Protonen on Tour – DFT-Studie zur H^+-Wanderung in [1.1.1]- und [2.2.2]-Cryptanden

Protons on Tour – DFT-study of H^+-Migration in [1.1.1]- and [2.2.2]-Cryptands

Ralph Puchta, Michael Galle und Nico J. R. van Eikema Hommes

Computer-Chemie-Centrum, Nägelsbachstraße 25, D-91052 Erlangen, Deutschland

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. Puchta. E-mail: ralph.puchta@chemie.uni-erlangen.de

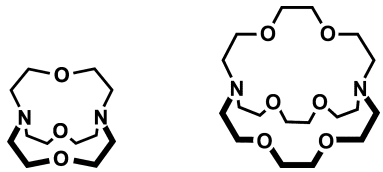
Z. Naturforsch. **61b,** 1327 – 1334 (2006); eingegangen am 31. Juli 2006

DFT-calculations (RB3LYP/LANL2DZp) show that the migration of a proton inside [1.1.1]- and [2.2.2]-cryptand from one nitrogen atom to the other follows different paths. While the proton in [H⊂1.1.1]-cryptand moves *via* an ether oxygen atom (activation energy: 19.2 kcal/mol), the proton in [H⊂2.2.2]-cryptand moves directly from one nitrogenatom to the other (activation energy: 16.1 kcal/mol). Our calculations rule out the application of doubly protonated [2.2.2]-cryptands as anion hosts.

Key words: Cryptands, Proton Migration, DFT

Einleitung

Die Erweiterung der zweidimensionalen Protonenschwämme wie 1,8-Bisdimethylaminonaphthalin [1] in die dritte Dimension führt u. a. zu bicyclischen Cryptanden. Sie sind sowohl Protonenfallen, als auch gut geeignet, um Metallionen sogar selektiv zu komplexieren [2 – 6]. Ihr kleinster Vertreter ist 4,10,15-Trioxa-1,7-diazabicyclo[5.5.5]heptadecan (**1**), nach heutiger Kurzschreibweise [1.1.1]-Cryptand, der von Cheney und Lehn 1972 erstmals synthetisiert wurde (Schema 1) [7]. Bereits hierbei war aufgefallen, dass sich synthesebedingt zwei Protonen im Innenraum befinden, daher auch die Bezeichnung Protonencryptand. Mit starker Base ließ sich nur ein Proton aus dem Hohlraum entfernen. Ein Proton-Deuteron-Austausch konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Die einzige Möglichkeit, die Protonen aus dem Käfig zu entfernen, war der Austausch gegen ein Lithiumion. Experimentelle Untersuchungen lassen sogar vermuten, dass die Protonen beim Aufbau des Käfigs als Templat wirken [8 – 10]. Durch IR-Spektroskopie konnte eindeutig gezeigt werden, dass das Proton in $[H \subset \mathbf{1}]^+$ kovalent an eines der beiden Stickstoffatome gebunden ist [11]. Der Abstand der beiden N-Atome von *ca.* 3.5 Å legt aber nahe, dass das Proton im Käfig beweglich ist. Dies wird zusätzlich durch die in den IR-Spektren sichtbare schwächere Bindung des Protons in $[H \subset \mathbf{1}]^+$ als in $[2H \subset \mathbf{1}]^{2+}$ gestützt [11]. Umeyama untersuchte 1980 in einer *ab initio* (HF/4-31G) Studie



Schema 1. [1.1.1]-Cryptand **1** und [2.2.2]-Cryptand **2**.

die Protonenwanderung in einem Modell für [1.1.1]-Cryptand **1**, bestehend aus zwei Ammoniak- und drei Wassermolekülen. Er konnte zeigen, dass die Protonenwanderung von einem Stickstoffatom zum anderen über die Ethersauerstoffatome führt [12].

Für den [1.1.1]-Cryptanden **1** konnte experimentell nachgewiesen werden, dass bei der Protonierung das H^+-Ion von außen in den Käfig eintritt (z. B. aus dem Lösungsmittel oder aus zugegebener Säure) und nicht, wie bei der Protonierung von 1,6-Diazabicyclo[4.4.4]tetradecan, aus der aliphatischen Kette stammt [11, 13 – 15].

Neben Protonenwanderung und Protonierung stand bei [1.1.1]-Cryptand auch die Konformationsanalyse im Blickpunkt des Interesses. Hierbei erwies sich der Cryptand **1** sowohl in semiempirischen Rechnungen (CNDO2) als auch in Kraftfeldrechnungen (MM2) als relativ starr, und so ist auch einsichtig, dass nur die *endo-endo*-Konformation beim [1.1.1]-Cryptanden **1** von Bedeutung ist [16].

Ebenso wie für [1.1.1]-Cryptand (**1**) wurde auch für den nächst größeren hochsymmetrischen

0932–0776 / 06 / 1100–1327 $ 06.00 © 2006 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

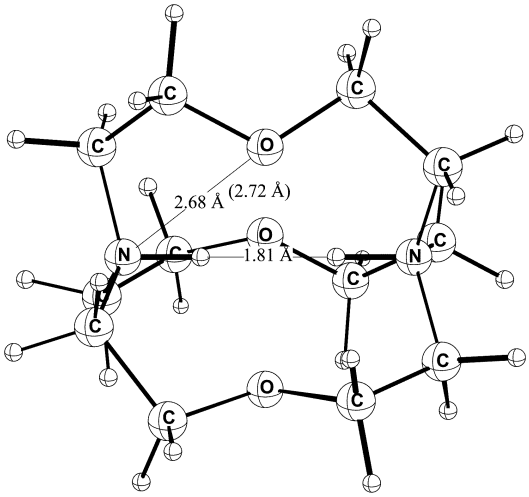


Abb. 1. Doppelt protoniertes $[2H \subset \mathbf{1}]^{2+}$: Vergleich der berechneten (B3LYP/LANL2DZp) und der gemittelten röntgenographischen Abstände (in Klammern); $d_{N\text{-}N}$ (Röntgenstruktur): 3.91 Å, $d_{N\text{-}N}$ (RB3LYP/LANL2DZp): 3.86 Å.

[2.2.2]-Cryptanden (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan) (**2**) (Schema 1) eine hohe Protonenaffinität beobachtet. Eingelagerte Protonen lassen sich kaum mehr aus den Hohlräumen entfernen [17, 18]. Auch **2** eignet sich sehr gut zum Einschluss von Protonen, wie für $[2H\subset\mathbf{2}]^{2+}$ durch Kristallstrukturbestimmung gezeigt werden konnte [19].

Mit dieser Studie wollen wir zeigen, dass der Weg des Protons in $[H \subset \mathbf{1}]^+$ von einem zum anderen Stickstoffatom, auch unter Berücksichtigung des ganzen Moleküls, über die Ethersauerstoffatome führt, und überprüfen, ob auch im Falle von $[H \subset \mathbf{2}]^+$ die Ethersauerstoffatome Teil des Wegs sind, oder die H^+-Übertragung direkt von Stickstoffatom zu Stickstoffatom erfolgt.

Computerchemische Methode

Alle Strukturen wurden, falls nicht anders vermerkt, vollständig mit Gaussian98 [20] auf B3LYP [21]/D95V [22], in der Implementation von LANL2DZ [23] und erweitert mit Polarisationsfunktionen (LANL2DZp) [24, 25] optimiert und mittels Berechnung der harmonischen Schwingungsfrequenzen eindeutig als Grundzustand bzw. Übergangszustand charakterisiert.

Wie Vergleichsrechnungen zeigen, gibt diese Methode Strukturen (Abb. 1) und Gasphasenprotonenaffinitäten (Tab. 1) gut wieder.

Tab. 1. Experimentelle und berechnete (RB3LYP/LANL2DZp) Protonenaffinitäten im Vergleich.

	Protonenaffinität (exp.) [26] [kcal/mol]	Protonenaffinität (RB3LYP/LANL2DZp) [kcal/mol]
NH_3	−202.3	−206.0
Pyridin	−219.9	−222.1
1,8-Bis(dimethylamino) naphthalin	−241.5	−247.3
$[H \subset \mathbf{1}]^+$	–	−251.8
$[H \cap \mathbf{1}]^+$	–	−231.8
$[H \subset \mathbf{2}]^+$	–	−254.4
$[H \cap \mathbf{2}]^+$	–	−247.4
$N(CH_3)_3$	−224.8	−226.5
$N(C_2H_5OH)_3$	–	−246.0

Ergebnisse und Diskussion

*[1.1.1]-Cryptand (**1**)*

Vergleicht man die Protonenaffinitäten von 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin und innen protoniertem **1** und **2** (Tab. 1), so ist die berechnete Protonenaffinität mit 4.5 bzw. 7.1 kcal/mol deutlich höher als im einzig käuflichen *proton sponge* [27]. Die Cryptanden **1** und **2** erweisen sich somit, wie in den experimentellen Befunden schon angedeutet, als Protonenfallen. Der Grund für die hohe Protonenaffinität von **1** und **2** ist die zusätzliche Elektronendichte durch die freien Elektronenpaare der weiteren Donoratome. Die einzelnen Beiträge der jeweiligen Donorgruppen zur gesamten Protonenaffinität lassen sich aus der Differenz der Protonenaffinität von $N(C_2H_4OH)_3$ und $N(CH_3)_3$ ermitteln. Wie der Vergleich der Protonenaffinitäten von Trimethylamin und Triethanolamin zeigt, tragen die drei Sauerstoffatome 19.5 kcal/mol (also 6.5 kcal/mol pro Sauerstoffatom) zur Gasphasenprotonenaffinität bei. Das zweite Stickstoffatom in **1** liefert noch weitere −5.8 kcal/mol; vergleicht man dies mit der nahezu viermal so großen Stabilisierungsenergie (−19.9 kcal/mol) durch das zweite Stickstoffatom im Modell $(CH_3)_3NH^+ \ldots N(CH_3)_3$ (N-N-Abstand festgehalten wie in [1.1.1]-Cryptand), so zeigt sich, dass das zweite Stickstoffatom für die Protonenaffinität hauptsächlich als Brückenkopf fungiert. Die Protonierung an der Außenseite des Käfigs $[H \cap \mathbf{1}]^+$ stellt sich als analog zur Protonierung von tertiären Aminen dar.

Ebenso wie beim stark vereinfachten Modell von Umeyama [12], zeigen auch unsere Berechnungen für das komplette System, dass die Protonenwanderung durch den Cryptanden von einem Stickstoffatom zum anderen nur mittels katalytischer Beteiligung eines

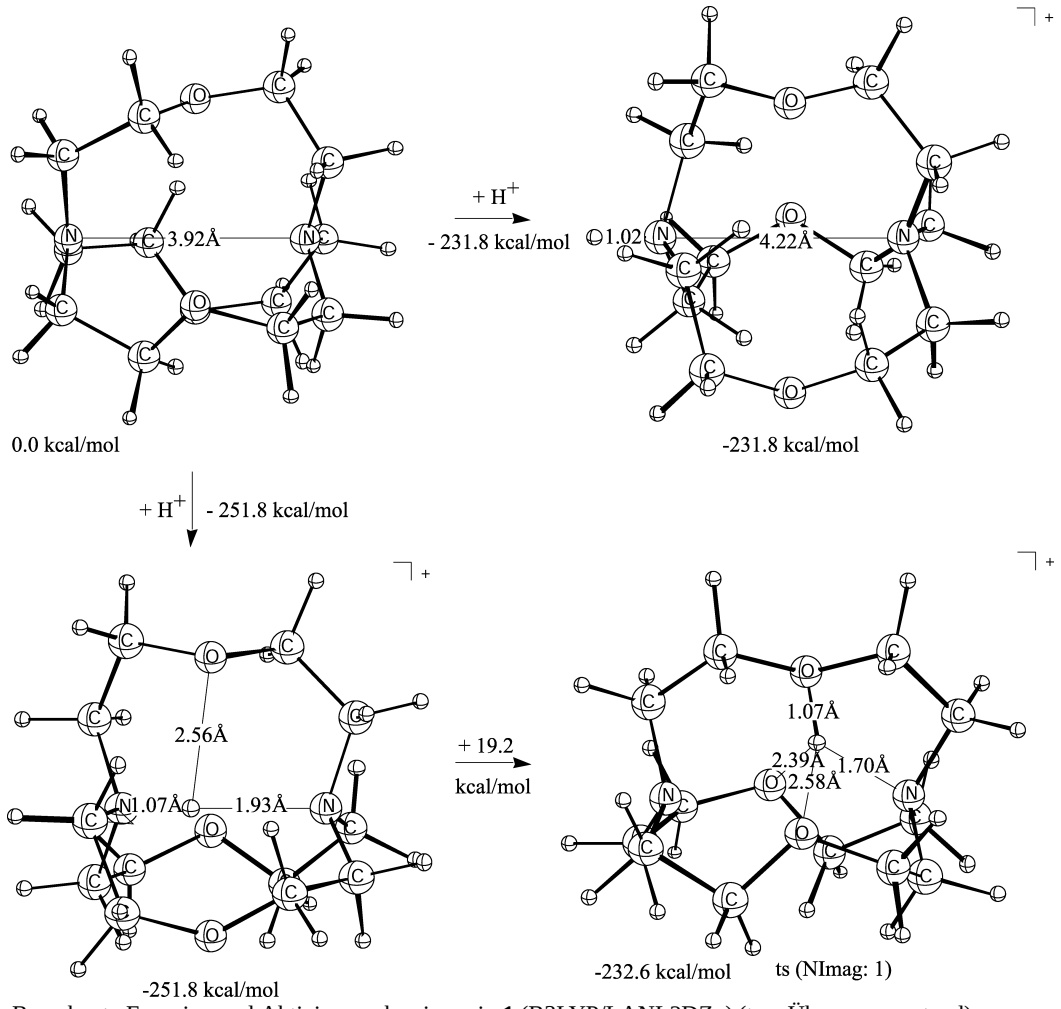


Abb. 2. Berechnete Energien und Aktivierungsbarrieren in **1** (B3LYP/LANL2DZp) (ts = Übergangszustand).

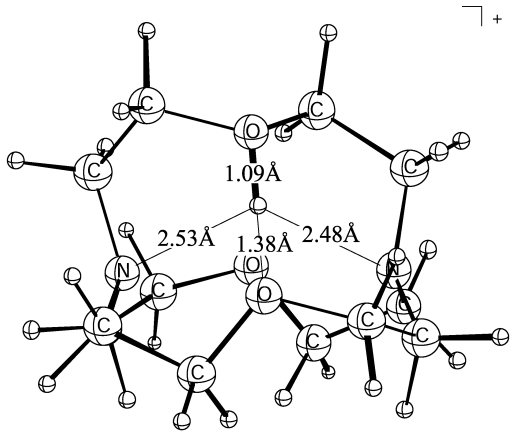


Abb. 3. Berechnete Struktur von O-protoniertem [1.1.1]-Cryptand (B3LYP/LANL2DZp).

Ethersauerstoffatoms möglich ist (Abb. 2). Die Protonenwanderung erfolgt in einem Schritt über einen Sattelpunkt erster Ordnung auf der Potentialhyperfläche. Die Aktivierungsbarriere beträgt 19.2 kcal/mol. Ginge man ohne Zwischenschritt direkt von einem Stickstoffatom zum anderen, so müsste man eine doppelt so hohe Energiebarriere (42.4 kcal/mol) und einen Sattelpunkt höherer Ordnung (mit drei imaginären Frequenzen) überwinden.

Aus den Rechnungen von Umeyama geht außerdem hervor, dass es ein lokales Minimum mit protoniertem Sauerstoffatom geben könnte. Unsere Rechnungen zeigen, dass eine solche Struktur, stabilisiert durch eine Wasserstoffbrücke zu einem zweiten Ethersauerstoffatom, existiert. Sie liegt allerdings um 0.4 kcal/mol höher als der Übergangszustand (19.6 kcal/mol bezogen

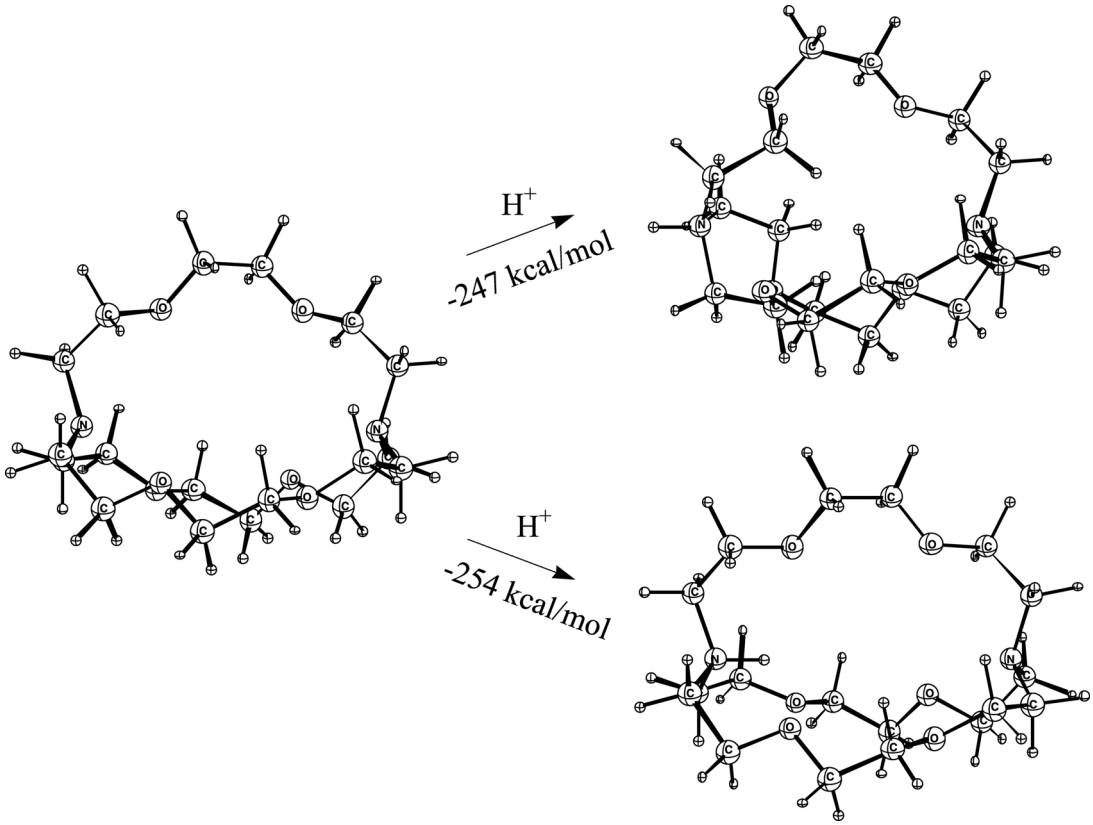


Abb. 4. Die erste Protonierung des [2.2.2]-Cryptanden **2** (B3LYP/LANL2DZp).

auf $[H \subset \mathbf{1}]^+$) (Abb. 3) und spielt deswegen bei der Protonenwanderung keine Rolle. Man darf jedoch erwarten, dass sie an der Protoneneinlagerung in [1.1.1]-Cryptand (**1**) beteiligt ist.

*[2.2.2]-Cryptand (**2**)*

Auch in [2.2.2]-Cryptand (**2**) ist die *endo*-Protonierung des Cryptandgerüsts begünstigt. Dies zeigen neben Experimenten auch klassische Moleküldynamiksimulationen [28]. Bei der Einlagerung des ersten Protons in den Innenraum werden 254.4 kcal/mol frei. Damit ist der Einschluss um 7 kcal/mol gegenüber der exocyclischen Protonierung begünstigt. Das Proton wird im Inneren des Wirts nicht nur durch die Elektronendichte der Ethersauerstoffatome stabilisiert. Zusätzlich muss sich das protonierte Stickstoffatom nicht aus der in **2** vorgegebenen *in/in*-Form in eine *in/exo*-Konformation umwandeln (Abb. 4).

Versucht man in $[H \subset \mathbf{2}]^+$ mittels einer intramolekularen Reaktion das Proton von einem zum anderen Stickstoffatom zu übertragen, so sind wieder zwei Wege denkbar. Der kurze Weg führt direkt durch die Mitte des Cryptanden von einem Stickstoffatom zum anderen, der zweite bezieht die beiden Ethersauerstoffatome in Zwischenstufen mit ein, analog **1**.

Bei einer H^+-Übertragung unter Einbeziehung der Ethersauerstoffatome muss bei $[H \subset \mathbf{2}]^+$ ein um 22.4 kcal/mol höher liegendes Tautomer ausgebildet werden. Das Tautomer stabilisiert sich über eine Wasserstoffbrücke zu einem Sauerstoffatom einer gegenüberliegenden Kette. Diese Stabilisierung ist auch für 18-Krone-6, die monocyclische Variante des Käfigs, von Yamabe *et al.* quantenchemisch berechnet worden. Vergleicht man die für 18-Krone-6 berechnete Protonenaffinität mit der für das am Ethersauerstoff protonierte $[H \subset \mathbf{2}]^+$-Tautomer, so zeigt sich, dass die von uns berechneten Werte etwas höher liegen als bei Yamabe *et al.*, was sich mit der kürzeren und damit stärkeren H-Brücke in diesem Isomer des protonierten **1** erklärt [29]. Zusätzlich zur energetisch ungünsti-

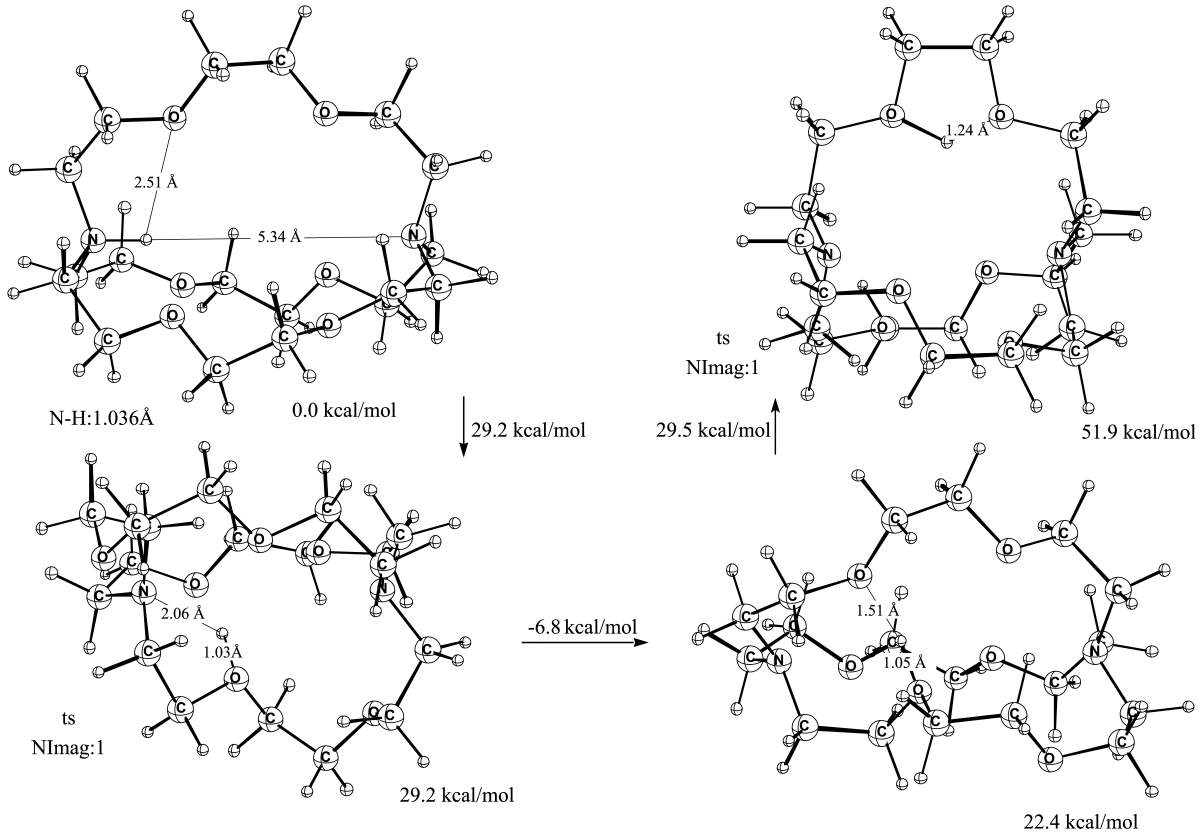


Abb. 5. Berechnete Aktivierungsbarriere in **2**: Der Weg über das Ethersauerstoffatom.

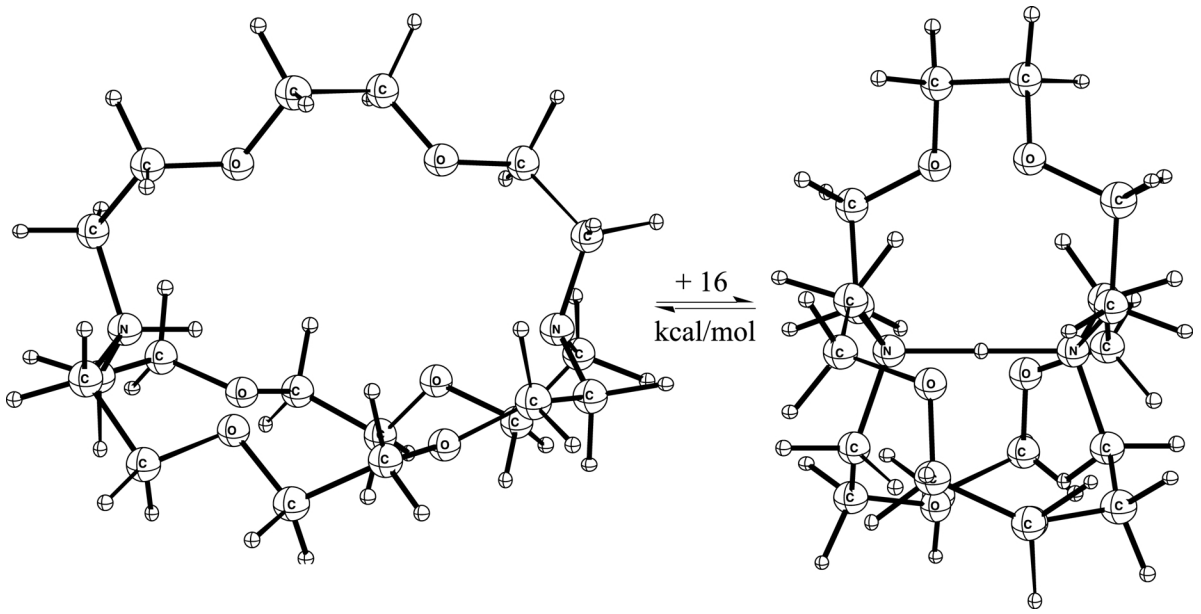


Abb. 6. Berechnete Aktivierungsbarriere in **2** – direkte Protonenwanderung.

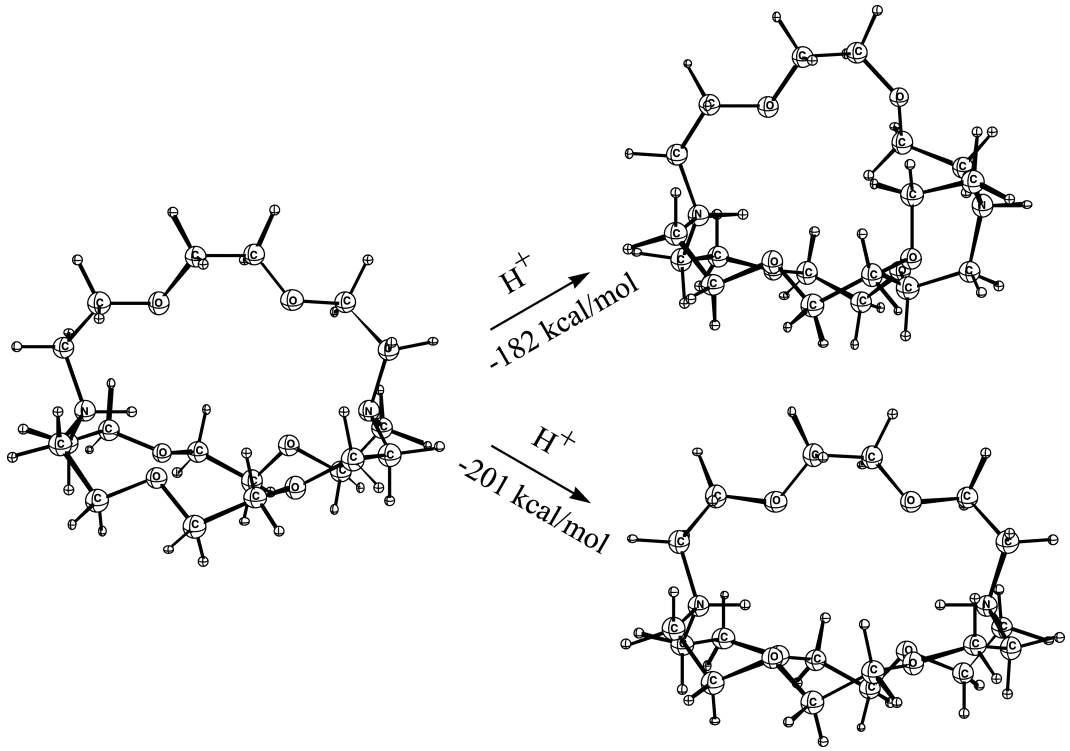


Abb. 7. Zweite Protonierung von $[H \subset \mathbf{2}]^+$.

gen, tautomeren Zwischenstufe treten auf diesem Weg zwei Übergangszustände mit einer (bezogen auf das jeweilige Edukt) hohen Energiebarriere von jeweils knapp 30 kcal/mol auf. Somit liegt der Übergangszustand für den Wechsel des Protons von einem Sauerstoffatom zum nächsten in der Kette rund 50 kcal/mol über $[H \subset \mathbf{2}]^+$. Der Ursprung für die deutlich höheren Energien des Tautomers bzw. der Übergangszustände von $[H \subset \mathbf{2}]^+$ ist in den deutlich verzerrten Gerüststrukturen zu suchen (Abb. 5).

Geht man in $[H \subset \mathbf{2}]^+$ direkt durch die Mitte des Cryptanden, so durchläuft man nur einen Übergangszustand mit D_3-Symmetrie mit einer Energiebarriere von 16.1 kcal/mol. Diese immer noch recht hohe Energiebarriere wird verständlich, wenn man die großen strukturellen Veränderungen im Molekül betrachtet. Der N-N-Abstand verkürzt sich auf die Hälfte, die stabilisierenden Proton-Sauerstoff-Wechselwirkungen werden durch eine Verlängerung des Abstandes H_N-O_{Ether} um rund 0.5 Å weitgehend aufgehoben. Das wandernde Proton wird zwar durch eine weitere Bindung zum zweiten Stickstoffatom stabilisiert, dafür wird aber die Bindung an das erste Stickstoffatom gleichzeitig stark geschwächt (Abb. 6).

Da die Energiebarriere mit 16.1 kcal/mol aber nur etwa halb so groß ist wie beim alternativen Weg über die Ethersauerstoffatome, ist davon auszugehen, dass die Einbeziehung dieser Sauerstoffatome bei der Protonenwanderung in [2.2.2]-Cryptand, im Gegensatz zu der in [1.1.1]-Cryptand, keine Bedeutung hat.

Wird durch weiteren Zusatz von Protonen $[H \subset \mathbf{2}]^+$ ein weiteres Mal protoniert, so stehen wieder zwei Möglichkeiten für die Bindung des zweiten Protons zur Verfügung (*endo* oder *exo*). Ebenso wie bei der ersten Protonierung ist auch bei der zweiten der Einbau des Protons in den Hohlraum mit 19 kcal/mol (*endo*) deutlich bevorzugt. Erwartungsgemäß fällt die Protonenaffinität gegenüber der ersten Protonierung deutlich ab, da der Ausgangskomplex bereits einfach positiv geladen ist. Der von **2** bereitgestellte Hohlraum ist, wie auch experimentell bekannt, groß genug für die Aufnahme von zwei Protonen. Ganz analog wie bei der ersten Protonierung wirken sich die Sauerstoffatome und die Beibehaltung der Konformation am zu protonierenden Stickstoffatom wieder stabilisierend aus (Abb. 7).

Die zweifache Protonierung macht [2.2.2]-Cryptand (**2**) zu einem potentiellen Anionenwirt. Diese Idee

liegt nahe, da die Einlagerung eines Chloridions in das *in,in*-1,11-Diazabicyclo[9.9.9]nonacosan-bisammonium-Ion kristallographisch bekannt ist [30] und ein „umgepoltes“ sphäroidales Molekül mit eingebauter Etherfunktionalität als Wirt für Chloridionen mittels NMR-Studien untersucht wurde [31].

Da $[2H \subset \mathbf{2}]^{2+}$ aufgrund seiner kürzeren Kette etwas kleiner ist, als das *in,in*-1,11-Diazabicyclo[9.9.9]nonacosan-bisammonium-Ion, soll als Testanion das kleinere Fluoridion dienen. Geht man wie in den $[M \subset \mathbf{2}]^{n+}$-Cryptaten von einer D_3-Struktur aus, so stellt $\{F \subset [2H \subset \mathbf{2}]\}^+$ kein Minimum dar (NImag = 5). Zur Betrachtung der Energie unter Berücksichtigung der speziellen Ladungssituation und auch zum Strukturvergleich soll ein linearer Komplex aus zwei Ammoniumkationen und einem Fluoridion als Referenzmodell dienen:

$$[H_3NH \cdots F \cdots HNH_3]^+ + [2H \subset \mathbf{2}]^{2+} \rightarrow 2NH_4{}^+ + \{F \subset [2H \subset \mathbf{2}]\}^+$$

Für diese Modellreaktion, müssen 30 kcal/mol aufgewendet werden, um das Fluoridion in $[2H \subset \mathbf{2}]^{2+}$ zu komplexieren.

Beim Vergleich der Strukturen unseres Modellkomplexes und von $\{F \subset [2H \subset \mathbf{2}]\}^+$ fällt auf, dass die das Anion koordinierenden Wasserstoffbrücken in $\{F \subset [2H \subset \mathbf{2}]\}^+$ um 0.12 Å aufgeweitet sind. Vergleicht man die stabilisierenden Abstände zwischen den Protonen an den Stickstoffatomen und den Ethergruppen in $[2H\text{-}\mathbf{2}]^{2+}$ (2.43 Å) und $\{F \subset [2H\text{-}\mathbf{2}]\}^+$, (3.12 Å), so ist der Unterschied noch deutlicher. Die endohedrale Einlagerung des Fluoridions führt zu einer Aufweitung des Abstandes zwischen den Ethersauerstoffatomen und den Protonen am Stickstoffatom um 0.69 Å. Sowohl der aufzuwendende Energiebetrag, als auch die strukturellen Veränderungen legen nahe, dass eine Umpolung durch zweifache Protonierung mit dem [2.2.2]-Cryptanden nicht möglich ist. Als Ursache kann die von den sechs Ethersauerstoffatomen verursachte Elektronendichte im Inneren des Hohlraums angesehen werden.

Schlussfolgerung

Dichtefunktionalrechnungen weisen [1.1.1]-Cryptand (**1**) und [2.2.2]-Cryptand (**2**) als potente Protonenkäfige aus (wie auch bereits experimentell beobachtet) und zeigen, dass eine Protonenwanderung im Fall von [1.1.1]-Cryptand über ein Ethersauerstoffatom erfolgt, im Fall von [2.2.2]-Cryptand dagegen direkt von Stickstoff- zu Stickstoffatom verläuft. Eine Umpolung des Cryptanden zu einem Anionenwirt erscheint unseren Berechnungen zu Folge ausgeschlossen.

Dank

Wir bedanken uns bei Prof. T. Clark, Prof. R. W. Saalfrank, Prof. R. van Eldik, Dr. V. Weiskopf und U. Niegratschka für die freundliche Unterstützung dieses Projekts und beim RRZ Erlangen für die großzügig gewährte Rechenzeit.

[1] a) V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, J. Am. Chem. Soc. **45**, 127 (2005); G. Buchner, Angew. Chem. **115**, 4172 (2003); b) M. L. Hallensleben, H. Kansy, Makromol. Chem. **190**, 231 (1989); c) A. F. Pozharskii, Uspekhi Khimii **67**, 3 (1998); d) H. A. Staab, T. Saupe, Angew. Chem. **100**, 895 (1988); e) R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H. G. von Schnering, Angew. Chem. **99**, 1210 (1987) und dort zitierte Literatur.

[2] M. Galle, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, R. van Eldik, Z. Phys. Chem. **220**, 511 (2005).

[3] E. Pasgreta, R. Puchta, M. Galle, N. J. R. van Eikema Hommes, R. van Eldik, J. Encl. Phen. (2006), im Druck.

[4] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6700 (1975).

[5] J.-M. Lehn, Acc. Chem. Res. **11**, 49 (1978).

[6] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, Macrocyclic Chemistry, VCH, Weinheim (1993).

[7] J. Cheney, J. M. Lehn, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 487 (1972).

[8] R. Annunziata, F. Montanari, S. Quici, M. T. Vitali, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 777 (1981).

[9] P. L. Anelli, F. Montanari, S. Quici, J. Org. Chem. **50**, 3452 (1985).

[10] Protonenfreie [1.1.1]-Cryptanden sind durch Hochdruck-Synthese zugänglich: a) M. Pietraszkiewicz, P. Salanski, J. Jurczak, Pol. Acad. Sci. **33**, 433 (1985); b) R. Ostaszewski, J. Jurczak, Pol. Wiad. Chem. **44**, 193 (1990); c) J. Jurczak, R. Ostaszewski, P. Salanski, Bull. Pol. Acad. Sci., Chem. **39**, 275 (1991).

[11] H.-J. Brügge, D. Carboo, K. van Deuten, A. Knöchel, J. Kopf, W. Dreissig, J. Am. Chem. Soc. **108**, 107 (1981).

[12] H. Umeyama, Chem. Pharm. Bull. **28**, 1740 (1980).

[13] P. B. Smith, J. L. Dye, J. Cheney, J.-M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6044 (1981).

[14] R. W. Alder, R. E. Moss, R. B. Sessions, J. Chem. Soc.,

Chem. Comm. 997 (1983) und dort zitierte Literatur.
[15] R. W. Alder, R. B. Sessions, Tetrahedron Lett. **23**, 1121 (1982).
[16] R. Geue, S. H. Jacobson, R. Pizer, J. Am. Chem. Soc. **108**, 1150 (1986).
[17] J. Cheney, J.-M. Lehn, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 487 (1972).
[18] T. von Hirschheydt, V. Wolfart, R. Gleiter, H. Irngartinger, T. Oeser, F. Rominger, F. Eisenträger, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 175 (2000) und dort zitierte Literatur.
[19] M. Farahbakhsh, H. Schmidt, D. Rehder, Chem. Ber. **130**, 1123 (1997) und dort zitierte Literatur.
[20] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery (Jr.), R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
[21] a) A. D. Becke, J. Phys. Chem. **97**, 5648 (1993); b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988); c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. **98**, 11623 (1994).
[22] T. H. Dunning (Jr.), P. J. Hay, in H. F. Schaefer III (ed.), Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3, S. 1, Plenum, New York (1976).
[23] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 270 (1985); b) P. J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 284 (1985); c) P.J. Hay, W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 299 (1985).
[24] S. Huzinaga (ed.), Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations, Elsevier, Amsterdam (1984).
[25] Die Leistungsfähigkeit dieser Methode ist wohl dokumentiert, vgl. z. B.: a) S. Klaus, H. Neumann, H. Jiao, A. Jacobi von Wangelin, D. Gördes, D. Strübing, S. Hübner, M. Hately, C. Weckbecker, K. Huthmacher, T. Riermeier, M. Beller, J. Organomet. Chem. **689**, 3685 (2004); b) R. W. Saalfrank, Ch. Deutscher, H. Maid, A. M. Ako, S. Sperner, T. Nakajima, W. Bauer, F. Hampel, B. A. Heß, N. J. R. van Eikema Hommes, R. Puchta, F. W. Heinemann, Chem. Eur. J. **10**, 1899 (2004); c) P. Illner, A. Zahl, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, P. Wasserscheid, R. van Eldik, J. Organomet. Chem. **690**, 3567 (2005); d) A. Scheurer, H. Maid, F. Hampel, R. W. Saalfrank, L. Toupet, P. Mosset, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, Eur. J. Org. Chem. 2566 (2005) und dort zitierter Literatur.
[26] Y. K. Lau, P. P. S. Saluja, P. Kebarle, R. W. Alder, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7328 (1978).
[27] Der Name „Proton Sponge“ wurde von Aldrich Chemical Co. als Warenzeichen für 1,8-Bis(dimethylamino) naphthalin eingeführt.
[28] L. Troxler, G. J. Wipff, J. Am. Chem. Soc. **116**, 1468 (1994).
[29] H. Wasada, Y. Tsutsui, S. Yamabe, J. Phys. Chem. **100**, 7367 (1996).
[30] R. A. Bell, G. C. Christoph, F. R. Franczek, R. E. Marsh, Science **190**, 151 (1975).
[31] J.-P. Kintzinger, J.-M. Lehn, E. Kauffmann, J. L. Dye, A. I. Popov, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7549 (1983).