Verwendete Methoden

Zur Geometrieoptimierung wurde die gradientenkorrigierte Dichtefunktionalmethode B3LYP eingesetzt, d. h. Beckes Drei-Parameter-Hybrid-Funktional (B3)[1] in Verbindung mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (LYP).[2] An den Metallatomen wurden (für Mo, W und Re relativistische) *small core* Pseudopotentiale (ECP) von Hay und Wadt[3] in Kombination mit einem Valenzbasissatz {441/2111/N1} (N = 4 für Cr, N = 3 für Mo, N = 2 für W und Re) verwendet. An den anderen Atomen wurde der Basissatz 6-31G(d) verwendet.[4] Diese Kombination wird als Basissatz II bezeichnet.[5] Frequenzen und unskalierte Energiebeiträge der Nullpunktsschwingung (ZPE) wurden ebenfalls auf B3LYP/II-Niveau berechnet. Stationäre Punkte der Potentialfläche wurden durch die Zahl der imaginären Frequenzen charakterisiert, wobei Minima keine und Übergangszustände genau eine imaginäre Frequenz aufweisen. Die Stabilität der Wellenfunktion für die Übergangszustände wurde überprüft.[6] Die Übergangszustände wurden mithilfe der Methode der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC)[7] untersucht. *Single point* Energien wurden auf B3LYP-Niveau unter Verwendung derselben ECP berechnet. Dabei wurde an den Metallatomen ein Valenzbasissatz eingesetzt, der dem vollständig dekontrahierten und mit einem sphärischen Satz f-Funktionen[8] mit den Exponenten ζ = 1.941 für Cr, 1.043 für Mo, 0.823 für W und 0.869 für Re augmentierten Basissatz II entspricht. An den anderen Atomen wurde der Basissatz 6-31+G(d) verwendet.[9] Diese Kombination wird als Basissatz III+ bezeichnet.[10] Soweit nichts anderes vermerkt, beziehen sich alle Geometrien auf das Niveau B3LYP/II und alle Energien auf das Niveau B3LYP/III+//B3LYP/II. Die hier verwendeten Methoden wurden bereits zur Aufklärung der Mechanismen anderer Oxidationsreaktionen erfolgreich eingesetzt.[10] Dabei konnten experimentelle Aktivierungsenergien und Molekülgeometrien aus Kristallstrukturen gut reproduziert werden.[10] Die Berechnung der relativen Energien mit der Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Methode und einer störungstheoretischen Näherung für die Dreifachanregungen (CCSD(T)) führte dabei praktisch zu den gleichen Ergebnissen.[10,11] Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94[12] und 98[13] durchgeführt. Die elektronische Struktur ausgewählter Moleküle und Übergangszustände wurde mithilfe der Natural-Bond-Orbital-Methode (NBO)[14] von Weinhold und Reed analysiert. Zur Untersuchung von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen wurde die Charge-Decomposition-Analysis (CDA)[15] von Dapprich und Frenking eingesetzt. Die CDA-Rechnungen wurde mithilfe des Programms CDA 2.1[16] durchgeführt.

Literatur

1 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

2 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

3 Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.

4 (a) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939. (b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.

5 Frenking, G.; Antes, I.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Vyboishchikov, S. F. *Reviews in Computational Chemistry*; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd, Eds.; VCH: New York, 1996, Vol. 8, p. 63.

6 (a) Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3045. (b) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047.

7 Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.

8 Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.

9 Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.

10 Deubel, D. V.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 2021.

11 Pidun, U.; Boehme, C.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, *108*, 3008; *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2817.

12 Gaussian 94: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomberts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, I.; Stewart, J. J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1995.

13 Gaussian 98 (Revision A.1): Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich. S.; Milliam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomberts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T. A.; Al-Laham, M. A.;

Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998

14 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

15 Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.

16 CDA 2.1, Dapprich, S.; Frenking, G., Marburg, 1994. Das Programm ist verfügbar *via* ftp.chemie.uni-marburg.de/pub/cda.