

- [1] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990–1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938–957.
 [2] H. Mayr, D. Rau, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2493–2498.
 [3] H. Mayr, G. Gorath, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7862–7868.
 [4] H. Mayr, R. Pock, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2473–2496.
 [5] R. Pock, H. Mayr, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2497–2509.
 [6] H. Mayr, R. Pock, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4211–4214.
 [7] J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7710–7716.
 [8] M. Patz, H. Mayr, J. Bartl, S. Steenken, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 519–521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 490–492.
 [9] a) O. Exner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 973–979; b) J. E. Leffler, E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Chemical Reactions*, Wiley, New York, **1963**, S. 162–168; c) S. J. Formosinho, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 839–846; d) E. M. Arnett, K. E. Molter, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 339–346; e) W. P. Jencks, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 511–527; f) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, *14*, 69–132; g) I. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **1990**, *19*, 317–333.
 [10] C. D. Johnson, B. Stratton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1903–1907.
 [11] B. Giese, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 162–173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 125–136.
 [12] E. Bunzel, H. Wilson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 475–480.
 [13] Die Abnahme der Konkurrenzkonstanten läßt sich nicht ausschließlich auf Diffusionskontrolle einer der Parallelreaktionen zurückführen, denn es gibt Hinweise darauf, daß in diesem Bereich der Übergangszustand tatsächlich auf der Reaktionskoordinate verschoben ist (Hammond-Effekt), das heißt, daß die klassische Begründung für das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip in diesem engen Bereich gültig ist [15].
 [14] R. Ta-Shma, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6082–6095.
 [15] J. P. Richard, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 1535–1573.
 [16] J. P. Richard, M. E. Rothenberg, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1361–1372.
 [17] J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1373–1383.
 [18] J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4689–4691.
 [19] J. P. Richard, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4691–4692.
 [20] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabaythy, N. S. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1009–1014.

Mechanismus der Fe⁺-vermittelten C-C- und C-H-Bindungsaktivierung in Ethan aus theoretischer Sicht**

Max C. Holthausen, Andreas Fiedler, Helmut Schwarz und Wolfram Koch*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen in Kohlenwasserstoffen durch Übergangsmetalle wird in der Organischen Chemie, der Biochemie und der Katalysatorforschung größtes Interesse entgegengebracht^[1]. Ein tiefgehendes Verständnis der Schlüsselschritte und die vollständige Charakterisierung zentraler Intermediate sind unabdingbare Voraussetzungen etwa für das De-novo-Design von Katalysatoren. Das in anderen Forschungsbereichen häufig sehr erfolgreiche Zusammenwirken von Experiment und Theorie hatte auf diesem Gebiet bislang jedoch nur begrenzte Bedeutung. Die Beschreibung komplizierter elektronischer Strukturen von offenschaligen Übergangsmetallverbindungen mit konventioneller ab-initio-MO-Theorie er-

fordert eine ausgesprochen anspruchsvolle Behandlung, die üblicherweise schon bei Systemen geringer Größe die heute vorhandenen Computerkapazitäten übersteigt^[2]. Als vielversprechende Alternative für eine genaue, aber dennoch effiziente quantenchemische Behandlung solcher Spezies haben in jüngster Zeit die Dichtefunktional-Theorie (DFT)^[3] und insbesondere die DFT/Hartree-Fock(HF)-Hybridmethoden^[4] große Aufmerksamkeit auf sich gezogen.

Die Reaktion von Fe⁺ mit Ethan ist ein Prototyp für die Aktivierung von C-H- und C-C-Bindungen durch Übergangsmetallkationen und wurde mit mehreren massenspektrometrischen Methoden detailliert untersucht^[5]. Während für die Eintritts- und Austrittskanäle der Potentialenergiehyperfläche genaue thermochemische Daten verfügbar sind^[5], ist über die tatsächlichen Reaktionsmechanismen, also über beteiligte Elementarschritte sowie Geometrien und relative Energien der entsprechenden Sattelpunkte und Intermediate, nur sehr wenig bekannt. Im folgenden beschreiben wir die für die Aktivierung von C-C- und C-H-Bindungen relevanten stationären Punkte auf der [Fe, C₂, H₆]⁺-Potentialenergiehyperfläche auf einem DFT/HF-Hybrid-Niveau^[6]. Unsere Studie stellt nicht nur den ersten Versuch dar, quantenchemische Rechnungen an dieser wichtigen Reaktionssequenz durchzuführen^[7], sie ist unseres Wissens die erste Anwendung einer DFT/HF-Hybrid-Methode zur Erörterung mechanistischer Details an offenschaligen Übergangsmetallverbindungen überhaupt.

Zunächst wollen wir auf die Genauigkeit eingehen, die man von der verwendeten Rechenmethode erwarten kann. Die Tabellen 1 und 2 zeigen einen Vergleich zwischen experimentell bestimmten^[8] und theoretisch vorhergesagten Bindungsdissoziationsenergien (BDE) und Energien der Austrittskanäle relativ zum separierten System Fe⁺(⁶D) + C₂H₆^[9]. Während die Daten in Tabelle 1 eine recht systematische – und zumindest für Übergangsmetallkomplexe DFT-typische^[10] – Überschätzung der berechneten Bindungsdissoziationsenergien um bis zu 18 kcal mol^{−1} bei schwach gebundenen Komplexen aufzeigen, ist die Beschreibung relativer Energien (Tabelle 2) mit einer größten Abweichung von 6 kcal mol^{−1} weit weniger problematisch. Wir sind daher zuversichtlich, daß der gewählte DFT/HF-

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete BDE-Werte in kcal mol^{−1}.

Spezies	exp. [a]	ber.	Spezies	exp. [a]	ber.
Fe(C ₂ H ₆) ⁺	16	27	H-H	104	113
Fe ⁺ -C ₂ H ₅	56	65	CH ₃ -H	105	113
Fe(C ₂ H ₄) ⁺	35	53	CH ₃ -CH ₃	90	92
Fe ⁺ -CH ₃	55	65	H ₂ C=CH ₂	174	175
Fe ⁺ =CH ₂	82	86	C ₂ H ₅ -H	100	108
Fe ⁺ -H	49	61			
Fe(H ₂) ⁺	5	19			

[a] Lit. [8] entnommen.

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Energien der Austrittskanäle relativ zu separiertem Fe⁺(⁶D) + C₂H₆ in kcal mol^{−1}.

Austrittskanal	exp. [a]	ber.
Fe ⁺ + C ₂ H ₆	0	0
FeCH ₃ ⁺ + CH ₃	31	27
FeCH ₃ ⁺ + CH ₄	13	12
Fe(H ₂) ⁺ + C ₂ H ₄	27	23
Fe(C ₂ H ₄) ⁺ + H ₂	−5	−11
FeH ⁺ + C ₂ H ₅	51	47
FeC ₂ H ₅ ⁺ + H ⁺	44	43

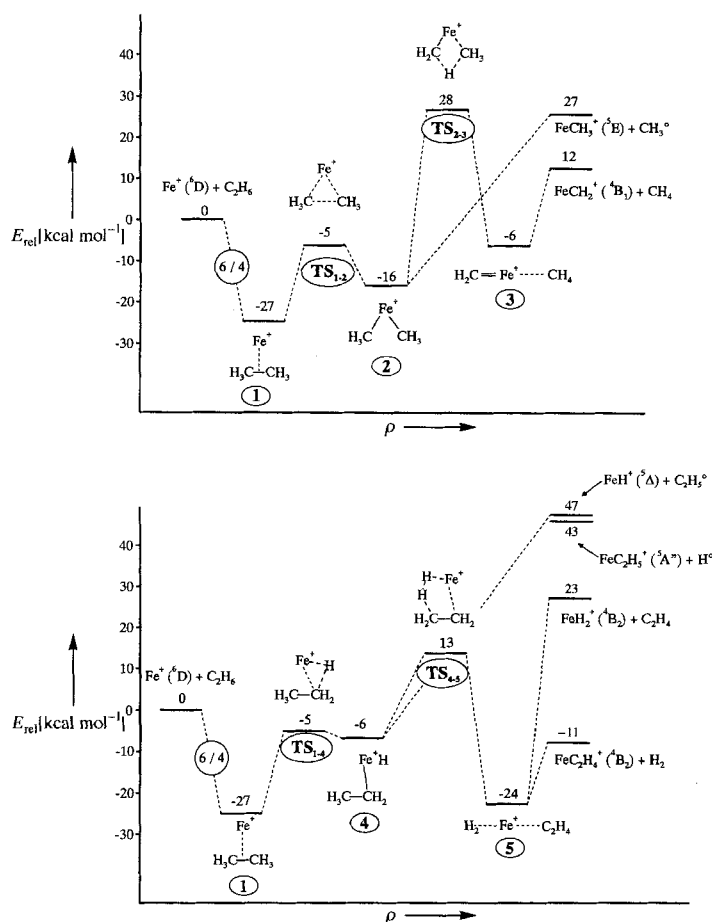
[a] Lit. [8] entnommen.

[*] Prof. Dr. W. Koch, Dipl.-Chem. M. C. Holthausen, Dipl.-Chem. A. Fiedler, Prof. Dr. H. Schwarz
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
 Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
 Telefax: Int. + 30/314-21102

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Rechenzeit wurde großzügig vom Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin zur Verfügung gestellt. Weiterhin danken wir Prof. P. B. Armentrout und Dr. D. Schröder für hilfreiche Diskussionen und Prof. K. Morokuma für einen Vorabdruck von Lit. [12].

Ansatz die auf relativen Energien basierenden qualitativen Eigenschaften der Potentialenergiehyperfläche korrekt beschreibt.

Der Verlauf der C-C- und der C-H-Bindungsaktivierung auf der $[\text{Fe}, \text{C}_2, \text{H}_6]^+$ -Potentialenergiehyperfläche ist in Schema 1 dargestellt. Während die erste Wechselwirkung des Eisenkations mit Ethan im $\text{Fe}^+(\text{D})$ -Grundzustand auf der Sextett-Hyperfläche auftritt, weisen die übrigen Bereiche der $[\text{Fe}^+, \text{C}_2, \text{H}_6]^+$ -Potentialenergiehyperfläche nur drei ungepaarte Elektronen, also eine Quartett-Spinmultiplizität auf. Die Spin-Bahn-Kopplung ist jedoch höchstwahrscheinlich groß genug, um dem System auf der Reaktionskoordinate den effizienten Übergang auf die energetisch günstigste Hyperfläche zu ermöglichen^[11].



Schema 1. Berechneter Verlauf für die C-C-Bindungsaktivierung (oben) und die C-H-Bindungsaktivierung im $[\text{Fe}, \text{C}_2, \text{H}_6]^+$ -System (unten). ρ = Reaktionskoordinate.

In energieaufgelösten Stoßaktivierungs-Experimenten wurde keine exotherme Reaktion zwischen Fe^+ und Ethan beobachtet^[5]; die einzige Reaktion, die bei thermischen Energien stattfindet, ist die Bildung des $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_6)^+$ -Addukt-Ions. Bei höheren kinetischen Energien tritt die Rückreaktion, also die Ethanabspaltung, als Hauptprozeß in Konkurrenz mit zwei schwächeren Prozessen, die zur Bildung von $\text{FeH}^+ + \text{C}_2\text{H}_5^\circ$ und $\text{FeCH}_3^+ + \text{CH}_3^\circ$ führen. Die in ähnlichen Reaktionen höherer Alkane als exotherme Prozesse beobachteten Eliminierungen von H_2 und Methan fehlen vollständig, obwohl beide Produkte thermodynamisch günstig sind (Tabelle 2). Daraus folgt, daß entlang den Reaktionskoordinaten beider Prozesse beachtliche Aktivierungsbarrieren existieren müssen, die ihr Auftreten verhindern. Denkbar wäre, daß diese Barrieren in Verbindung mit

den primären C-C- und C-H-Insertionsprozessen auftreten, und eines der Hauptanliegen unserer Untersuchung ist es, Einblicke in die für die beobachteten Fragmentierungsprozesse entscheidenden Bereiche der Potentialenergiehyperfläche zu gewinnen.

Wir wenden uns nun der Analyse der berechneten stationären Punkte und dem Vergleich mit vorhandenen experimentellen Daten für den C-C-Aktivierungspfad zu (Schema 1 oben). Die durchgeführten Experimente deuten hier auf die Existenz zweier $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_6)^+$ -Minima hin, eines Eisen-Ethan-Komplexes **1** und einer C-C-insertierten Dimethylstruktur **2**, wobei **1** energetisch 3 kcal mol^{-1} stabiler als **2** ist und beide Isomere durch eine Barriere, die vermutlich unterhalb des Eintrittskanals liegt, voneinander getrennt sind^[5]. In qualitativ vollständiger Übereinstimmung mit diesen Resultaten finden wir einen Eisen-Ethan-Begegnungskomplex **1** und eine C-C-insertierte Struktur **2** als erste Produkte einer $\text{Fe}^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ -Wechselwirkung. **1** liegt 27 kcal mol^{-1} unter dem Eintrittskanal, und **2** ist 11 kcal mol^{-1} weniger stabil. Die Aktivierungsbarriere zwischen beiden Minima (Übergangszustand $\text{TS}_{1,2}$) liegt 5 kcal mol^{-1} unter der $\text{Fe}^+(\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_6$ -Asymptote. Aufgrund dieser niedrigen Energie kann $\text{TS}_{1,2}$ also keinesfalls dafür verantwortlich sein, daß die $\text{FeCH}_2^+ + \text{CH}_4$ -Fragmentierung nicht beobachtet wird. Als energetischen Engpaß des Methanverlusts konnten wir statt dessen den Sattelpunkt einer $[1,3]$ -H-Wanderung, $\text{TS}_{2,3}$, lokalisieren, der **2** mit dem Komplex **3** aus Methan und dem Carbeneisenkation verbindet. $\text{TS}_{2,3}$ (die Struktur und der Übergangsvektor sind in Abb. 1 dargestellt) liegt energetisch 28 kcal mol^{-1} oberhalb der isolierten Edukte und verhindert also die Eliminierung von Methan. Statt dessen tritt die direkte Fragmentierung der C-Fe-Bindung von **2** auf, die zu $\text{FeCH}_3^+ + \text{CH}_3^\circ$ führt; diese Produkte sind energetisch ähnlich $\text{TS}_{2,3}$ (27 kcal mol^{-1} oberhalb von $\text{Fe}^+ + \text{C}_2\text{H}_6$), entropisch aber weit weniger anspruchsvoll als dieses. Die experimentell gemessene Energieschwelle für die Fragmentierung von **2** beträgt 43 kcal mol^{-1} ; der berechnete Energieunterschied zwischen **2** und $\text{FeCH}_3^+ + \text{CH}_3^\circ$ stimmt mit diesem Wert perfekt überein.

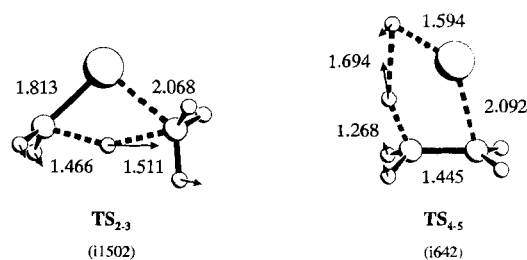
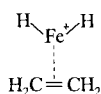


Abb. 1. Optimierte Strukturen (Bindungslängen in Å), Übergangsvektoren und imaginäre Frequenzen (in cm^{-1}) von $\text{TS}_{2,3}$ und $\text{TS}_{4,5}$.

Für den zweiten Teil der Potentialenergiehyperfläche, den Reaktionspfad der C-H-Bindungsaktivierung (Schema 1 unten), sind weit weniger experimentelle Informationen über Intermediate und Übergangsstrukturen verfügbar als für den ersten Teil. Struktur **1** ist beiden Reaktionswegen gemeinsam, dann trennen sie sich über $\text{TS}_{1,2}$ und $\text{TS}_{1,4}$ in den Pfad der C-C-Bindungsaktivierung und den der C-H-Bindungsaktivierung. Die berechneten Höhen der Aktivierungsbarrieren sind identisch (-5 kcal mol^{-1} relativ zu $\text{Fe}^+ + \text{C}_2\text{H}_6$), so daß vom energetischen Standpunkt aus gesehen beide Prozesse die gleiche Wahrscheinlichkeit haben. Dieser Befund bedeutet auch, daß das Fehlen der exothermen H_2 -Eliminierung in den Experimenten nicht auf eine energetisch anspruchsvolle Barriere für die C-H-Insertion zurückgeführt werden kann. Struktur **4**, die dem

TS₁₋₄-Übergangszustand folgt, ist energetisch weniger günstig als das C-C-inserierte Produkt **2**. Die Potentialenergiehyperfläche ist in der Umgebung von **4** extrem flach und liegt nur wenige kcal mol⁻¹ unter dem Sattelpunkt. Die Geometrieoptimierungen ergaben zwei verschiedene Rotamere von **4**; die Höhe der Rotationsbarriere ist jedoch vernachlässigbar gering, so daß die Rotation um die Fe-C-Bindung nahezu ungehindert ist. In früheren experimentellen Studien zur Aktivierung von C-H-Bindungen in Alkanen wurde als Mechanismus meistens ein schrittweiser Reaktionspfad vorgeschlagen, der ausgehend von der C-H-inserierten Spezies **4** über die Übergangsstruktur einer β -H-Wanderung zu einer Dihydrido-Spezies führt^[1b], wie sie in Schema 2 skizziert ist. Daran sollte sich eine reduktive Eliminierung von molekularem Wasserstoff anschließen, die häufig als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen wurde.



Schema 2. Früher zur Erklärung der Aktivierung von C-H-Bindungen durch Fe⁺-Ionen häufig postulierte Dihydrido-Spezies.

All unsere Versuche, ein Minimum mit einer derartigen Struktur für das [Fe⁺, C₂, H₆]-System zu finden, führten jedoch statt dessen zum Komplex mit molekularem Wasserstoff, **5**. Dieses Ergebnis wurde durch eine sorgfältige systematische Untersuchung des H-Fe-H-Bindungswinkelpotentials sowohl in der Fe(H₂)⁺-Grundeinheit als auch im Komplex **5** untermauert: Unabhängig vom Spinzustand (Quartett oder Sextett) und von der elektronischen Konfiguration ergaben sich keine Hinweise auf ein Dihydrido-Minimum. Bei der Untersuchung des Systems FeCH₂⁺ + H₂ kamen Musaev und Morokuma kürzlich zu einem ganz ähnlichen Ergebnis^[12]. Es scheint daher sehr wahrscheinlich, daß – obwohl häufig postuliert – eine Dihydrido-Spezies (H)₂FeL⁺ nicht als stabile Zwischenstufe existiert. Statt dessen konnten wir eine Übergangsstruktur TS₄₋₅ lokalisieren, die eines der Rotamere von **4** direkt mit dem Komplex **5** aus Fe⁺, molekularem Wasserstoff und Ethylen verbindet. Die Barriere für diese Vierzentren-H₂-Bindungsaktivierung (**5** → **4**) liegt 13 kcal mol⁻¹ oberhalb des Eintrittskanals und verhindert so in diesem System die exotherme H₂-Eliminierung bei thermischen Energien^[13]. Werden die Experimente bei höheren kinetischen Energien durchgeführt, so entsteht FeH⁺ – nicht dagegen Fe(C₂H₄)⁺, obwohl dieser Prozeß aus energetischer Sicht weit- aus günstiger ist. An dieser Stelle muß man jedoch anmerken, daß bei den vorherrschenden Energien die beobachtbaren Fragmentierungsmuster nicht allein durch die Energetik der Potentialenergiehyperfläche bestimmt werden, sondern vielmehr auch durch die Dynamik der Kollisionsprozesse. Obwohl deren Interpretation außerhalb der Möglichkeiten des gegenwärtigen quantenchemischen Modells liegt, so scheint es doch schon von einem rein qualitativen Standpunkt aus durchaus plausibel, daß das direkte Brechen einer Bindung, das zu FeH⁺ + C₂H₂ führt, innerhalb der Zeitskala der Experimente einfacher stattfindet als die komplizierte Umlagerung über TS₄₋₅, die zum H₂-Verlust und zur Bildung von Fe(C₂H₄)⁺ führt.

Die hier vorgestellte Diskussion der wesentlichen Punkte der [Fe, C₂, H₆]⁺-Potentialenergiehyperfläche ist ein wichtiger erster Schritt auf dem Weg zu einem Verständnis der grundlegenden Reaktionssequenzen der Alkanaktivierung durch Fe⁺. Das eingesetzte DFT/HF-Hybrid-Modell hat sich nicht nur als nützliches Werkzeug für diesen Zweck erwiesen, sondern hat darüber hinaus auch neue Einblicke in die wesentlichen mechanistischen Details der C-C- und C-H-Bindungsaktivierung eröffnet.

Die Anwendung auf die Beschreibung der Wechselwirkungen von Fe⁺ mit größeren, chemisch relevanteren Alkanen scheint in Reichweite.

Eingegangen am 1. April 1995 [Z 7858]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Bindungsaktivierung · Dichtefunktional-Theorie

- [1] a) J. C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 213; b) K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1121; c) J. A. Martinho Simões, J. L. Beauchamps, *ibid.* **1990**, *90*, 629; d) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973.
- [2] Siehe beispielsweise *The Challenge of d and f Electrons, Theory and Computation* (Hrsg.: D. R. Salahub, M. C. Zerner) (*ACS Symp. Ser.* **1989**, 394).
- [3] Siehe beispielsweise *Density Functional Methods in Chemistry* (Hrsg.: J. K. Labanowski, J. W. Andzelm), Springer, Heidelberg, **1991**.
- [4] a) M. C. Holthausen, C. Heinemann, H. Cornehl, W. Koch, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4931; b) M. C. Holthausen, M. Mohr, W. Koch, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 245; c) D. Schröder, A. Fiedler, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *134*, 239.
- [5] a) R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1662; b) R. Tonkyn, M. Ronan, J. C. Weisshaar, *ibid.* **1988**, *92*, 92; c) R. Tonkyn, J. C. Weisshaar, *ibid.* **1986**, *90*, 2305; d) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* **1982**, *1*, 963.
- [6] Das Becke3LYP-Funktional [14] wurde in Verbindung mit dem Wachters/Hay-Basisatz [15] für Fe und dem Dunning/Huzinaga-DZP-Basisatz [16] für C und H verwendet. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian92/DFT [17] durchgeführt. Für eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Funktionals siehe Lit. [4a].
- [7] Vgl. Arbeiten an verwandten Problemstellungen: a) J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006; b) J. K. Perry, G. Ohanessian, W. A. Goddard III, *Organometallics* **1994**, *13*, 1870; c) M. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, U. Nagashima, J. Wennerberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 424; sowie Lit. [12].
- [8] a) P. B. Armentrout, B. L. Kickel in *Organometallic Ion Chemistry* (Hrsg.: B. S. Freiser), eingereicht; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl. 1.
- [9] Auf dem verwendeten Theorieniveau wird der Fe⁺(⁴F)-Zustand 2.3 kcal mol⁻¹ stabiler beschrieben als der Fe⁺(⁶D)-Zustand. Experimentell ist der Sextett-Zustand 5.8 kcal mol⁻¹ stabiler (*J*-gemittelte Werte aus C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, (*NBS Handb.* (U.S.) **1994**, Circular 467)).
- [10] Siehe beispielsweise T. Ziegler, J. Li, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 783.
- [11] Für weitere Beispiele von Spin-Bahn-gekoppelten, Übergangsmetall-vermittelten Reaktionen siehe a) A. Fiedler, D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10734; b) H. H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 992.
- [12] D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, eingereicht. Für weitere Studien zur H₂-Aktivierung mit Übergangsmetallen siehe beispielsweise D. G. Musaev, K. Morokuma, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 307.
- [13] Der experimentelle Befund, daß höhere Alkane effizienter reagieren, wurde auf die zunehmende Stabilisierung des Begegnungskomplexes zurückgeführt. Dies verschiebt die relative Höhe der zentralen Barriere zu niedrigeren Energien.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [15] a) A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033; b) P. J. Hay, *ibid.* **1977**, *66*, 4377.
- [16] T. H. Dunning, P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry, Vol. II* (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1977**.
- [17] Gaussian92/DFT, Revision F2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Ragavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. A. Pople, Pittsburgh, PA, **1993**.