. Die gute Nachricht ist, dass sich C-C-Bindungen zwischen CO_2^- und Olefinen leicht bilden, mit signifikanten Bindungsstärken und moderaten Energiebarrieren. Um die intakten Produkte zu erhalten, müssen diese

stabilisiert werden, bevor es zum Verlust des neutralen CO_2 kommt.

Experimentelles

Die Experimente wurden an einem modifizierten FT-ICR-Massen spektrometer Bruker/Spektrospin CMS47X durchgeführt, das zuvor ausführlich beschrieben wurde.^[9,10] Clusterionen der Zusammensetzung $\text{CO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ werden durch Laserverdampfung eines festen Zink-Targets und nachfolgende Überschallexpansion des Plasmas im Helium-Trägergas, das Spuren von Wasserdampf und Kohlendioxid enthält, erzeugt.^[10] Um Schwankungen in der Clustergrößenverteilung zu minimieren, werden zuerst der Verdampfungslaser und der Frequenzverdopplungskristall mit 20 Laserpulsen aufgeheizt, gefolgt von 20 Laserpulsen bei 10 Hz und 5 mJ Pulsennergie zum Füllen der ICR-Zelle. Die Reaktionszeit wird ab dem nominellen Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$, zu dem das Befüllen der Zelle abgeschlossen ist, angegeben. Reaktionsprodukte werden schon bei nominell 0 s beobachtet, da die Cluster dem Reaktionsgas schon für bis zu 2 s ausgesetzt waren. Methylacrylat (Fluka, >99.5 %) wurde in die Zelle des Massenspektrometers über ein Nadelventil bei einem konstanten Druck von $7.5 \times 10^{-9} \text{ mbar}$ überführt. Der Druck wurde wie zuvor beschrieben kalibriert.^[16] Die Reaktion wird durch Aufnahme von Massenspektren bei unterschiedlichen Reaktionszeiten verfolgt. Für die quantenchemischen Rechnungen wurde das Programm paket Gaussian 09^[17] verwendet. Alle Rechnungen wurden mit der Dichtefunktionaltheorie auf dem Niveau B3LYP/6-311++G(d,p) durchgeführt.

Eingegangen am 5. April 2013

Online veröffentlicht am 10. Juli 2013

Stichwörter: Alkene · Carboxylierungen · Elektrochemie · Kalorimetrie · Kohlendioxid

- [1] a) W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221; b) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992; c) K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, S. C. E. Tsang, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 893–899.
- [2] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510–8537.
- [3] a) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4026–4029; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962–3965; b) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, J. R. Noyes, W. Bumann, M. Beller, *Chem. Commun.* **2009**, 4185–4187.
- [4] a) R. N. Compton, P. W. Reinhardt, C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3821–3827; b) C. E. Klots, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4172–4172; c) M. Knapp, O. Echt, D. Kreisle, T. D. Märk, E. Recknagel, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *126*, 225–231; d) D. Schröder, C. A. Schalley, J. N. Harvey, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *187*, 25–35; e) T. Tsukuda, T. Nagata, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8476–8483; f) K. Sudoh, Y. Matsuyama, A. Muraoka, R. Nakanishi, T. Nagata, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *433*, 10–14; g) M. Z. Kamrath, R. A. Relph, M. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15508–15511; h) R. F. Höckendorf, C.-K. Siu, C. van der Linde, O. P. Balaj, M. K. Beyer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8433–8435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8257–8259; i) R. F. Höckendorf, Q. Hao, Z. Sun, B. S. Fox-Beyer, Y. Cao, O. P. Balaj, V. E. Bondybey, C.-K. Siu, M. K. Beyer, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 3824–3835; j) H. Dossman (Soldi-Lose), C. Afonso, D. Lesage, J.-C. Tabet, E. Uggerud, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7044–7047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6938–6941; k) K. J. Breen, A. F. DeBlase, T. L. Guasco, V. K. Voora, K. D. Jordan, T. Nagata, M. A. Johnson, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*,

- 903–912; l) B. J. Knurr, J. M. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18804–18808; m) E. Surber, R. Mabbs, T. Habteyes, A. Sanov, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4452–4458; n) L. Velarde, T. Habteyes, A. Sanov, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 114303; o) T. Habteyes, L. Velarde, A. Sanov, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *424*, 268–272; p) T. Habteyes, L. Velarde, A. Sanov, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154301; q) R. F. Höckendorf, K. Fischmann, Q. Hao, C. van der Linde, O. P. Balaj, C.-K. Siu, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.*, DOI: 10.1016/j.ijms.2013.05.027.
- [5] D. A. Tyssee, J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer, J. L. Chruma, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 4809–4812.
- [6] D. A. Tyssee, M. M. Baizer, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2819–2823.
- [7] D. A. Tyssee, M. M. Baizer, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2823–2828.
- [8] a) V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6978–6979; b) T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511–6512; c) S. Maruyama, L. R. Anderson, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **1990**, *61*, 3686–3693.
- [9] C. Berg, T. Schindler, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4870–4884.
- [10] R. F. Höckendorf, O. P. Balaj, C. van der Linde, M. K. Beyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3772–3779.
- [11] a) D. Thölmann, D. S. Tonner, T. B. McMahon, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2002–2004; b) M. Sena, J. M. Riveros, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1994**, *8*, 1031–1034; c) P. D. Schnier, W. D. Price, R. A. Jockusch, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7178–7189; d) T. Schindler, C. Berg, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 301–308; e) B. S. Fox, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6386–6392; f) R. C. Dunbar, *Mass Spectrom. Rev.* **2004**, *23*, 127–158; g) O. P. Balaj, C. B. Berg, S. J. Reitmeier, V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *279*, 5–9.
- [12] G. Kummerlöwe, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *244*, 84–90.
- [13] W. A. Donald, R. D. Leib, J. T. O'Brien, M. F. Bush, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3371–3381.
- [14] a) C. Hock, M. Schmidt, R. Kuhnen, C. Bartels, L. Ma, H. Haerland, B. von Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 073401; b) W. A. Donald, R. D. Leib, M. Demireva, B. Negru, D. M. Neumark, E. R. Williams, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2–12.
- [15] B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 771–782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 753–764.
- [16] a) J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, *33*, 149–153; b) T. Schindler, C. Berg, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1114–1120; c) C. van der Linde, R. F. Höckendorf, O. P. Balaj, M. K. Beyer, *Low Temp. Phys.* **2010**, *36*, 411–416; d) R. F. Höckendorf, C. van der Linde, O. P. Balaj, I. Herber, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *300*, 44–49.
- [17] Gaussian 09 (Revision B.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.