

INAUGURAL – DISSERTATION

**Bispidin-Metall-Oxo-Komplexe:
experimentelle und theoretische Studien zur
CH-Aktivierung**

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Johannes Straub, M. Sc. Chemie
aus Sasbach bei Achern

INAUGURAL – DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Johannes Straub, M. Sc. Chemie
aus Sasbach bei Achern

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2016

**Bispidin-Metall-Oxo-Komplexe:
experimentelle und theoretische Studien zur
CH-Aktivierung**

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba
Prof. Dr. Roland Krämer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2012 bis September 2016 unter der Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Auszüge dieser Arbeit wurden bereits in

P. Comba, S. Fukuzumi, C. Koke, B. Martin, A.-M. Löhr, J. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11129.

veröffentlicht.

*„Die Wissenschaft, sie ist und bleibt,
was einer ab vom andern schreibt
– doch trotzdem ist, ganz unbestritten,
sie immer weiter fortgeschritten.“*

Eugen Roth, Dichter (*1895 - †1976)

DANKSAGUNGEN

Mein herzliches und großes Dankeschön an meinen Doktorvater Prof. Dr. Peter Comba für die Möglichkeit, in seiner Gruppe zu promovieren, für die uneingeschränkte Unterstützung bei diesem interessanten Projekt und für die Tatsache, dass seine Tür bei allen erdenklichen Problemen sowohl im wörtlichen als auch im übertragenen Sinne offen stand.

Ein großes Dankeschön auch an Herrn Prof. Dr. Roland Krämer für das Begutachten meiner Dissertation als Zweitgutachter.

Vielen Dank auch an Dr. Bodo Martin für die geduldige Hilfe bei all meinen Fragestellungen zur theoretischen – und vereinzelt praktischen – Chemie, für die vielen Diskussionen über Gesellschaft und Technik und das jederzeit freundschaftliche Verhältnis.

Ebenso möchte ich Dr. Marion Kerscher für ihre volle Unterstützung bei allen Problemen im Verlauf meiner Arbeit und für die nicht nur für das Voranschreiten meines Projektes jederzeit lohnenden Biere nach Feierabend danken.

Ganz besonders will ich auch Maik Jakob für die unendlich große Hilfe zu technischen wie chemischen Fragen danken, ohne die diese Arbeit so nicht hätte entstehen können. Vielen Dank auch, Maik, für die tolle Freundschaft über die letzten Jahre und den großen Spaß bei den Webinaren.

Vielen Dank an Prof. Dr. Gerald Linti für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe jederzeit Kristallstrukturen zu messen. Ein großes Dankeschön auch an Philipp B. für die technische Hilfe, das Messen von Kristallstrukturen und das freundschaftliche Verhältnis.

Selbstverständlich möchte ich mich auch bei den beiden Sekretärinnen der Arbeitskreise Comba und Linti, Marlies S. und Karin. S., bedanken, die mir und allen anderen Mitarbeitern jederzeit volle Unterstützung in allen erdenklichen und besonders in organisatorischen Angelegenheiten geleistet haben.

Ein großes Dankeschön an die aktuellen sowie ehemaligen Mitglieder der Arbeitskreise Comba und Linti, Julian A., Kathrin B., Simone B., Katharina D., Lena D., Tanju E., Annika E., Dieter F., Michael Ga., Michel Gr., Marc H., Sascha H., Miriam K., Saskia K., Anna-Maria L., Dennis M., Michael M., Nina M., Bianca P., Henning R., Katharina R., Asha R., Yasaman R., Dominik S., Michael W. und Arkadius W., die alle durch wissenschaftliche Diskussionen, Unterhaltungen im Kaffeezimmer oder einfach ein Bier am Feierabend zu dieser Arbeit beigetragen haben. Ganz besonders will ich aber meinen Kollegen Maik, Bianca, Dennis, Migro, Anna-Maria und der

allerbesten Laborkollegin Kathi für die uneingeschränkte Hilfe bei der Arbeit und ihre tolle Freundschaft danken.

Entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit haben auch die zahlreichen Forschungspraktikanten Gérard B., Torben D., Johannes D., Manuel H., Marvin H., John Blaise M., Sebastian P. und Jan-Patrick Z. beigetragen. Ich danke euch allen für eure Arbeitseifer, eure kreativen Ideen zu dieser Arbeit und die vielen Diskussionen über sowohl die Chemie als auch nichtwissenschaftliche Themen.

Vielen Dank auch an alle Mitarbeiter der Analytikabteilungen des Chemischen Instituts, insbesondere der Massenspektrometrie und der Elementaranalyse, sowie an die Handwerker in den Schlosserei-, Feinmechanik-, Elektronik- und Glasbläserwerkstätten. Ohne sie alle wäre die Durchführung einer Dissertation in der Chemie schlicht unmöglich.

Ein großer Dank an alle meine Kommilitonen, mit denen ich das anspruchsvolle Chemiestudium an der Universität Heidelberg meistern durfte. Ganz besonders an Sylvie für die tolle Freundschaft und Alexandra für unsere lange und schöne, gemeinsame Zeit. Vielen, vielen Dank auch an Alexander, Sven, Sarah, Christian und Adrian für die super Zeit während des Studiums, in der Fachschaft, im Labor begleitet von der „Besten Band der Welt“ und in der unteren Straße.

Danke, Catherine und Katharina, für die unvergleichliche Zeit während des Studiums und der Promotion. Ohne diese wunderbare Freundschaft und den entsprechenden Halt hätte ich diese anspruchsvolle Arbeit wohl nicht beenden können.

Vielen, vielen Dank an meinen Mitbewohner und langjährigen Freund Micha und an meine besten Freunde aus alten Zeiten, Pascal, Sascha, Frank und Hans-Martin. Unsere erlebten Tage, Nächte und Urlaube sowie eure volle Unterstützung in jeder suboptimalen Situation will ich wirklich nicht verpasst gehabt haben wissen.

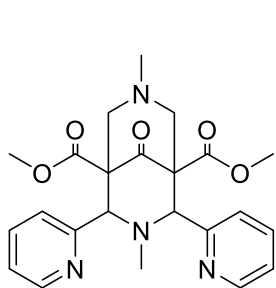
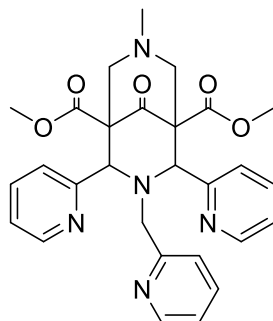
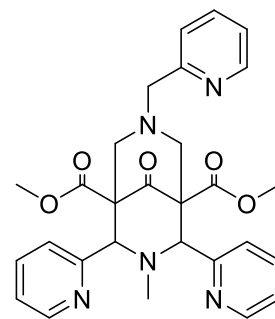
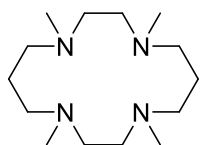
Meiner unendlichen Dankbarkeit gegenüber meinen Eltern und meinen Geschwistern kann ich hier unmöglich gerecht werden. Der Platz in meiner Familie gab und gibt mir die Kraft und Zuversicht, mein Studium und diese Promotion abzuschließen. Ich danke euch allen für die einzigartige Harmonie und uneingeschränkte Unterstützung in meinem Leben. Nichts Anderes gilt für meine Freundin Anna-Maria, die mich immer und jederzeit mit ihrer unglaublich verständnisvollen und ruhigen Art auf die wirklich wichtigen Dinge fokussieren ließ.

INHALTSVERZEICHNIS

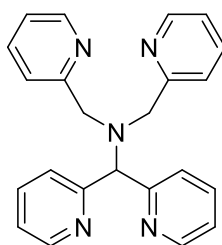
Ligandenverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
Abstract	IX
Kurzzusammenfassung	XI
1. Kenntnisstand	1
1.1. Biomimetische Oxidation von Kohlenwasserstoffen	1
1.2. Synthese und Koordinationschemie der Bispidine	8
1.3. Die Dichtefunktionaltheorie	11
1.3.1. Allgemein	11
1.3.2. Funktionale und Basissätze	14
1.3.3. Lösungsmittelmodelle	16
2. DFT-Studie zur CH-Aktivierung durch Bispidin-Eisen(IV)-Oxo-Komplexe	19
2.1. Einleitung und Motivation	19
2.2. Reaktionsprofile der CH-Abstraktion	22
2.3. Strukturuntersuchung der $L^xFe^{IV}=O$ Komplexe	27
2.4. Berechnung der Reaktionsbarrieren nach Eyring	35
2.5. Detailbetrachtungen	36
2.5.1. Einfluss der exakten Austauschwechselwirkung	36
2.5.2. Die intrinsische Reaktionskoordinate des Übergangszustandes	38
2.5.3. Energy Decomposition Analysis (EDA) der $L^xFe^{IV}=O$ Komplexe	40
2.6. Fazit	43
3. CH-Aktivierung durch Bispidin-Nickel(II)-Komplexe: Eine DFT-Studie	45
3.1. Einleitung und Motivation	45
3.2. Reaktionsprofile der CH-Abstraktion	47
3.3. Strukturuntersuchungen der $L^xNi^{III/IV}=O$ Komplexe	55
3.4. Einfluss der exakten Austauschwechselwirkung	70
3.5. Fazit	72
4. CH-Aktivierung durch Bispidin-Nickel(II)-Komplexe: Experimentelle Arbeiten	75
4.1. Einleitung und Motivation	75
4.2. Synthese der Bispidin-Nickel(II)-Komplexe	77

4.2.1.	$[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$	77
4.2.2.	$[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$	78
4.2.3.	$[(L^3)Ni^{II}](BF_4)_2$	78
4.2.4.	$[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$	79
4.2.5.	$[(L^3)Ni^{II}](OTf)_2$	79
4.2.6.	Charakterisierung der Bispidin-Nickel(II)-Komplexe	81
4.3.	Generierung und Charakterisierung von Bispidin-Nickel(III)-Komplexen.....	89
4.3.1.	Spektroelektrochemie eines Bispidin-Nickel(II)-Komplexes	89
4.4.	Oxidation von Kohlenwasserstoffen.....	93
4.5.	Fazit	102
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	103
6.	Experimenteller Teil.....	107
6.1.	Allgemeine Angaben	107
6.2.	Aufreinigung von meta-Chlorperbenzoesäure	109
6.3.	Durchführung der Oxidationsreaktionen	110
6.4.	Praktische Durchführung der GC-Messungen	112
6.4.1.	Messungen.....	112
6.4.2.	Kalibrierung	113
6.5.	Praktische Durchführung der QM-Rechnungen	115
6.6.	Synthesen.....	117
6.6.1.	Ligandsynthesen.....	117
6.6.2.	Komplexsynthesen	117
7.	Anhang	123
7.1.	Elektrochemie	123
7.2.	UV-Vis-NIR-Spektroskopie	126
7.3.	Umsätze der Oxidationsreaktionen	127
7.4.	Daten zu den DFT-Studien	129
7.4.1.	XYZ-Koordinaten	129
7.4.2.	Strukturparameter und Orbitaldarstellungen	175
7.4.3.	Mulliken-Ladungen und -Spindichten	179
7.4.4.	Absolute und relative Energiewerte	187
8.	Literatur.....	191

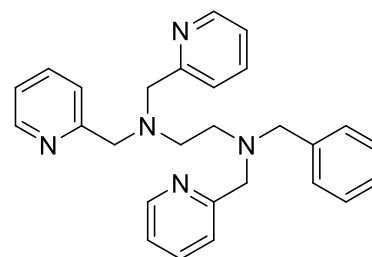
LIGANDENVERZEICHNIS

L¹L²L³

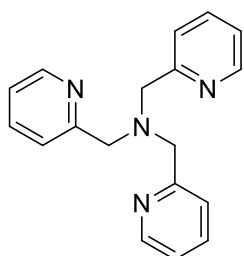
1 (TMC)



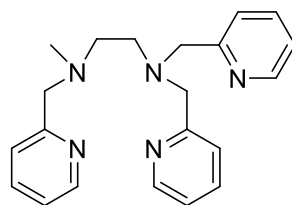
2 (N4Py)



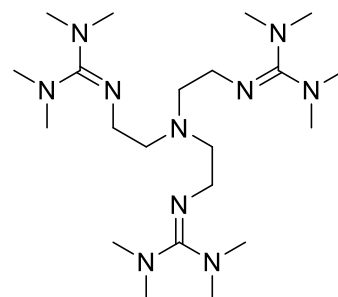
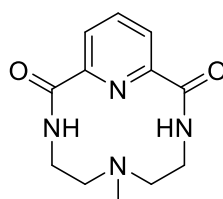
3 (BnTPEN)



4 (TPA)



5

6 (TMG₃tren)H₂7

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

9,10-DHA	9,10-Dihydroanthracen
a.u.	<i>atomic units</i> (Hartree-Energie)
ASC	<i>apparent surface charge</i>
B3LYP	DFT Hybrid-Funktional nach Becke, Lee, Yang und Parr
BnTPEN	<i>N</i> -benzyl- <i>N,N',N'</i> -tris(2-pyridylmethyl)-1,2-diaminoethan
CV	Cyclovoltammetrie
CASSCF	<i>complete active space</i> SCF
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPV	<i>differential pulse voltammetry</i>
e	Elementarladung des Elektrons
EDA	<i>energy decomposition analysis</i>
EtOH	Ethanol
Fc	Ferrocen
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium-Kation
GC	<i>glassy carbon</i> (Elektrodenmaterial)
GC	Gaschromatographie
HAT	<i>hydrogen atom transfer</i>
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
IEFPCM	<i>integral equation formalism</i> PCM
IRC	<i>intrinsic reaction coordinate</i>
<i>m</i> CBA	<i>meta</i> -Chlorbenzoesäure
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
L ¹ (Bispidin)	Dimethyl 2,4-bis(pyridin-2-yl)-3,7-dimethyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L ² (Bispidin)	Dimethyl 2,4-bis(pyridin-2-yl)-3-(pyridin-2-ylmethyl)-7-methyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat
L ³ (Bispidin)	Dimethyl 2,4-bis(pyridin-2-yl)-3-methyl-7-(pyridin-2-ylmethyl)-dimethyl-9-oxo-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-1,5-dicarboxylat

LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MM	<i>molecular mechanics</i>
MO	<i>molecular orbital</i>
MRCI	<i>multi reference configuration interaction</i>
N4Py	<i>N,N-bis(2-pyridylmethyl)-N-bis(2-pyridyl)methylamin</i>
NBO	<i>natural bond orbital</i>
NOCV	<i>natural orbital for chemical valence</i>
OAc ⁻	Acetat-Anion
OAT	<i>oxygen atom transfer</i>
PCM	<i>polarized continuum model</i>
RT	Raumtemperatur
SCF	<i>self consistent field</i>
SCRf	<i>self consistent reaction field</i>
SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i>
SWV	<i>square wave voltammetry</i>
TBAHP	Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat
TMC	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
TMG ₃ tren	Tris[2-(<i>N</i> -tetramethylguanidyl)ethyl]-Amin
TPA	Tris(2-pyridylmethyl)-Amin
TON	<i>turnover number</i>
TSR	<i>two state reactivity</i>
UFF	<i>universal force field</i>

ABSTRACT

This thesis describes the reactivity and the catalytic properties of a series of bispidine metal-oxo complexes ($M = \text{Fe}, \text{Ni}$) with respect to the oxidation of hydrocarbons. The corresponding investigations have been carried out using theoretical as well as experimental methods.

A detailed density functional theory (DFT) study of the reactivity of the iron(IV)-oxo complexes of two isomeric, pentadentate bispidine ligands is summarized in chapter one. The two complexes show very similar $\text{Fe}^{\text{III/IV}}=\text{O}$ redox potentials but differ significantly in their catalytic reactivity towards CH-abstraction of hydrocarbons as well as the oxygen atom transfer to sulfur or phosphorus functional groups. The difference in reactivity towards CH-abstraction is investigated with the example of cyclohexane and can be attributed to a different stabilization of the electronic ground state of the two isomeric complexes.

In an analogous way, the reactivity of bispidine nickel-oxo complexes towards CH-abstraction of hydrocarbons has been theoretically investigated in chapter two. This study has been carried out in combination with experimental work presented in chapter three. The results of this second DFT study are used to predict and explain the experimental data and can be used for the comparison with the theoretical results of chapter one. In contrast to the bispidine iron(IV)-oxo complexes, the two isomeric nickel-oxo complexes show no significant differences in the reactivity of the CH-abstraction of cyclohexane on the basis of the DFT study.

The third and last chapter summarizes the experimental results of the oxidation of hydrocarbons with bispidine nickel(II) complexes in the presence of an oxidant. The two theoretically investigated complexes, as well as the nickel(II) complex of a tetradentate bispidine ligand, are completely characterized and investigated for their catalytic properties with respect to the oxidation of cyclohexane, adamantane and 9,10-dihydroanthracene. The products of these reactions are analyzed by GC methods and a possible nickel(III) intermediate is characterized with spectroelectrochemical methods. It is shown, that one of the investigated bispidine nickel(II) complexes catalyzes the oxidation of hydrocarbons.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit befasst sich mit der Reaktivität sowie den katalytischen Eigenschaften von Bispidin-Metall-Oxo-Komplexen ($M = \text{Fe}, \text{Ni}$) bezüglich der Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Dabei wird sowohl auf theoretische als auch auf experimentelle Studien zurückgegriffen.

Im ersten Kapitel wird eine umfangreiche Dichtefunktionaltheorie-Studie (DFT) über die Reaktivität von Eisen(IV)-Oxo-Komplexen zweier isomerer, pentadentater Bispidin-Liganden beschrieben. Diese unterscheiden sich trotz vergleichbarer $\text{Fe}^{\text{III/IV}}=\text{O}$ Redox-Potentiale signifikant in ihrer Reaktivität bezüglich der CH-Aktivierung von Kohlenwasserstoffen und der Sauerstoffübertragungsreaktionen auf Schwefel- bzw. Phosphor-Funktionen. Der Reaktivitätsunterschied wird am Beispiel der CH-Abstraktion von Cyclohexan untersucht und auf die unterschiedlich starke Stabilisierung des elektronischen Grundzustandes der zwei Eisen(IV)-Oxo-Komplexe zurückgeführt.

Das zweite Kapitel wendet eine analoge Studie auf die entsprechenden Nickel-Oxo-Komplexe derselben Bispidin-Liganden an. Diese zweite DFT-Studie über die Reaktivität der Komplexe bezüglich der CH-Abstraktion von Cyclohexan wurde in Kombination mit experimentellen Arbeiten aus dem dritten Kapitel angefertigt. Die theoretischen Ergebnisse dieser Untersuchung sollen die experimentellen Ergebnisse prognostizieren bzw. erklären und einen Vergleich mit der Reaktivität der Eisen(IV)-Oxo-Komplexe aus dem ersten Kapitel ermöglichen. Auf Basis dieser DFT-Studie sind im Gegensatz zu den Eisen(IV)-Oxo-Komplexen keine Unterschiede in der Reaktivität bezüglich der CH-Abstraktion von Cyclohexan durch die isomeren Bispidin-Nickel-Oxo-Komplexe zu erwarten.

Schließlich werden im dritten Kapitel die experimentellen Ergebnisse zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch Bispidin-Nickel(II)-Komplexe in Anwesenheit eines Oxidationsmittels vorgestellt. Dabei wurden sowohl die beiden isomeren Komplexe, wie sie auch im zweiten Kapitel verwendet wurden, als auch der Nickel(II)-Komplex eines tetradentaten Bispidin-Liganden umfassend charakterisiert und auf ihre katalytischen Eigenschaften bezüglich der Oxidation von Cyclohexan, Adamantan und 9,10-Dihydroanthracen untersucht. Das Reaktionsgemisch bzw. die auftretenden Produkte wurden mit gaschromatographischen Methoden (GC) analysiert und eine mögliche aktive

Nickel(III)-Spezies spektroelektrochemisch untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass einer der untersuchten Bispidin-Nickel(II)-Komplexe die Oxidation von Kohlenwasserstoffen katalysiert.

1. KENNTNISSTAND

1.1. BIOMIMETISCHE OXIDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN

Im 21. Jahrhundert und nach vielen Jahrzenten moderner Chemie sind nur noch wenige Herausforderungen in der Synthese komplexer Kohlenwasserstoff-Verbindungen zu meistern. In vielen Bereichen konnten ursprüngliche Verfahren, die mit schlechten Ausbeuten oder Selektivitäten, harschen und damit teuren Reaktionsbedingungen und dem Einsatz giftiger Reagenzien zu kämpfen hatten, durch selektive, milde und umweltfreundliche Methoden ersetzt werden. Eine der verbleibenden Herausforderungen ist die selektive und milde Oxidation von Kohlenwasserstoffen.^[1] Wie in vielen anderen Klassen chemischer Prozesse stellt die Natur bzw. die Katalyse solcher Oxidationsreaktionen durch Enzyme ein bewundernswertes Vorbild dar. So verfügt die Natur über ein ganzes Portfolio zur Verfügung stehender, Übergangsmetall-basierter Enzyme, um Kohlenwasserstoffe z.B. in deren Alkohole zu überführen.^[2-4]

Die Forschung hat sich hierbei hauptsächlich auf die Entwicklung und Untersuchung von Modellverbindungen wie Häm- und nicht-Häm-Eisenkomplexen fokussiert, wobei im Folgenden, in Anlehnung an die vorliegende Arbeit, nur die nicht-Häm-Verbindungen beleuchtet werden.^[5-8] Da für einige dieser nicht-Häm Eisenenzyme terminale $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies als Intermediate in den Reaktionsmechanismen nachgewiesen werden konnten,^[9-12] wurden auch die Modellverbindungen für die Stabilisierung dieser hochreaktiven $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Zentren entworfen und mit ihnen konnte eine Vielzahl entsprechender $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe hergestellt und charakterisiert werden.^[13-24] Einige der Ligandensysteme sind in der Lage, die $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies ausreichend stark zu stabilisieren, sodass Kristallstrukturen erhalten werden konnten.^[19,25-28] Im Gegensatz zu den Enzymen ($S = 2$) zeigen die meisten dieser Komplexe jedoch einen elektronischen *intermediate spin* ($S = 1$) Grundzustand. Auch wenn sich die Enzyme von den meisten Modellverbindungen im Spinzustand unterscheiden und somit Unterschiede in der Reaktivität und den Elementarschritten der Reaktion zu erwarten sind,^[29] werden diese einfach zugänglichen Modellverbindungen intensiv untersucht. Die Betrachtung der Reaktivitäten von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindungen wurde durch das Konzept der *two state reactivity* (TSR), in dem sich der Spinzustand einer $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies im Falle einer

Überschneidung der Potentialhyperflächen zweier Spinzustände im Verlauf der Reaktion verändern kann, erweitert.^[30,31] Eine kleine Auswahl von Ligandensystemen zur Untersuchung der Reaktivität von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies ist in Abbildung 1 gegeben. Darunter sind sowohl das 2003 von Que, Nam und Münck zur erstmaligen Kristallisation einer $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindung^[19] verwendete TMC-System **1** (1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) als auch die Liganden N4Py **2**^[26] (*N,N*-bis(2-pyridylmethyl)-*N*-bis(2-pyridyl)methylamin) und BnTPEN **3**^[32] (*N*-benzyl-*N,N',N'*-tris(2-pyridylmethyl)-1,2-diaminoethan).

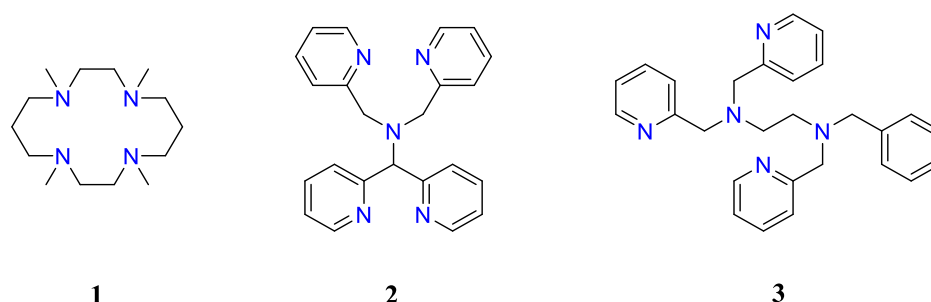


Abbildung 1: Eine Auswahl literaturbekannter Ligandensysteme **1-3** zur Untersuchung von $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies. (Die Donoratome sind blau markiert)

Neben Sauerstoffübertragungsreaktionen auf Schwefel- und Phosphor-Funktionen, stellt die CH-Aktivierung von Kohlenwasserstoffen eine wichtige Reaktion der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies dar. Der Mechanismus ersterer konnte bereits umfassend beschrieben werden^[33], wohingegen der genaue Verlauf der CH-Abstraktion noch nicht abschließend geklärt werden konnte.^[34,35] So stehen nach einer CH-Abstraktion von einem Kohlenwasserstoff wie z.B. Cyclohexan und der damit verbundenen Bildung einer $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ Verbindung sowie eines organischen Radikals mehrere mögliche Folgereaktionen zur Debatte.^[35] Weitgehend akzeptiert ist der sogenannte *rebound*-Mechanismus;^[6,7,13,29,32,34,36-39] hier verbleibt das organische Radikal im Lösungsmittelkäfig der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ Verbindung und die Hydroxogruppe rekombiniert mit dem Radikal zum entsprechenden Alkohol. Allerdings sind auch die Dissoziation des organischen Radikals aus dem Lösungsmittelkäfig sowie Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs denkbar, wie für die beiden Ligandensysteme **2** und **3** in einer DFT-Studie gezeigt werden konnte.^[35,40] Entscheidend für die Reaktivität der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies verschiedener Ligandensysteme ist jedoch die CH-Abstraktion selbst, da diese als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert werden konnte.^[34,35,41]

Auch die in dieser Arbeit diskutierten und eine Vielzahl weiterer Bispidin-Liganden (siehe Abschnitt 1.2) wurden zur Charakterisierung der Reaktivität entsprechender $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindungen umfangreich untersucht. Dabei kamen Methoden wie Mößbauer-Studien, Massenspektrometrie, UV-Vis-NIR- sowie ESR-Spektroskopie als auch EXAFS und DFT-Rechnungen zum Einsatz.^[21,22,34,41-57]

Gerade in den letzten Jahren beschäftigte sich die Forschung aber auch verstärkt mit biomimetischen Nickel-Komplexen,^[58-104] nicht zuletzt deshalb, weil durchaus auch eine Vielzahl von Enzymen bekannt ist, die ein aktives Nickel-Zentrum vorweisen^[105-108] und experimentelle (über die Metalle Sc – Zn)^[87] sowie theoretische (über die Metalle Sc - Cu)^[75,109] Arbeiten in der Gasphase die $[\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}]^+$ Einheit als effizientestes Reagenz (unter den $[\text{M}=\text{O}]^+$ Spezies) für die Oxidation von Methan zu Methanol vorhersagen.

Erste Verbindungen, für die die Bindung und Aktivierung von Sauerstoff untersucht und bestätigt wurde, waren dinukleare Verbindungen mit homo- oder heterovalenten Ni-Ni oder Cu-Ni Zentren.^[65,91-104] Spätestens mit den Arbeiten der Arbeitsgruppen Itoh^[61,66,80,81,83], Palaniandavar^[64,67,74], Company^[58,59,63] und Ray^[63,71,77] sind aber auch einige einkernige Nickel-Sauerstoff-Spezies postuliert bzw. bekannt, die die Oxidation von Kohlenwasserstoffen katalysieren. In Abbildung 2 ist eine Auswahl an Ligandensystemen zusammengestellt, die für die Untersuchung von hochvalenten Ni-O Spezies verwendet werden.

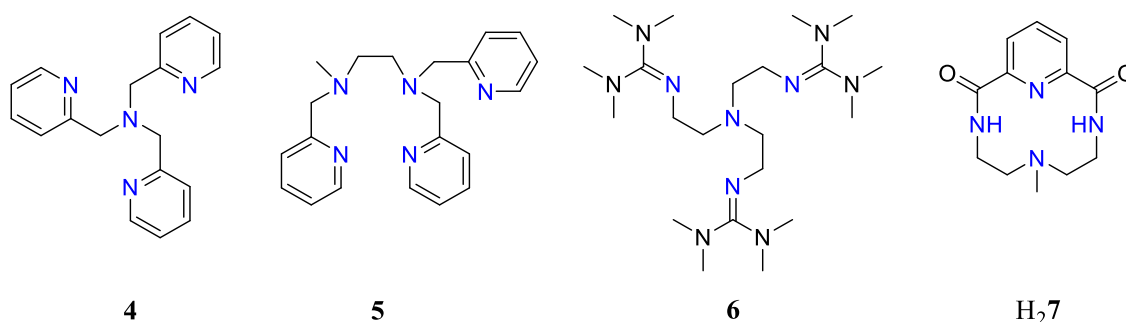


Abbildung 2: Ausgewählte Ni^{II} -Liganden für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen der Arbeitsgruppen Itoh (**4**)^[61,80,81,83], Palaniandavar (**5**)^[64], Ray (**6**)^[71] und Company (**7**)^[58,63] (Die Donoratome sind blau markiert).

Das von Itoh *et al.* bezüglich der Hydroxylierung verschiedener Kohlenwasserstoffe umfangreich charakterisierte TPA (tris(2-pyridylmethyl)-Amin) System **4**^[61,80,81,83] beinhaltet dabei ebenso wie die von der Arbeitsgruppe Palaniandavar untersuchte

Ligandenklasse **5**^[64] ausschließlich Amin- sowie Pyridin-Donorfunktionen. Beide Systeme weisen daher eine große Ähnlichkeit zu den in Abschnitt 1.2 vorgestellten Bispidin-Liganden auf (siehe auch im Ligandenverzeichnis). Die entsprechenden Ni^{II}-Komplexe der Systeme von Itoh und Palaniandavar zeigen dabei katalytische Hydroxylierungen von typischerweise Cyclohexan^[64,80,81,83], Adamantan^[64,83], Cumol^[64] aber auch Cyclooctan^[83] oder Benzol^[61] in Anwesenheit eines Oxidationsmittels. Als Nebenprodukte treten hier vor allem die entsprechend höher oxidierten Ketone auf, wobei die Alkohol-/Keton-Selektivität (A/K) bei Werten von ca. 10 liegt^[64,83] (bis zu ca. 50 bei Derivaten der Systeme von **4** und **5**^[74,81]). Die katalytische Aktivität (TON, *turnover number*) der [4Ni^{II}]- bzw. [5Ni^{II}]-Komplexe innerhalb einer definierten Reaktionszeit ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Das gängigste Oxidationsmittel zur Überführung der Ni^{II}-Komplexe in ihre katalytisch aktive Spezies ist die *meta*-Chlorperbenzoesäure (*mCPBA*).^[61,63,64,67,71,74,80,81,83]

Tabelle 1: TON für die Oxidationsprodukte von Cyclohexan und Adamantan in Bezug auf die Reaktion mit den Ni^{II}-Komplexen von **4** und **5** in Anwesenheit von *mCPBA*.

Substrate	Produkte	[4Ni ^{II}]	[5Ni ^{II}]
Cyclohexan	Cyclohexanol	587 ^a	487 ^e
	Cyclohexanon	69 ^a	(46) ^{c,e}
Adamantan	1-Adamantanon	258 ^b	464 ^d
	2-Adamantanol	53 ^b	123 ^d
	2-Adamantanon	9 ^b	8 ^d

Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur und unter Schutzgas im Lösungsmittelgemisch DCM / MeCN 3:1 durchgeführt. ^a 0.33 mM Komplex, 0.33 M *mCPBA*, 2.5 M Substrat nach 1 h.^[83] ^b 0.17 mM Komplex, 83 mM *mCPBA*, 0.33 M Substrat nach 1 h.^[83] ^c 0.35 mM Komplex, 0.35 M *mCPBA*, 2.45 M Substrat nach 2 h.^[64] ^d 0.2 mM Komplex, 0.2 M *mCPBA*, 0.4 M Substrat nach 2 h.^[64] ^e Wert für die Menge an ϵ -Caprolacton, welches durch die Oxidation von Cyclohexanon durch einen Überschuss an *mCPBA* entsteht.^[64,110]

Im von Itoh *et al.* vorgeschlagenen^[81] und anerkannten^[64,71] Reaktionsmechanismus der Hydroxylierung am Beispiel von Cyclohexan (siehe Abbildung 3, oberer Zyklus) bindet die *mCPBA* nach dem Ligandenaustausch mit einem Lösungsmittelmolekül oder Komplex-Anion direkt an das Ni^{II}-Atom. Der Zerfall der Peroxobindung der *mCPBA* bestimmt dabei die Art der aktiven Ni-Spezies in Form einer Ni^{III}- oder Ni^{IV}-Verbindung. So kann diese Peroxobindung sowohl homolytisch als auch heterolytisch gespalten werden.

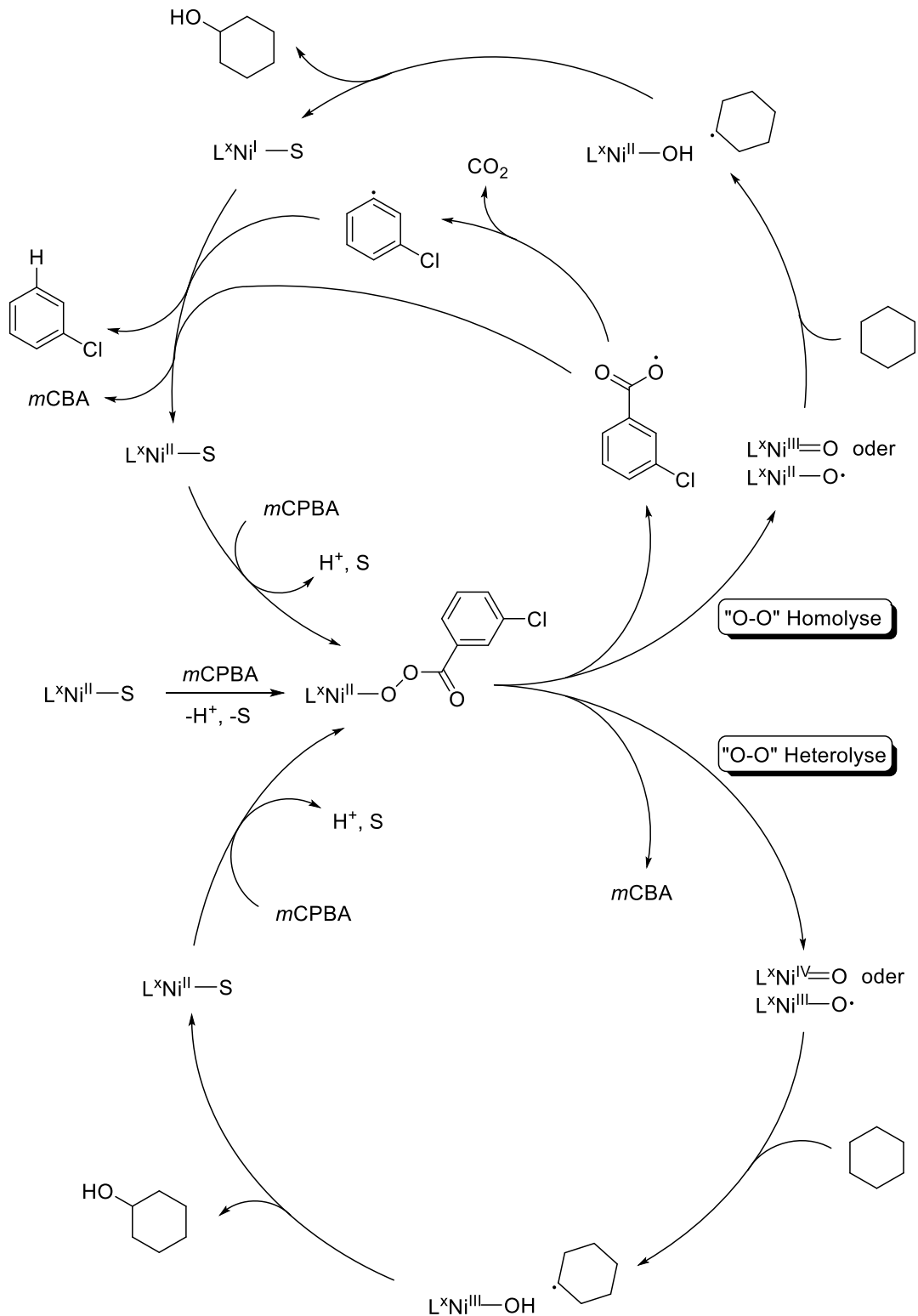


Abbildung 3: Vorgeschlagener Mechanismus der Hydroxylierung von Cyclohexan durch eine aktive „Nickel-Oxo“-Spezies nach Homolyse oder Heterolyse der Peroxobindung in *m*CPBA.^[64,71,81] (S = Solvensmolekül)

Findet eine homolytische Spaltung statt (oberer Zyklus aus Abbildung 3), wird eine Ni^{III} -Oxo oder Ni^{II} -Oxyl-Radikal-Spezies gebildet,^[64,71,81] die in einem weiteren Schritt per

Wasserstoffabstraktion (HAT; *hydrogen atom transfer*) und über die Bildung eines Cyclohexylradikals zu einem Ni^{II}-Hydroxo-Komplex abreagiert. Der Hydroxo-Ligand rekombiniert anschließend unter der Annahme eines *rebound*-Schrittes mit dem im Lösungsmittelkäfig verbliebenen Cyclohexylradikal, wodurch das Oxidationsprodukt Cyclohexanol und eine Ni^I-Spezies gebildet werden. Durch die Peroxobindungs-Homolyse der *mCPBA* werden zudem *meta*-Chlorbenzyl-Carboxyl-Radikale gebildet, die unter Abspaltung von CO₂ zu *meta*-Chlorbenzyl-Radikalen abreagieren können. Die Bildung eines Ni^{II}-Komplexes – und somit der Abschluss des Zyklus – wird durch die Oxidation der Ni^I-Spezies per Elektronentransfer auf die radikalischen Zerfallsprodukte der *mCPBA* erreicht. Bei diesem Schritt werden entsprechend *meta*-Chlorbenzoesäure (*mCBA*) oder Chlorbenzol gebildet. Die Bildung von *mCBA* und Chlorbenzol als Nebenprodukte ist somit ein wichtiger Hinweis auf den Reaktionspfad der Homolyse der *mCPBA*.

Kommt es nach der Koordination der *mCPBA* an den Ni^{II}-Komplex allerdings zu einer Heterolyse der *mCPBA* werden entsprechende Ni^{IV}-Oxo oder Ni^{III}-Oxyl-Radikal-Verbindungen gebildet.^[64,71] Auch hier wird das Substrat Cyclohexan über die Bildung eines Cyclohexylradikals und einer Ni^{III}-Hydroxo-Spezies umgesetzt, die sofort mit dem Radikal unter Freisetzung von Cyclohexanol rekombiniert. Dabei wird ein Ni^{II}-Komplex zurückgebildet, der nach erneuter Koordination von *mCPBA* den Zyklus abschließt.

Auch wenn die Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch die Arbeiten der Arbeitsgruppen Itoh und Palaniandavar umfassend in Hinblick auf die Produktbildung beschrieben wurden,^[64,67,74,80,81,83] gelang es nicht die katalytisch aktive Ni-O Spezies bei der Reaktion mit *mCPBA* zu charakterisieren oder gar zu isolieren. Im Jahr 2012 konnten hier Ray *et al.* Fortschritte erzielen: mit dem Guanidyl-Liganden **6** (siehe Abbildung 2), TMG₃tren (tris[2-(*N*-tetramethylguanidyl)ethyl]-Amin), der bereits erfolgreich bei der Charakterisierung von Cu^{II}-Superoxo^[111] und Fe^{IV}=O^[27,112] Komplexen eingesetzt wurde, konnte erstmals eine [6Ni^{III}=O]⁺-Spezies mittels UV-Vis- und ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[71] Diese aktive Ni-Verbindung, die durch die Reaktion des entsprechenden 6Ni^{II}-Komplex mit *mCPBA* erhalten wurde, zeigte die zu erwartende Reaktivität bezüglich Sauerstoffübertragungs- bzw. Wasserstoffatomabstraktions-Reaktionen und konnte als *low spin* Spezies bestimmt werden.^[71] Analog der Untersuchungen zum TPA Ligandensystem wurde ein kinetischer Isotopeneffekt (3.9 für

6Ni^{II} bzw. 2.8 für 4Ni^{II}) bei der CH-Abstraktion von 9,10-Dihydroanthracen- d_4 ^[71] (9,10-DHA- d_4) bzw. Cyclohexan- d_{12} ^[83] gefunden, was den Schluss nahe legt, dass die CH-Abstraktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt markiert. Zudem wurden der $[\text{3Ni}^{\text{III}}=\text{O}]^+$ -Spezies entsprechende Mengen an Chlorbenzol sowie 1,3-Dichlorbenzol und 3-Chlorphenol detektiert; Nebenprodukte, die nur beim Zerfall von *meta*-Chlorbenzyl-Carboxyl-Radikalen entstehen, was zusammen mit der aktiven $\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ Verbindung (und nicht etwa $\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}$) für den homolytischen Bindungsbruch der *m*CPBA spricht.^[71]

Auch wenn – wie bisher dargelegt – in vielen Fällen eine $\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ Spezies als katalytisch aktive Verbindung vorgeschlagen bzw. belegt wurde, konnte kürzlich auch ein entsprechendes Ni^{III} -Oxyl-Radikal (formal auch als $\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}$ zu beschreiben) gefunden werden.^[63] Zur Stabilisierung dieses Ni-O Komplexes verwendete Company *et al.* den di-anionischen Bis-Amidat-Liganden **7**²⁻ (**H**₂**7**, siehe Abbildung 2),^[63] dessen Derivat auch schon zur Charakterisierung von $\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ Spezies herangezogen wurde.^[60] Entsprechend des in Abbildung 3 gezeigten Mechanismus zur Entstehung einer $\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}$ bzw. $\text{Ni}^{\text{III}}-\text{O}\cdot$ Spezies konnte aus den experimentellen sowie theoretischen Daten eine Koordination der *m*CPBA an den 7Ni^{II} Komplex und die anschließende Peroxobindungs-Heterolyse dargelegt werden.^[63] Des Weiteren konnten im Reaktionsgemisch einer CH-Abstraktion keine Zerfallsprodukte von *meta*-Chlorbenzyl-Carboxyl-Radikalen sondern lediglich die nach der Bindungs-Heterolyse zu erwartende *m*CBA gefunden werden.^[63] Mittels einer Analyse der Spindichten aus der durchgeführten DFT-Studie (0.66 (Ni) bzw. 1.29 Elektronenspins (O)) konnte die entsprechende Verbindung als $\text{Ni}^{\text{III}}-\text{O}\cdot$ Radikalspezies identifiziert werden^[63] (vgl. dazu auch die in dieser Arbeit diskutierte DFT-Studie zu Ni^{III} - bzw. $\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bispidin-Komplexen in Kapitel 3).

Prinzipiell sind je nach Ligandensystem (dabei erscheint die Stabilisierungsfähigkeit hochvalenter Ni-O Spezies ausschlaggebend) also beide Reaktionspfade aus Abbildung 3 möglich, wobei die Analyse der Abbauprodukte des Oxidationsmittels *m*CPBA Aufschluss darüber gibt, ob eine Homolyse und damit eine aktive $\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ (bzw. $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{O}\cdot$)^[64,71,74,81,83] oder eine Heterolyse der Peroxobindung der *m*CPBA und damit eine aktive $\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}$ (bzw. $\text{Ni}^{\text{III}}-\text{O}\cdot$) Spezies^[63] vorliegen.

1.2. SYNTHESE UND KOORDINATIONSCHEMIE DER BISPIDINE

Die Bispidine stellen die Klasse der 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan-Derivate dar, die mit dem Naturstoff Spartein, der in diversen Lupinenarten und dem Besenginster (*Cytisus scoparius*) gefunden werden kann, verwandt sind.^[113,114] Der Trivialname Bispidin leitet sich dabei aus der Struktur zweier verknüpfter Piperidine, also einem Bis-Piperidin, ab.^[115] Sie finden Einsatz in der Medizin als Pharmazeutika aufgrund ihrer analgetischen^[116-118] sowie antiarrhythmischen^[119,120] Eigenschaften, werden jedoch auch in der chemischen Synthese und als Metall-Liganden verwendet.^[113,121-125] Die 1930 von Mohs und Mannich beschriebene Syntheseroute^[115] (siehe Abbildung 4) erlaubt ein sehr großes Spektrum an Substituenten und somit eine Vielfalt an potentiellen Liganden verschiedenster Eigenschaften. Die beiden Stufen dieser doppelten Mannich-Reaktion dienen dabei jeweils dem Aufbau eines der verknüpften, substituierten Piperidine.

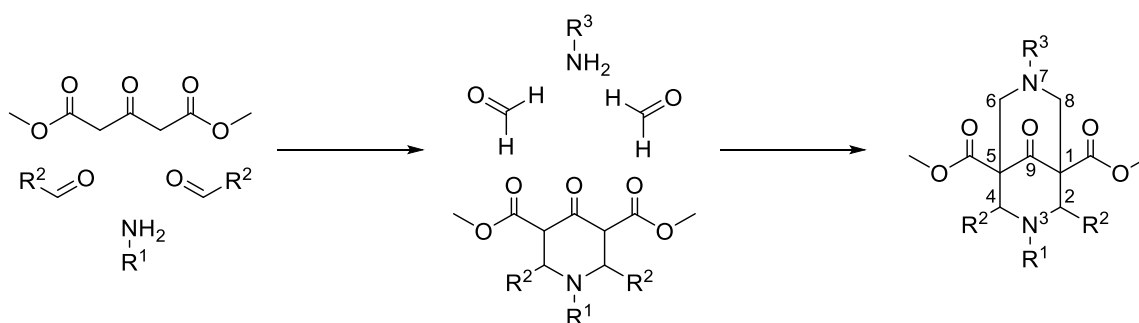


Abbildung 4: Zweistufige Synthese der Bispidine nach Mannich.^[115]

Tabelle 2: Substituenten R¹⁻³ der in dieser Arbeit verwendeten Bispidin-Liganden L¹⁻³, siehe Abbildung 4 und im Ligandenverzeichnis, Seite IV.

Ligand	R ¹	R ²	R ³
L ¹	CH ₃	Pyridyl	CH ₃
L ²	CH ₂ -Pyridyl	Pyridyl	CH ₃
L ³	CH ₃	Pyridyl	CH ₂ -Pyridyl

Ausgehend von einem Acetondicarboxylat sowie einem heteroaromatischen Aldehyd und einem primären Amin wird in der ersten Mannich-Reaktion die Zwischenstufe, ein Piperidon, gebildet (Abbildung 4), wobei bereits hier zwei der möglichen Substituenten (R¹ und R²) eingeführt werden können. Im zweiten Reaktionsschritt wird schließlich das Bispidin unter Verwendung von Formaldehyd und einem weiteren primären Amin (mit dem

Rest R^3) vollendet. In Tabelle 2 sind die Substituenten der in dieser Arbeit verwendeten Bispidin-Liganden zusammengefasst. Abhängig von den eingeführten Substituenten R^{1-3} können Bispidine mit einer Vielzahl von Donor-Eigenschaften entworfen werden.^[113] Typischerweise werden Bispidine, die tetra- oder pentadentate Liganden darstellen, synthetisiert, indem für R^2 ein Heteroaromat wie Pyridin und für R^1 oder R^3 ein Methyl- oder Methylen-Pyridyl-Rest eingeführt wird. So erhält man den tetradentaten Liganden L^1 mit zwei Amin- und zwei Pyridin-Donoren bzw. die beiden pentadentaten Liganden L^2 und L^3 mit je zwei Amin und drei Pyridin-Donoren.^[113]

Die nach dieser Syntheseroute hergestellten 2,4-disubstituierten Bispidine weisen mehrere Konformations- sowie Konfigurationsisomere auf (siehe Abbildung 5).^[113] Unter den Konformationsisomeren sind die Sessel-Sessel, die Sessel-Wanne und die Wanne-Wanne-Konformation möglich, wobei erstere trotz schwach abstoßender Wechselwirkungen zwischen den freien Orbitalen der beiden sekundären Amine^[126] in der Regel die thermodynamisch stabilste Konformation darstellt und gleichzeitig für die Koordination eines Metalls erforderlich ist. Lediglich sterisch anspruchsvolle Substituenten R^1 bzw. R^3 zwingen das Bispidin in die Sessel-Wanne Konformation, die jedoch durch Zugabe von Metallionen und der damit verbundenen Koordination des Bispidins wieder in die Sessel-Sessel Konformation überführt werden kann.^[113,127,128]

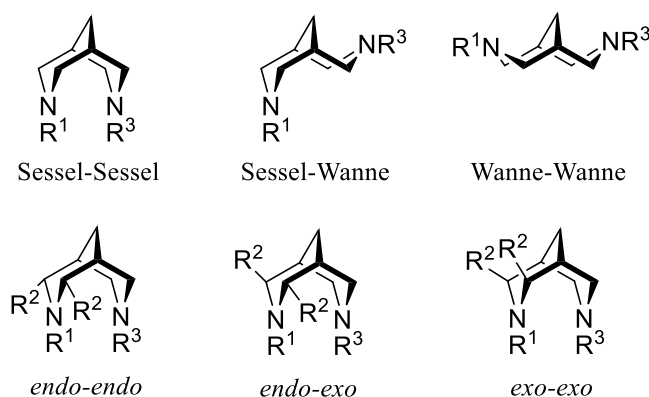


Abbildung 5: Die möglichen Konformations- (Sessel-Sessel, Sessel-Wanne, Wanne-Wanne) sowie Konfigurationsisomere (*endo-endo*, *endo-exo*, *exo-exo*) 2,4-disubstituierter Bispidine.^[113] (Zur besseren Übersicht sind die Substituenten R^2 bei den Konformationsisomeren nicht eingezeichnet.)

Durch die Substitution an den Kohlenstoffen C^2 und C^4 des Bispidin-Gerüsts sind des Weiteren die drei Konfigurationen *endo-endo*, *endo-exo* sowie *exo-exo* möglich, wobei wiederum die für die Metall-Koordination gewünschte *endo-endo* Konfiguration

thermodynamisch bevorzugt wird.^[113] Dennoch können hier je nach Sterik der Substituenten R² bei der Synthese auch die anderen Konfigurationen entstehen. Um diese wieder in die gewünschte *endo-endo* Konfiguration zu überführen, muss das Bispidin in protischen Lösungsmitteln erhitzt werden, um über eine Retro-Mannich Reaktion eine Öffnung respektive Schließung des substituierten Piperidin-Rings in der bevorzugten Konfiguration zu erreichen.^[113]

Als ein Diazaderivat des Adamantans, dessen Grundstruktur auch im Diamant gefunden werden kann, zeichnen sich die Bispidine durch eine sehr starre Struktur aus, die auch nach dem Austausch zweier Kohlenstoff- gegen zwei Stickstoffatome beibehalten wird.^[113] Dieses starre Bispidin-Gerüst zeigt sich beispielsweise in dem über eine Vielzahl von verschiedenen Übergangsmetall-Bispidin-Komplexen hinweg nahezu konstanten Abstand zwischen den beiden *cis*-ständigen Amin-Donoren N³ und N⁷ von ca. 2.9 Å.^[113] Dieser Abstand wird ebenfalls kaum durch die Oxidationsstufe des koordinierten Metall-Zentrums beeinflusst, was zu einer niedrigen Reorganisationsenergie des entsprechenden Redox-Vorgangs führt, wie am Beispiel von Cu^{I/II} ^[129] bzw. Fe^{III/IV} ^[23]-Redox-Paaren gezeigt werden konnte. Dennoch weisen die Bispidine eine gewisse Flexibilität in ihrer Koordinationssphäre auf, wie in der Bildung von Jahn-Teller-Isomeren zu erkennen ist.^[113,130,131]

Durch das starr ausgerichtete Liganden-Rückgrat und die damit einhergehende hohe Präorganisation des Liganden sowie die Flexibilität in der Koordinationssphäre zeichnen sich die Bispidine als hervorragende Liganden für ein breites Spektrum an Metallen – bevorzugt aus der 3*d*-Reihe^[55,132-136] – aus. Diese verschiedenen Bispidin-Komplexe werden u. a. als Radiopharmazeutika^[124], Bleichmittel^[137,138], Katalysatoren zum Trocknen von Ölfarben^[139] sowie in den Reaktionen der Aziridinierung^[140,141], der Epoxidierung von Olefinen^[21,42,45,51,142], der Catecholoxidation^[143-145], der Cyclohexanoxidation^[34,41,42], der Sulfoxidierung^[33,42,45,146] sowie der Halogenierung^[48] eingesetzt.

1.3. DIE DICHTEFUNKTIONALTHEORIE

1.3.1. ALLGEMEIN

Die Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) besteht in der Verknüpfung der Elektronendichte einerseits und der Energie eines definierten Systems andererseits. Der Beweis, dass der elektronische Grundzustand und damit alle Eigenschaften, die vom Grundzustands-Hamiltonian abgeleitet werden können, vollständig durch die zugehörige Elektronendichte ρ bestimmt ist, wurde 1964 von Hohenberg und Kohn erbracht.^[147] Für die Energie des Systems kann also geschrieben werden:

$$E = E[\rho] \quad (1.3-1)$$

Der große Vorteil der Dichtefunktionaltheorie gegenüber Wellenfunktions-basierten Methoden liegt in der Anzahl der abhängigen Variablen. Während zur vollständigen Beschreibung einer Wellenfunktion für N Elektronen $4N$ Variablen – $3N$ für die kartesischen Koordinaten und N für die Spin-Information – benötigt werden, kann jede Elektronendichte allein durch drei Variablen, die den kartesischen Koordinaten entsprechen, beschrieben werden. Die Komplexität der Elektronendichte ist also unabhängig von der Anzahl der Elektronen N , was einen deutlichen Geschwindigkeitszuwachs der Rechnungen gegenüber solchen, die auf Wellenfunktionen basieren, bedeutet.^[148] Die größte Herausforderung in der Dichtefunktionaltheorie besteht nun darin, das optimale Funktional zur Beschreibung der Elektronendichte eines Systems zu finden.^[149,150]

Lange gelang es nicht, alle Energie-Komponenten wie z.B. die kinetische Energie der Elektronen oder die Elektron-Kern-Wechselwirkung als Funktional von der Elektronendichte des Grundzustandes eines Systems zufriedenstellend zu beschreiben, da entsprechende Modelle nur unzureichende Ergebnisse lieferten.^[148] Erst die Methode von Kohn und Sham, bei der die kinetische Energie der Elektronen mittels eines Satzes von Orbitalen beschrieben wird und allein die verbleibende Elektronen-Korrelation über Funktionale mit der Elektronendichte verknüpft wird, lieferte erste ausreichend genaue Ergebnisse.^[151] Dadurch wurde zwar die Anzahl zu bestimmender Variablen wieder erhöht, die DFT-Methode stellt aber weiterhin einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und

Geschwindigkeit dar, weil sie im Gegensatz zu *Hartree-Fock* (HF) Methoden die Beschreibung der Elektronenkorrelation beinhaltet.

Die kinetische Energie der Elektronen wird dabei in zwei Bestandteile geteilt, deren größter Beitrag $T[\rho]$ über die *Hartree-Fock*-Methode bestimmt wird. Ausgehend vom hypothetischen Hamilton-Operator H_λ ($0 \leq \lambda \leq 1$) wie er in Gleichung 1.3-2 beschrieben ist,

$$H_\lambda = T + V_{ext}(\lambda) + \lambda V_{ee} \quad (1.3-2)$$

beschreibt der sogenannte Operator des externen Potentials V_{ext} im Falle von $\lambda = 1$ den Operator für die Kern-Elektron-Wechselwirkung V_{ne} . Der entscheidende Schritt besteht darin, den Operator V_{ext} für Werte von λ zwischen 1 und 0 in der Weise anzupassen, dass die gleiche Elektronendichte erhalten wird, wie für den Fall $\lambda = 1$. Ist $\lambda = 0$ wird ein System mit nicht-wechselwirkenden Elektronen beschrieben und die *exakte* Lösung der Schrödinger-Gleichung kann durch eine einzelne *Slater-Determinante*^[152] (Index S) beschrieben werden, die aus einzelnen Molekülorbitalen ϕ_i aufgebaut ist:^[148]

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \dots & \phi_N(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_N) & \dots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (1.3-3)$$

(mit den Elektronenkoordinaten x_n und der Gesamtwellenfunktion Ψ .) Die *exakte* kinetische Energie T_S ist dann gegeben durch:

$$T_S = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (1.3-4)$$

Außerdem kann auf diese Weise die *exakte* kinetische Energie über die sogenannten *natural orbitals* (NO) bestimmt werden. Die Besetzungszahl n_i dieser NOs ϕ_i^{NO} zwischen 0 und 1 steht dabei für die Anzahl an Elektronen, die dieses Orbital besetzen:

$$T[\rho_{exakt}] = n_i \sum_{i=1}^{\infty} \left\langle \phi_i^{NO} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i^{NO} \right\rangle \quad (1.3-5)$$

Die exakte Elektronendichte ρ_{exakt} ergibt sich mit:

$$\rho_{exakt} = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\phi_i^{NO}|^2 \quad (1.3-6)$$

Zur Beschreibung einer *exakten* Elektronendichte ρ_{exakt} sind allerdings unendlich viele dieser NOs erforderlich. Um die Elektronendichte näherungsweise zu bestimmen wird eine endliche Anzahl an Hilfs-Orbitalen verwendet:

$$\rho_{approx.} = \sum_{i=1}^{N_{Elektr.}} |\phi_i|^2 \quad (1.3-7)$$

Der Trick der Kohn-Sham-Theorie besteht darin, die kinetische Energie näherungsweise für ein System nicht-wechselwirkender Elektronen zu berechnen und die Abweichungen zu einem realen System wechselwirkender Elektronen getrennt zu beschreiben. Die in DFT-Methoden gefundenen Energiebeiträge können geschrieben werden als:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.3-8)$$

Dabei stellt $E_{ne}[\rho]$ den Energiebeitrag der Kern-Elektron-Wechselwirkung und $J[\rho]$ den der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen dar. Der Austausch-Korrelations-Beitrag $E_{xc}[\rho]$ wird über die Abweichung der DFT-Energie $E_{DFT}[\rho]$ vom realen System definiert. $E_{xc}[\rho]$ kann also definiert werden als:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (1.3-9)$$

$E_{ee}[\rho]$ steht für die Kombination von Austausch- und Coulomb-Wechselwirkung zweier Elektronen.^[148] $E_{xc}[\rho]$ ist nun der einzige Ausdruck, für den das entsprechende Funktional, um die Elektronendichte mit dem Austausch-Korrelations-Beitrag der Energie zu

verknüpfen, gefunden werden muss. Durch die Einführung von Orbitalen ϕ_i und nicht-wechselwirkenden Teilchen steigt die Abhängigkeit des Problems gegenüber reinen Elektronendichte-Methoden wieder auf die Komplexität der HF-Methode an.

1.3.2. FUNKTIONALE UND BASISSÄTZE

Die Hauptunterschiede der einzelnen DFT-Methoden bestehen in den verschiedenen Herangehensweisen zur Bestimmung des Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho]$. In der Regel wird dabei der Ansatz verfolgt, die beiden Beiträge Austausch $E_x[\rho]$ und Korrelation $E_c[\rho]$ getrennt voneinander zu betrachten, sodass gilt:^[151]

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (1.3-10)$$

In der *Local Density Approximation* (LDA) wird die lokale Elektronendichte als Elektronengas beschrieben; also als eine Funktion, die sich nur langsam verändert. Als eine Erweiterung dazu wurde die *Local Spin Density Approximation* (LSDA) eingeführt, die die beiden Spin-Bestandteile α und β der Elektronendichte getrennt betrachtet und die Austausch-Wechselwirkung wie folgt beschreibt:

$$E_x^{LSDA}[\rho] = -\frac{1}{2^{\frac{1}{3}}} C_x \int (\rho_\alpha^{\frac{4}{3}} + \rho_\beta^{\frac{4}{3}}) dr \quad (1.3-11)$$

Für die in den meisten Fällen betrachteten geschlossen-schaligen Systeme ist die LDA mit der LSDA identisch. Der Ausdruck für die entsprechende Korrelations-Energie ist deutlich komplexer und geht auf die Arbeiten von Vosko, Wilk, Nusair (VWN) bzw. Perdew und Wang (PW) zurück.^[153,154]

Eine Verbesserung des LDA / LSDA Modells stellt die *Gradienten-korrigierte (Generalized Gradient Approximation, GGA)* Methode dar. Dabei werden die Elektronen-Korrelations- und -Austausch-Wechselwirkungen nicht nur über die Elektronendichte allein, sondern auch über deren erste Ableitungen ermittelt. Becke formulierte 1988 eines der ersten und gängigsten Funktionale für die Austausch-Wechselwirkung (B88), das als einfache Korrektur des LDA-Ansatzes verstanden werden kann.^[155]

$$E_x^{B88} = E_x^{LDA} + \Delta E_x^{B88} \quad (1.3-12)$$

$$\Delta E_x^{B88} = -\beta \rho^{\frac{1}{3}} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} \quad (1.3-13)$$

Für die Korrelations-Wechselwirkungen formulierten Lee, Yang und Parr (LYP) ebenfalls ein GGA-Funktional^[156], dessen komplexer Ausdruck hier nicht weiter erläutert werden soll. Auch hier treten Parameter wie β usw. auf, die in der Regel aus experimentellen Daten von Edelgasatomen ermittelt wurden. Die gängige Kombination von Beckes Austausch- und dem Korrelations-Funktional von Lee, Yang und Parr wird als sogenanntes BLYP-Funktional bezeichnet. Daneben existiert noch eine Vielzahl weiterer GGA-Funktionale wie PW91 (Perdew-Wang 1991)^[157], PBE (Perdew-Wang-Ernzerhof)^[158] oder BP86 (Becke-Perdew 1986)^[159,160].

Aus den GGA-Funktionalen entwickelte sich schließlich eine weitere Klasse von Funktionalen, die die Ergebnisse für die Austausch- und Korrelations-Wechselwirkungen der DFT-Methode mit den – im Rahmen der verwendeten Methodik – „exakten“ Ergebnissen der Elektronen-Korrelation, wie sie durch die *Hartree-Fock*-Methode gewonnen wird, verknüpfen. Methoden, die diese *exakte Hartree-Fock*-Korrelation mit den Ergebnissen von GGA-Funktionalen kombinieren, werden auch als Hybrid-Funktionale bezeichnet. Ein wichtiger und gängiger Vertreter dieser Gruppe ist das B3LYP-Funktional (Becke drei-Parameter Funktional (Austausch) – LYP (Korrelation)). Die Austausch-Korrelations-Wechselwirkungen werden hier nach,

$$E_{xc}^{B3LYP}[\rho] = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^{B88} + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (1.3-14)$$

berechnet mit den drei empirischen Parametern a , b und c .^[161,162]

Für die Beschreibung der Wellenfunktionen eines Systems ist ein Basissatz erforderlich (siehe Kohn-Sham DFT, Abschnitt 1.3.1), der aus den Atom-Orbitalen der einzelnen beteiligten Elemente besteht. Unterschieden wird zwischen sogenannten *Slater-Type*- (STO)^[163] bzw. *Gaussian-Type*-Orbitalen (GTO)^[164]. Dabei liefern erstere zwar genauere Ergebnisse, sind jedoch mathematisch schwieriger zu handhaben, da eine Multiplikation eines STOs nicht wieder zu einem STO führt. Aus diesem Grund sind die GTOs eingeführt worden, die sich beliebig miteinander multiplizieren lassen. Einige von Pople beschriebenen

Basis-Sätze beinhalten *Slater-Type-Orbitale*, die durch verschieden viele *Gaussian-Type-Orbitale* näherungsweise beschrieben werden.^[165] Sie sind immer nach dem Muster $k-nlmG$ ($G = \textit{Gaussian}$) aufgebaut, wobei k für die Anzahl der GTOs steht, die für den Aufbau der Atom-Orbitale für die Elektronen in den inneren Schalen verwendet werden. Die Werte nlm stehen sowohl für den Grad der Aufteilung der Valenz-Orbitale als auch für die entsprechende Anzahl an GTOs. Ein 6-311G Basis-Satz wird also aus 6 GTOs für die Orbitale der inneren Schalen und jeweils drei bzw. einem GTO für die in drei Abschnitte aufgeteilten Valenzorbitale (*triple zeta valence*) aufgebaut. Um die Beschreibung der Wellenfunktion zu verbessern, können einem solchen Basis-Satz noch Polarisations-^[166] und diffuse^[167] Funktionen hinzugefügt werden. Um die Orbitale des Basis-Satzes diffuser werden zu lassen, werden zusätzliche s - und p -Funktionen berücksichtigt. Werden diese nur zu Nichtwasserstoff-Atomen addiert, kann dies auch durch ein einfaches + angezeigt werden. Wenn diffuse Funktionen auch für Wasserstoffatome verwendet werden, wird dies durch ein ++ abgekürzt. Auf dieselbe Weise wird auch bei p - oder d -Polarisationsfunktionen mit dem Indikator (d) bzw. (d,p) verfahren (in der älteren Notation * bzw. **).

Häufig eingesetzte Basissätze, die einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand darstellen, sind die *split valence* Basissätze von Ahlrichs *et al.*, wie z.B. der in dieser Arbeit verwendete Basissatz def2-TZVP (*triple zeta valence* mit Polarisationsfunktionen); diese Basissätze liegen in einer älteren, ursprünglichen Version^[168,169] und einer Version^[170,171] mit u.a. überarbeiteten Polarisationsfunktionen vor.

Da die DFT prinzipiell keine langreichweitigen Dispersionswechselwirkungen zwischen Molekülen oder Molekülfragmenten beschreibt, wurden Korrekturterme wie die Dispersion nach Grimme im Modell D2^[172] bzw. D3^[173] oder spezielle Funktionale wie das Austin-Frisch-Petersson-Funktional APFD^[174] entwickelt.

1.3.3. LÖSUNGSMITTELMODELLE

Die Methoden zur Beschreibung von Lösungsmittelleffekten auf Moleküle können prinzipiell in zwei Kategorien eingeteilt werden; zum einen eine *explizite* Beschreibung der Lösungsmittelmoleküle, bei der das untersuchte Molekül in einer endlich großen Box oder einer Hülle aus Lösungsmittelmolekülen beschrieben wird. Dabei werden die

Lösungsmittelmoleküle entweder ebenso mit einer quantenmechanischen Methode wie etwa der DFT (hierbei oft mit einem kleineren Basissatz als das zu untersuchende Molekül) oder mit Kraftfeld-Methoden (MM, *molecular mechanics*) beschrieben. Generell sind die so erhaltenen Lösungsmiteleinflüsse bzw. -wechselwirkungen gut wiedergegeben und für eine präzise Untersuchung ist diese Methodik unumgänglich. Allerdings steigt auf diese Weise der Aufwand der Simulation stark an – insbesondere, wenn eine quantenmechanische Beschreibung der Lösungsmittelmoleküle gewählt wird – und das Erstellen der Lösungsmittel-Box bedeutet einen weiteren, vergleichsweise aufwändigen Arbeitsschritt. Als Alternative bleibt zum anderen die *implizite* Beschreibung des Lösungsmittels, bei der die einzelnen Lösungsmittelmoleküle *nicht explizit* berechnet, sondern vielmehr als ein Kontinuum mit speziellen Eigenschaften betrachtet werden. Diese im Vergleich zur expliziten Beschreibung deutlich einfachere und schnellere Methode wurde in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet und soll im Folgenden genauer beleuchtet werden.

Das zu untersuchende Molekül wird, wie bereits erwähnt, von einem Lösungsmittel-Kontinuum unendlicher Ausdehnung umgeben, dessen Permittivität ϵ durch das zu untersuchende Lösungsmittel gegeben ist (z.B. Wasser $\epsilon = 78.4$, Acetonitril $\epsilon = 35.7$, DCM $\epsilon = 8.9$ F/m etc.)^[175] und das zudem durch die Ladungsverteilung des zu untersuchenden Moleküls polarisierbar ist. Dieses Modell eines polarisierbaren Kontinuums (PCM, *polarizable continuum model*) stellt die gängigste Variante unter den in der DFT eingesetzten Lösungsmittelmodellen dar.^[176] Das ursprünglich von Miertuš, Scrocco und Tomasi (daher auch als MST-Theorie bezeichnet) entwickelte Modell^[177,178] macht sich dabei das Konzept der scheinbaren Oberflächenladung, auch *apparent surface charge* (ASC), zunutze. Dabei wird der Einfluss des gelösten Moleküls, das sich innerhalb seines definierten Lösungsmittelkäfigs befindet, auf das umgebende Lösungsmittel-Kontinuum über eine scheinbare, effektive Ladungsverteilung σ auf der Oberfläche des Lösungsmittelkäfigs beschrieben. Die Größe und Form des Lösungsmittelkäfigs wird über sich überschneidende Kugeln, die auf den einzelnen Atomen des gelösten Moleküls zentriert sind, der sogenannten GEPOL-Methode^[179], definiert.^[180] In Gaussian 09^[175], dem in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Programm, werden die Atomradien des *universal force field* (UFF)^[181] verwendet.

Die scheinbare Oberflächenladung σ wird nun durch die Beziehung in Gleichung 1.3-15 über die gesamte Ladungsverteilung Φ_{TOT} und die Permittivität des simulierten Lösungsmittels ε definiert.^[177]

$$\sigma = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{\delta\Phi_{TOT}}{\delta n} \quad (1.3-15)$$

Dabei ist n der Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche des Lösungsmittelkäfigs und Φ_{TOT} als Summe aus den Ladungsverteilungen im untersuchten Molekül Φ^{ρ} und auf der scheinbaren Oberfläche Φ^{σ} gegeben. Der Einfluss der scheinbaren Oberflächenladung wird als ein elektrostatisches Potential $V_{\sigma}(r)$, das als Störung des Hamilton-Operators des Moleküls in der Gasphase H^0 betrachtet werden kann, beschrieben. Daraus ergibt sich als Hamilton-Operator des gesamten Systems H :^[177,178]

$$H = H^0 + V_{\sigma}(r) \quad (1.3-15)$$

Der Fall eines gelösten Moleküls in einem Lösungsmittel mit über dem gesamten Medium konstanter Permittivität ε stellt dabei einen Grenzfall der von Tomasi *et al.* veröffentlichten Weiterentwicklung des Standard-PCM, der sogenannten IEFPCM-Methode^[180,182,183] (*integral equation formalism* PCM), dar. Im IEFPCM können neben dem einfachen Fall einer isotropen Permittivität auch Systeme mit anisotroper Permittivität oder ionische Flüssigkeiten beschrieben werden.^[183]

2. DFT-STUDIE ZUR CH-AKTIVIERUNG DURCH BISPIDIN-EISEN(IV)-OXO-KOMPLEXE

2.1. EINLEITUNG UND MOTIVATION

Wie bereits in Abschnitt 1.1 beschrieben, wurden in den letzten Dekaden die Eigenschaften und die Reaktivität der Fe^{IV} -Komplexe von Bispidin-Liganden^[113,115] ausführlich charakterisiert.^[21,22,34,41-55,113] Dabei konnte eine große Zahl der ursprünglichen Fragestellungen geklärt werden. Allerdings bestehen auch weiterhin experimentelle Befunde, die noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnten.^[42,43,45] Einer dieser interessanten Aspekte ist der Reaktivitätsunterschied innerhalb der Familie der pentadentaten Bispidin- $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindungen. Wird die Reaktivität der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe der Liganden L^2 und L^3 sowie deren Derivate $\text{L}^{3\text{a,b,c}}$ (siehe Abbildung 6) bezüglich der CH-Abstraktions- (auch HAT, *hydrogen atom transfer*) bzw. Sauerstoffübertragungsreaktionen (auch OAT, *oxygen atom transfer*) mit dem $\text{Fe}^{\text{III/IV}}$ -Redox-Potential korreliert, fällt auf, dass eines der pentadentaten Bispidin-Systeme ein signifikant abweichendes Verhalten zeigt (siehe Abbildung 7).

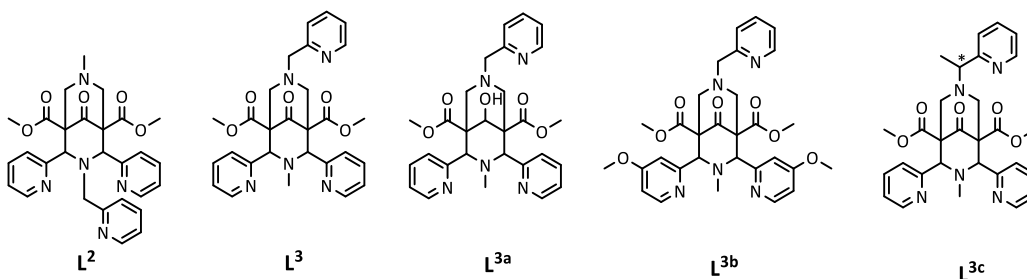


Abbildung 6: Liganden $\text{L}^{2,3(\text{a,b,c})}$ der Reaktivitäts-Studie gegenüber CH-Abstraktions (HAT) und Sauerstoffübertragungsreaktionen (OAT) von $\text{L}^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindungen.^[42]

So liegt der Logarithmus der Geschwindigkeits-Konstante k_2 (bestimmt über Messungen pseudo-erster Ordnung)^[42] des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexes des Liganden L^2 (siehe Abbildung 6, rote Box in der zweiten Spalte) für alle Substrate mehr als eine Größenordnung unter dem der anderen vier Bispidin-Systeme und somit deutlich unterhalb der über die Korrelation abschätzbaren Werte.

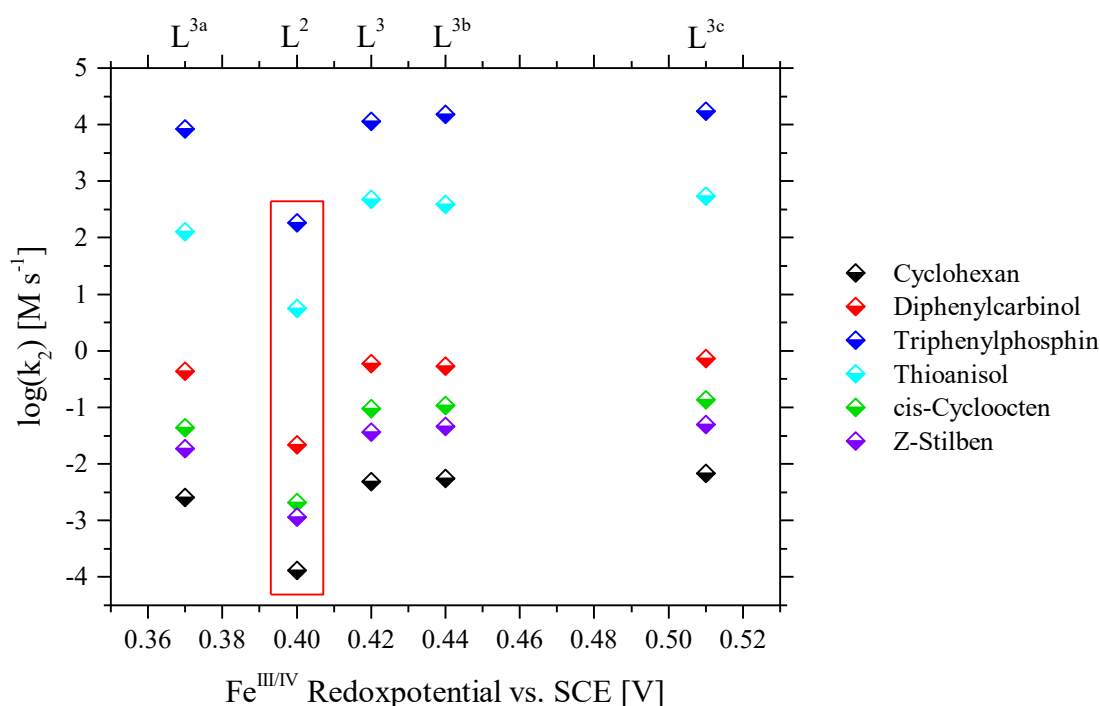


Abbildung 7: $\log(k_2)$ -Werte für die Umsetzung verschiedener Substrate durch die Fe^{IV}-Oxo-Komplexe von L², L³ sowie die Derivate L^{3a,b,c} gegen die Fe^{III/IV} Redox-Potentiale der entsprechenden Komplexverbindungen.^[42]

Systeme mit dem zu L² isomeren Liganden L³ und dessen Derivate L^{3a,b,c} zeigen eine deutlich höhere Reaktivität, die mit dem Fe^{III/IV}-Redox-Potential korreliert. Die beiden Liganden L² und L³ unterscheiden sich lediglich in der Position einer Methyl-Pyridin-2-yl-Gruppe an N³ (L²) bzw. N⁷ (L³) des Bispidin-Gerüsts, siehe auch Abbildung 8 sowie Abschnitt 1.2. Dies war der Grund zur Durchführung einer umfangreichen DFT-Studie, die die Unterschiede und Gemeinsamkeiten der beiden zueinander isomeren Fe^{IV}-Oxo Systeme von L² und L³ herausarbeiten sollte. Die Ergebnisse dieser Studie sind in den folgenden Abschnitten zusammengefasst. Die wesentlichen Teile dieser DFT-Untersuchungen wurden bereits publiziert.^[42]

Zum Vergleich der Reaktivität der beiden Fe^{IV}-Oxo-Verbindungen wurde als Modell-Reaktion die CH-Abstraktion von Cyclohexan in der Gasphase und im für diese Systeme gängigen Lösungsmittel Acetonitril gewählt. Betrachtet wurde lediglich der erste und geschwindigkeitsbestimmende^[34,41] Reaktionsschritt der Wasserstoffübertragung und somit die Bildung eines Fe^{III}-Hydroxo sowie eines Cyclohexylradikals. Da bislang keine Kristallstrukturen von Fe^{IV}-Oxo-Spezies der Bispidin-Liganden verfügbar sind, wurden als Startstrukturen entsprechend angepasste Kristallstrukturen von Bispidin-Fe^{II}-Komplexen^[55]

verwendet. Die Kristallstrukturen der Bispidin-Komplexe können sich in der funktionellen Gruppe am Kohlenstoffatom C⁹ des Bispidin-Rückgrats unterscheiden (Keto-Gruppe oder Hydrat der Keto-Gruppe). Um eine einheitliche Betrachtung zu gewährleisten, wird die Funktion an C⁹ in dieser DFT-Studie ausschließlich als Keton beschrieben (siehe Abbildung 6). Diese Strukturen wurden mit dem für diese Substanzklasse verlässlichen und gängigen Funktional^[34,41,43,48,50,184] B3LYP^[156,185] und dem *split valence* Basissatz def2-TZVP^[169,171] sowohl in der Gasphase als auch mit der PCM Lösungsmittelkorrektur^[186-189] für Acetonitril geometrie-optimiert. Frequenzrechnungen auf den optimierten Strukturen lieferten die Daten zur freien Enthalpie bzw. Enthalpie. Alle Details zur Durchführung der Gaussian09^[175] Rechnungen sind in Abschnitt 6.5 zusammengefasst.

2.2. REAKTIONSPROFILE DER CH-ABSTRAKTION

In einem ersten Schritt sollen daher die Reaktionsprofile für die CH-Abstraktion durch die $[L^xFe^{IV}=O]^{2+}$ -Verbindungen (im Folgenden wird auf die Ladungsangabe verzichtet) der Liganden L^2 und L^3 (siehe Abbildung 8) im Detail verglichen werden.

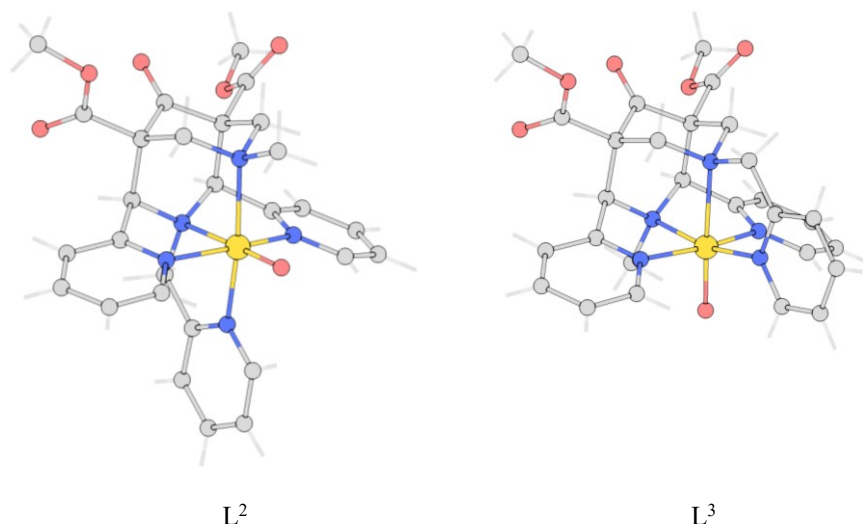


Abbildung 8: DFT-optimierte Strukturen der $L^xFe^{IV}=O$ Komplexe der Liganden L^2 und L^3 (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

Die naheliegende Ursache für eine unterschiedlich hohe Reaktivität besteht in Differenzen im Reaktionsprofil bzw. den Energiebarrieren der betrachteten CH-Abstraktion. Wie den beiden Abbildungen 9 und 10 entnommen werden kann, stellt sowohl in der Gasphase als auch im Lösungsmittel Acetonitril (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN [186-189]) der *intermediate spin* Zustand $S = 1$ für beide isomere Systeme den elektronischen Grundzustand dar (vgl. Abbildung 12 in Abschnitt 2.3). Der angeregte *high spin* Zustand, $S = 2$, ist destabilisiert und liegt mindestens 6.3 kJ/mol (ΔG , Abbildung 10, $L^3Fe^{IV}=O$) über dem Grundzustand. Der theoretisch ebenfalls denkbare *low spin* Zustand, $S = 0$, wurde in dieser Studie nicht betrachtet, weil dieser bereits in vorherigen Arbeiten als stark destabilisiert und für die Betrachtung der relativen Reaktivitäten vernachlässigbar beschrieben wurde.^[49] Ebenfalls nicht in den Reaktionsprofilen enthalten sind die beiden *intermediate Spin* Zustände des Übergangszustandes (TS) der CH-Abstraktion, da sie in der Gasphase gegenüber dem *high spin* Zustand um 49.0 (L^2) bzw. 40.8 kJ/mol (L^3) destabilisiert sind und daher für die Reaktivität eine untergeordnete Rolle spielen (siehe

Tabelle 66 in Abschnitt 7.4.4). Die CH-Abstraktion muss folglich ausgehend vom *intermediate spin* Grundzustand der Edukte $L^xFe^{IV}=O$ über ein *spin crossover* auf die *high spin* Potentialhyperfläche verlaufen, damit der gegenüber dem *intermediate spin* energetisch deutlich günstigeren *high spin* Übergangszustand passiert werden kann.

Auf Basis des Reaktionsprofils der Gasphase (ΔG , Abbildung 9) kann die unterschiedliche Reaktivität der beiden Bispidin-Komplexe nicht erklärt werden, da die für die Reaktivität entscheidende Reaktionsbarriere in beiden Fällen 66.4 kJ/mol beträgt. Die Größenordnung dieser Barriere für eine CH-Abstraktion von Cyclohexan kann mit bereits durchgeführten Arbeiten zu anderen Bispidin-Systemen bestätigt werden.^[34,41] Allerdings ist im Reaktionsprofil der Gasphasenrechnungen erkennbar, dass – abgesehen von den $L^xFe^{III}-OH$ -Produkten – alle berechneten Verbindungen von L^3 gegenüber denen von L^2 um ca. 4 kJ/mol destabilisiert sind. Diese Destabilisierung wurde bereits in früheren DFT-Studien in der Gasphase erkannt, wo der *intermediate spin* Zustand der $L^3Fe^{IV}=O$ Spezies gegenüber der entsprechenden L^2 -Verbindung um 9.7 kJ/mol und der *high spin* Zustand um 5.8 kJ/mol angehoben ist.^[52]

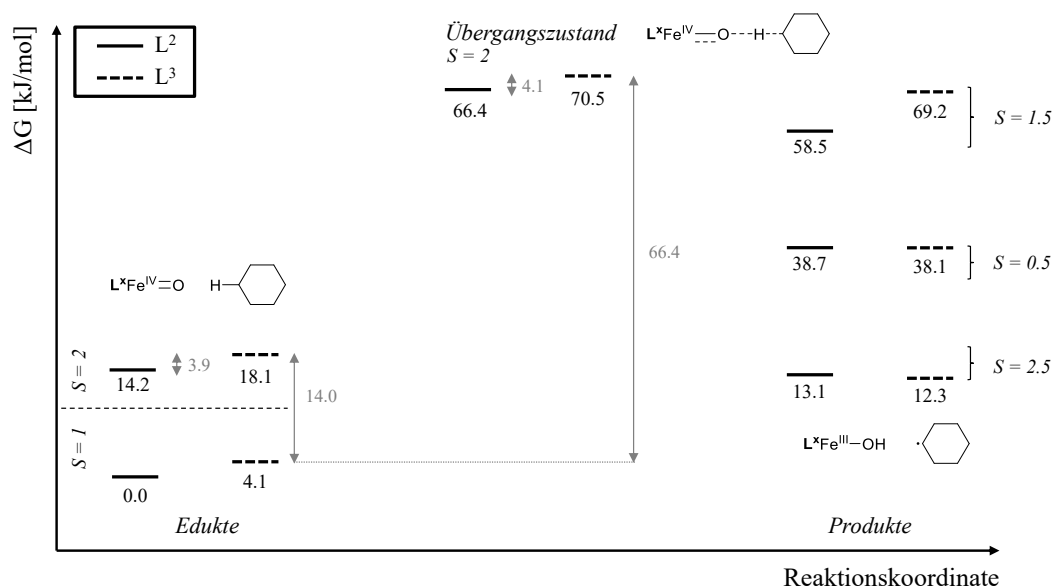


Abbildung 9: Qualitatives Schema des Reaktionsprofils für die H-Abstraktion von Cyclohexan durch den Fe^{IV} -Oxo-Komplex von L^2 (durchgezogene Linien) und L^3 (gestrichelte Linien) in der Gasphase. Alle Energiewerte [kJ/mol] sind auf $Fe^{IV}=O$ von L^2 im $S=1$ Zustand normiert. Die drei Schritte entsprechen $L^xFe^{IV}=O + Cyclohexan$, dem Übergangszustand der CH-Abstraktion und dem resultierenden Produkt $L^xFe^{III}-OH + Cyclohexyl$ -Radikal (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

Es ist außerdem darauf hinzuweisen, dass dieser erste Schritt der Hydroxylierung von Cyclohexan eine endergone Reaktion darstellt, da die entsprechenden Produkte der CH-Abstraktion (eine L^xFe^{III} -Hydroxo Spezies und ein Cyclohexyl-Radikal) eine um 13.1 kJ/mol (L^2) bzw. 8.2 kJ/mol (L^3) höhere Energie aufweisen. Diese Destabilisierung der Produkte gegenüber den Edukten ist vor allem auf das hochreaktive Cyclohexyl-Radikal zurückzuführen. Da diese Produkte jedoch nicht den Endpunkt der Reaktion markieren, sondern als reaktive Zwischenstufen weiter reagieren, wird die Triebkraft (*driving force*) der Oxidation von Cyclohexan durch die $L^xFe^{IV}=O$ Komplexe in den Folgereaktionen generiert.^[34,35,41] Allerdings ist bereits bei der Betrachtung dieses ersten Reaktionsschritts ein Unterschied in der Triebkraft erkennbar. So weist das L^3 -System eine um insgesamt 5 kJ/mol höhere Triebkraft auf; ein Unterschied, der sich aus einem schwach stabileren L^3Fe^{III} -OH Produkt und einem instabileren $L^3Fe^{IV}=O$ Edukt zusammensetzt.

Bei der Betrachtung der möglichen Spinzustände der L^xFe^{III} -OH Verbindungen wird deutlich, dass davon auszugehen ist, dass bei der H-Atom-Übertragung, das zusätzliche Elektron das bisher unbesetzte, antibindende $\sigma_{dz^2}^*$ -Orbital okkupiert, da dies die einzige Elektronenkonfiguration darstellt, die den favorisierten *high spin* Zustand, $S = 2.5$ (Abbildung 12) erlaubt. Die beiden anderen, möglichen Spinzustände, $S = 1.5$ oder $S = 0.5$, wären nur umzusetzen, wenn bei dem CH-Abstraktionsschritt ein bzw. zwei Elektronen gepaart werden. Auf das Orbitalschema der $L^xFe^{IV}=O$ Spezies wird in Abschnitt 2.3 detaillierter eingegangen.

Ein deutlicheres Bild der Unterschiede in den Reaktionsprofilen der isomeren Bispidin-Systeme wird durch die Ergebnisse der Optimierungen mit Lösungsmittelkorrektur für Acetonitril erhalten (siehe Abbildung 10). Interessanterweise werden unter Einwirkung der eingeführten Lösungsmittel-Wechselwirkungen die *high spin* Zustände des Systems von L^3 in der Art stabilisiert, dass sich der Energieunterschied relativ zu den entsprechenden Spezies von L^2 fast aufhebt. So ist das $L^3Fe^{IV}=O$ Edukt nur noch um 1.5 und der Übergangszustand nur noch um 2.4 kJ/mol höher in Energie als die Verbindungen von L^2 . Umgekehrt aber wird der Energieunterschied zwischen den beiden isomeren *intermediate spin* Spezies weiter auf 13.4 kJ/mol vergrößert. Allerdings ist dies nicht auf eine unterschiedlich große Solvatationsenergie (-541.1 für L^2 und -542.3 kJ/mol für L^3) sondern auf die Struktur nach der Optimierung mit Lösungsmittelkorrektur zurückzuführen. Gasphasen *single points* der

Edukt-Lösungsmittel-Strukturen zeigen bereits einen deutlichen Energieunterschied der beiden *intermediate spin* Spezies von 14.7 kJ/mol (vgl. dazu den Unterschied der *high spin* $L^xFe^{IV}=O$ von -1.9 kJ/mol).

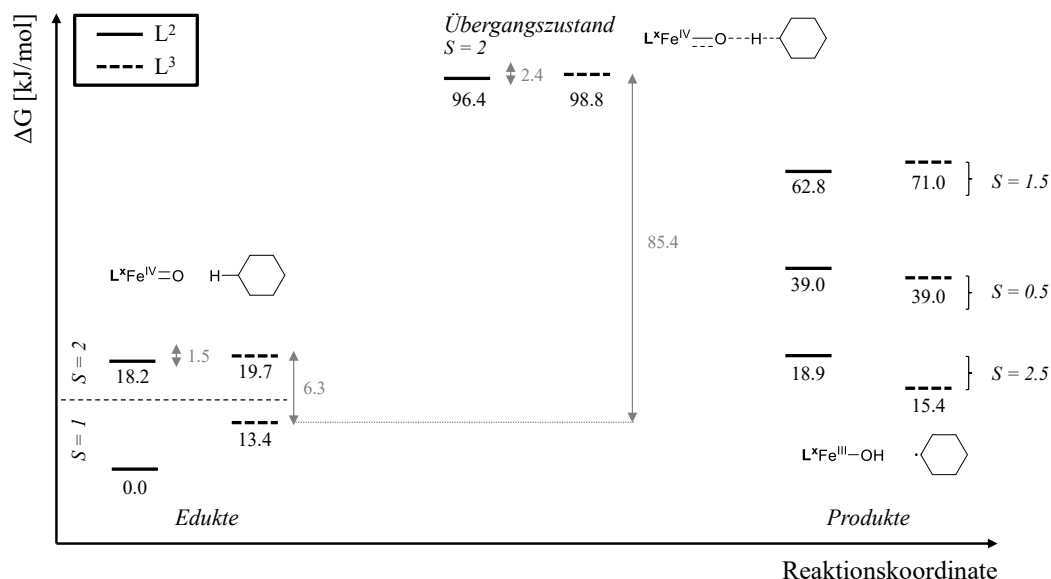


Abbildung 10: Qualitatives Schema des Reaktionsprofils für die H-Abstraktion von Cyclohexan durch den Fe^{IV} -Oxo-Komplex von L^2 (durchgezogene Linien) und L^3 (gestrichelte Linien) im Lösungsmittel MeCN. Alle Energiewerte [kJ/mol] sind auf $Fe^{IV}=O$ von L^2 im $S = 1$ Zustand normiert. Die drei Schritte entsprechen $L^xFe^{IV}=O + \text{Cyclohexan}$, dem Übergangszustand der CH-Abstraktion und dem resultierenden Produkt $L^xFe^{III}-OH + \text{Cyclohexyl-Radikal}$ (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

Die oben genannten Effekte haben zur Folge, dass die effektive Energiebarriere ΔG der CH-Abstraktion bei 96.4 kJ/mol für das L^2 - und bei 85.4 kJ/mol für das L^3 -System liegt. Die Differenz von 11.0 kJ/mol sowie die gesamte Barrierenhöhe stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten Barrieren, 95.2 bzw. 86.2 kJ/mol, überein (siehe Abschnitt 2.4). Mit diesem Bild der energetisch vergleichbaren *high spin* und den deutlich unterschiedlich stabilen *intermediate spin* Zuständen, lassen sich die Differenzen in der Reaktivität beschreiben. (Optimierungen mit Lösungsmittelkorrektur wurden für den *intermediate spin* Übergangszustand nicht durchgeführt, da die energetisch günstigeren *high spin* Übergangszustände bereits bei *single points* mit Lösungsmittelkorrektur eine (um 7.1 kJ/mol für L^2 und 14.3 kJ/mol für L^3) höhere Lösungsmittelstabilisierung aufweisen.)

Dies gilt allerdings nur, wenn auf die vorliegenden Systeme das Prinzip der *two state reactivity* (TSR)^[30,31], also einer Reaktion, die über Übergänge zwischen Spinzuständen verläuft, angewandt wird. Im Falle der $L^xFe^{IV}=O$ Verbindungen von L^2 ($D = 23 \text{ cm}^{-1}$)^[22] und

vergleichbaren Ligandensystemen ($D = 17$ bis 28 cm^{-1})^[190-193] werden hohe Nullfeldaufspaltungen (D -Werte) und somit verstärkte Spin-Bahn-Kopplungen erhalten, sodass die Übergänge zwischen den *intermediate* und *high spin* Zuständen von $L^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ erleichtert werden und kein Hindernis für eine Reaktivität über den *high spin* Zustand darstellen sollten. (Es muss allerdings bedacht werden, dass die DFT bei verstärktem Multireferenzcharakter an ihre Grenzen stößt.^[148]) Auch bei den Ergebnissen der Optimierungen mit Lösungsmittelkorrektur kann die erhöhte Reaktivität der L^3 -Systeme zudem über die Triebkraft (*driving force*) des CH-Abstraktionsschritts erklärt werden. So ist das Produkt $L^x\text{Fe}^{\text{III}}$ -Hydroxo von L^2 um 18.9 kJ/mol , das von L^3 jedoch nur um 2.0 kJ/mol – gegenüber den entsprechenden *intermediate spin* Edukten – destabilisiert. Es besteht hier also ein deutlicher Unterschied von 16.9 kJ/mol in der Triebkraft der Reaktion.

Der Unterschied in der Reaktivität der beiden isomeren $L^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Systeme kann also durch die Kombination einer niedrigeren Stabilität der $L^3\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindung im *intermediate spin* Zustand und einer nicht zuletzt daraus resultierenden, höheren Triebkraft des CH-Abstraktionsschrittes – hin zu einem $L^x\text{Fe}^{\text{III}}$ -OH Produkt (inkl. Cyclohexyl-Radikal) – erklärt werden. Im Folgenden wird nun behandelt, was die Ursache für die intrinsische Instabilität des *intermediate spin* Zustands von $L^3\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ darstellt. Dies geschieht auf Basis einer detaillierten Betrachtung der Struktur der beiden isomeren Systeme in den verschiedenen Spinzuständen.

2.3. STRUKTURUNTERSUCHUNG DER $L^xFe^{IV}=O$ KOMPLEXE

Nach der Diskussion der Reaktionsprofile der CH-Abstraktion der isomeren Bispidin- $Fe^{IV}=O$ Systeme wird in diesem Abschnitt detailliert auf die Struktur dieser Verbindungen eingegangen. Dabei werden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede in der ersten Koordinationssphäre des Fe-Zentralatoms herausgearbeitet. Diese Koordinationssphäre (siehe Abbildung 11) besteht bei den beiden Liganden L^2 und L^3 aus zwei tertiären Amin- (N^3 und N^7) und drei Pyridin-Donoren (N^2 , N^4 und N^x). Außerdem bindet die Oxo-Einheit (O) je nach Position des N^x -Pyridins *trans* zu den Amin-Donoren N^3 (L^2) oder N^7 (L^3).

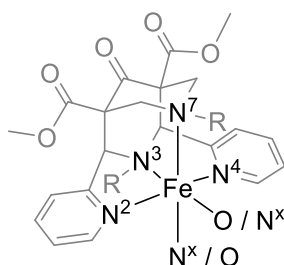


Abbildung 11: Nummerierung der ersten Koordinationssphäre in den Fe^{IV} -Oxo Komplexen der Liganden L^2 und L^3 . N^x bezeichnet den Pyridin-Donor, der jeweils über einen Methylen-Linker an N^3 (L^2) bzw. N^7 (L^3) gebunden ist.^[42]

Über die Position der Oxo-Einheit bzw. des Pyridin-Donors N^x können auch die Koordinatenachsen definiert werden. Die Fe-Oxo-Einheit liegt in beiden Systemen auf der z -Achse. Die x -Achse wird durch die Atome N^x und N^7 (L^2) bzw. N^3 (L^3) bestimmt. Über die verbleibenden Pyridin-Donoren N^2 und N^4 wird schließlich die y -Achse definiert. Diese Achsenzuweisungen korrespondieren mit der Lage und Ausrichtung der Valenz- d -Orbitale (siehe Abbildung 12 und Tabelle 39 in Abschnitt 7.4.2); das d_{z^2} -Orbital und somit die z -Achse ist bei beiden Isomeren auf die Oxo-Einheit sowie auf den Amin-Donor N^3 (L^2) bzw. N^7 (L^3) ausgerichtet, die x -Achse wird per Definition durch den zweiten Amin-Donor N^7 bzw. N^3 bestimmt. Die Position der Oxo-Einheit bestimmt somit maßgeblich die elektronische Struktur gegenüber den N-Donoren und diese wird beim Übergang von einem Isomeren ins andere entsprechend um ca. 90° gedreht, wie auch durch den Vergleich mit früheren Studien bestätigt werden kann.^[52] Das qualitative MO-Diagramm (*molecular orbital*, MO) in Abbildung 12, das sich durch die Abfolge der Energieeigenwerte der kanonischen d -Orbitale der DFT-Rechnungen ergibt, zeigt das Besetzungsschema für den

intermediate ($S = 1$) und den *high spin* ($S = 2$) Zustand der d^4 -Komplexe und ist identisch für die beiden Systeme $L^xFe^{IV}=O$. Es ist – nach steigenden Energieeigenwerten – wie folgt aufgebaut: zwei annähernd entartete, bindende π -Orbitale (xz und yz), die die Bindung zwischen den d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Metalls sowie entsprechend orientierten p_x - und p_y -Orbitalen der Oxo-Einheit beschreiben, ein nicht-bindendes d_{xy} -Orbital, zwei wiederum fast entartete anti-bindende π^* -Orbitale, die das entsprechende Gegenstück zur Wechselwirkung mit der Oxo-Einheit beschreiben, und je ein anti-bindendes σ^* -Orbital, das die Wechselwirkung zwischen dem $d_{x^2-y^2}$ -Orbital bzw. dem d_{z^2} -Orbital mit Liganden-Orbitalen passender Symmetrie beschreibt. Zur besseren Veranschaulichung dieser Bindungsverhältnisse wurde eine NBO-Analyse^[194,195] (*natural bond orbital*, NBO) unter Verwendung von NBO 6.0^[196,197] durchgeführt. Diese Orbitale unterscheiden sich signifikant von den kanonischen MOs der DFT-Rechnungen und dienen lediglich dem vereinfachten Verständnis.

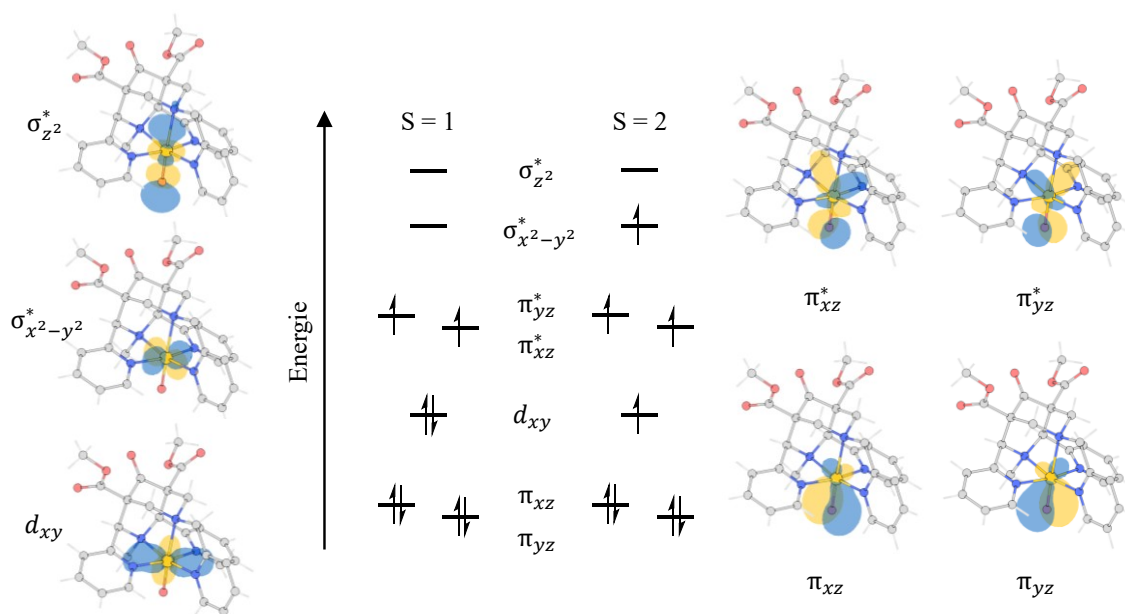


Abbildung 12: Qualitatives Orbitalschema (NBOs^[194,195]) der Valenz- d -Orbitale von $L^xFe^{IV}=O$ (d^4 -Konfiguration) in den beiden Spinzuständen $S = 1$ und $S = 2$. Die Reihenfolge der Orbitale ist für die beiden isomeren Ligandensysteme L^2 und L^3 identisch. Zur besseren Übersicht sind nur die Orbitale von $L^3Fe^{IV}=O$ ($S = 1$) dargestellt. Die entsprechenden Orbitale für L^2 sind in Tabelle 39 (Abschnitt 7.4.2) zu finden (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP, NBO 6^[196,197]).

Wie bereits in Abschnitt 2.2 (bzw. in den Abbildungen 9 und 10) verdeutlicht wurde, kann der *intermediate spin* Zustand als der energetische und elektronische Grundzustand der Edukte betrachtet werden, in dem das $\sigma_{z^2}^*$ - sowie das $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -Orbital unbesetzt bleibt und die beiden π^* -Orbitale als HOMOs bzw. SOMOs (*highest occupied molecular orbital* bzw.

singly occupied molecular orbital) betrachtet werden können. Der für die Reaktivität entscheidende *high spin* Zustand (TSR, siehe ebenfalls Abschnitt 2.2) stellt folglich einen Zustand dar, in dem gegenüber dem *intermediate spin* Edukt ein Elektron vom nicht-bindenden d_{xy} - in das anti-bindende $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -Orbital angeregt wird.

Die Bindungslängen zwischen den Atomen in der ersten Koordinationssphäre sind in den Tabellen 3 (Gasphase) und 4 (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN) gegeben. Die $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bindung ist mit 1.616 bis 1.627 Å in guter Übereinstimmung mit Kristallstrukturdaten der Ligandensysteme TMC ($1\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, 1.646 Å) und N4Py ($2\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, 1.639 Å, siehe Abschnitt 1.1).^[26,198] (Es werden vornehmlich die Daten zu den $\text{L}^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Systemen und zum *high spin* Übergangszustand (TS) diskutiert, da diese für den Vergleich der Reaktivitäten entscheidend sind. Die übrigen Strukturdaten zu den $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ Produkten sind in den Tabellen 37 und 38 in Abschnitt 7.4.2 gegeben.)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-Oxo}$ Komplexe der Liganden L^2 und L^3 für die beiden Spinzustände $S = 1$ und $S = 2$ (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Fe-O	Fe-N ²	Fe-N ³	Fe-N ⁴	Fe-N ⁷	Fe-N ^x	O-H	H-C
$\text{L}^2\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$	$S = 1$	1.624	1.999	2.082	2.005	2.161	1.997		
	$S = 2$	1.616	2.116	2.107	2.128	2.274	2.115		
	$S = 2, \text{TS}$	1.692	2.158	2.238	2.164	2.314	2.153	1.469	1.188
$\text{L}^3\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$	$S = 1$	1.623	2.018	2.019	2.021	2.241	2.002		
	$S = 2$	1.616	2.186	2.213	2.145	2.224	2.072		
	$S = 2, \text{TS}$	1.697	2.184	2.248	2.165	2.398	2.131	1.467	1.188

Im *intermediate spin* Zustand der beiden isomeren Systeme $\text{L}^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (in der Gasphase, Tabelle 3) liegen die Fe-N Bindungslängen in der xy -Ebene bei ca. 2.041 Å (L^2) bzw. 2.015 Å (L^3) und auf der z -Achse bei 2.082 Å (L^2) und 2.241 Å (L^3). Die deutlich längere Bindung von Fe-N⁷ im Komplex von L^3 ist auf die Struktur des Bispidin-Liganden zurückzuführen, der generell kürzere Fe-N³ und längere Fe-N⁷-Bindungen erzwingt.^[113,133] Außerdem liegt in beiden Systemen ein *trans*-Effekt der Oxo-Einheit auf der z -Achse vor, der zu längeren Fe-N Bindungen führt, als sie durchschnittlich in der xy -Ebene zu finden sind.^[52] Ein vergleichbares Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Strukturen im Lösungsmittel Acetonitril (Tabelle 4); die Abweichungen zu den Gasphasen-Strukturen liegen bei ca. 0.01 Å. Aufgrund der Ähnlichkeit der Gasphasen- und den mit

Lösungsmittelkorrektur erhaltenen Strukturen, wird im Folgenden ausschließlich auf die Struktur und Elektronik letzterer eingegangen, da die Ursache für die Reaktivitätsunterschiede – die relative Destabilisierung der *intermediate spin* Spezies von $L^3Fe^{IV}=O$ – im Energieprofil der CH-Abstraktion inkl. Lösungsmittelkorrektur am deutlichsten zum Vorschein kommt.

Tabelle 4: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der Fe^{IV} -Oxo Komplexe der Liganden L^2 und L^3 für die beiden Spinzustände $S = 1$ und $S = 2$ sowie die Differenz der jeweiligen Bindungslängen $\Delta B(L^x Fe^{IV}=O)$ der beiden Systeme (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Fe-O	Fe-N ²	Fe-N ³	Fe-N ⁴	Fe-N ⁷	Fe-N ^x	O-H	H-C
$L^2 Fe^{IV}=O$	$S = 1$	1.627	1.997	2.078	2.003	2.160	1.988		
	$S = 2$	1.619	2.120	2.105	2.126	2.270	2.099		
	$S = 2, TS$	1.703	2.158	2.241	2.155	2.315	2.141	1.355	1.219
$L^3 Fe^{IV}=O$	$S = 1$	1.626	2.007	2.020	2.018	2.234	1.994		
	$S = 2$	1.620	2.188	2.221	2.135	2.212	2.058		
	$S = 2, TS$	1.711	2.200	2.263	2.179	2.375	2.135	1.358	1.216
$\Delta B(L^x Fe^{IV}=O)$	$S = 1$	0.001	-0.010	0.058	-0.015	-0.074	-0.006		
	$S = 2$	-0.001	-0.068	-0.116	-0.009	0.058	0.041		
	$S = 2, TS$	-0.008	-0.042	-0.022	-0.024	-0.060	0.006	-0.003	0.003

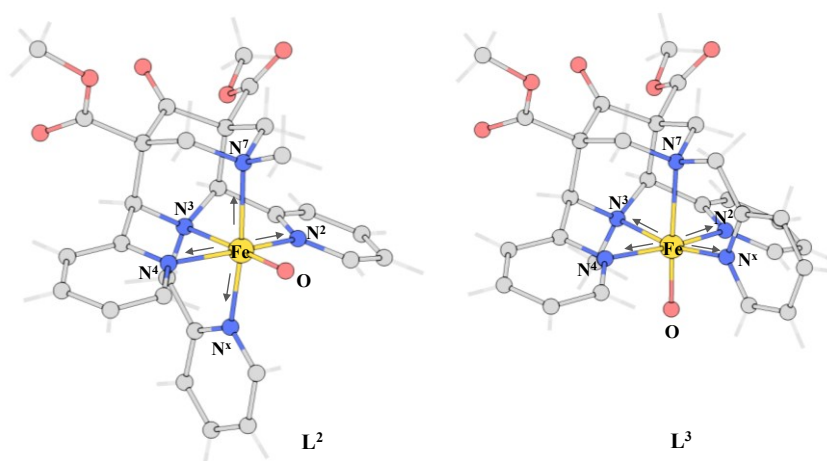


Abbildung 13: Struktur der Fe^{IV} -Oxo-Komplexe der Liganden L^2 (links) und L^3 (rechts) erhalten durch Geometrieoptimierung mit Lösungsmittelkorrektur. Es ist jeweils die Struktur des $S = 1$ Spinzustandes gezeigt. Die Pfeile deuten die deutlichen Veränderungen in den Bindungslängen der xy -Ebene durch den Übergang von $S = 1$ zu $S = 2$ an. Die Bindungslängen auf der z -Achse bleiben von diesem Spinwechsel nahezu unberührt (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

Der Übergang vom *intermediate* in den *high spin* Zustand und die damit einhergehende Besetzung des $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -Orbitals (siehe Abbildung 12) hat starke Auswirkungen auf die

Bindungen in der xy -Ebene (siehe Tabelle 4). So werden diese Bindungen im Falle von $L^2Fe^{IV}=O$ von durchschnittlich 2.037 auf 2.154 Å und im Falle von $L^3Fe^{IV}=O$ von 2.010 auf 2.151 Å verlängert. Die Bindungslängen auf der z -Achse bleiben von diesem Übergang weitgehend unberührt, die durchschnittliche Bindungslänge ändert sich lediglich um 0.009 (L^2) bzw. 0.014 Å (L^3) (siehe auch Abbildung 13).

Durch die fehlende Symmetrie der isomeren Komplexe (Punkt-Gruppe C_1) liegen die beiden „ e_g “-Orbitale (vgl. Oktaeder-Symmetrie) d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ nicht entartet vor und es kann somit nicht von einem reinen Jahn-Teller-Effekt^[199] ausgegangen werden. Dennoch ist anzunehmen, dass ein vergleichbarer Effekt bei der Besetzung des $\sigma_{x^2-y^2}^*$ - und der Destabilisierung des leeren $\sigma_{z^2}^*$ -Orbitals einen deutlichen Beitrag leistet und sich die Struktur der $L^xFe^{IV}=O$ Systeme beim Übergang in den angeregten *high spin* Zustand hin zu einer gestauchten Oktaeder-Geometrie entwickelt, wie analog durch den Jahn-Teller-Effekt zu erwarten wäre.^[52] Der Übergang zwischen den Spinzuständen hat nicht nur Auswirkungen auf die Struktur sondern auch auf die Atom-Ladungen und die Spindichten, die nach Mulliken^[200] berechnet wurden. Die Ergebnisse der Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefasst und unterscheiden sich im Trend nicht und absolut nur geringfügig (Abweichungen von max. 0.04 e und max. 0.07 Elektronen-Spins^[201]) von den Daten der Gasphasen-Rechnungen (diese sind in Abschnitt 7.4.3 in den Tabellen 44 und 45 zu finden).

Zwar stellen die Mulliken-Atomladungen nur ein Konzept einer hypothetischen Ladung auf den einzelnen Atomen dar, sie werden dennoch herangezogen, um die Eigenschaften der beiden isomeren $L^xFe^{IV}=O$ Systeme zu vergleichen. Es ergeben sich nur geringe Unterschiede zwischen den Atomladungen (Tabelle 5) der beiden isomeren Bispidin-Systeme im *intermediate spin* Zustand. So besteht in der $Fe^{IV}=O$ Einheit von L^2 eine etwas größere Ladungsseparation zwischen dem Fe-Zentralatom und der Oxo-Gruppe (0.517 e für L^2 und 0.447 e für L^3). Die Ladungsverteilung auf den N-Donoren unterscheidet sich auf der z -Achse um ca. 0.02 e und in der xy -Ebene um durchschnittlich 0.01 e. Die Differenzen der Spindichten (Tabelle 6) fallen geringer aus und liegen bei ca. 0.01 Elektronenspins. Die genannten Unterschiede lassen allerdings nicht auf eine um 13.4 kJ/mol starke Destabilisierung des *intermediate spin* Zustandes von $L^3Fe^{IV}=O$ (gegenüber dem System von L^2) schließen.

Tabelle 5: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Fe-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre inklusive CH-Einheit des Cyclohexans im Übergangszustand (TS). Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xFe^{IV}=O$ in den Spinzuständen $S = 1$ und $S = 2$ sowie den Übergangszustand in $S = 2$ zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

[e]		Fe	O	C	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Fe^{IV}=O$	S = 1	0.026	-0.491			-0.007	-0.069	-0.014	0.005	0.052
	S = 2	0.405	-0.483			-0.141	-0.106	-0.149	-0.104	-0.065
	S = 2, TS	0.701	-0.707	-0.161	0.208	-0.170	-0.190	-0.166	-0.146	-0.091
$L^3Fe^{IV}=O$	S = 1	-0.004	-0.451			0.076	-0.070	0.056	-0.048	-0.016
	S = 2	0.378	-0.434			-0.126	-0.257	-0.063	-0.054	-0.038
	S = 2, TS	0.698	-0.631	-0.178	0.230	-0.150	-0.288	-0.119	-0.143	-0.103

Tabelle 6: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Fe-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre inklusive CH-Einheit des Cyclohexans im Übergangszustand (TS). Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xFe^{IV}=O$ in den Spinzuständen $S = 1$ und $S = 2$ sowie den Übergangszustand in $S = 2$ zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

		Fe	O	C	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Fe^{IV}=O$	S = 1	1.239	0.843			-0.013	-0.021	-0.012	-0.014	-0.023
	S = 2	3.109	0.654			0.047	-0.044	0.046	0.043	0.054
	S = 2, TS	3.895	0.180	-0.299	-0.040	0.054	0.026	0.052	0.055	0.062
$L^3Fe^{IV}=O$	S = 1	1.245	0.847			-0.018	-0.017	-0.017	-0.025	-0.010
	S = 2	3.106	0.648			0.059	0.071	0.051	-0.044	0.035
	S = 2, TS	3.890	0.181	-0.294	-0.037	0.054	0.079	0.055	0.014	0.054

Die Spindichten von 0.843 (L^2) und 0.847 (L^3) auf den Oxo-Gruppen (*intermediate spin*) und von 1.239 (L^2) und 1.245 (L^3) auf dem Fe-Zentralatom machen deutlich, dass die Schreibweise $Fe^{IV}=O$ nur einen der mesomeren Grenzfälle für das Bindungsverhältnis zwischen Fe-Zentralatom und Oxo-Gruppe darstellt. In diesem Fall wäre mit einer Spindichte von 0.000 auf der Oxo-Gruppe zu rechnen. Nach der DFT ist diese Spindichte jedoch nahe 1.000, was eher der mesomeren Grenzform $Fe^{III}-O\cdot$, also einer Fe^{III} -Oxyl-Radikal Spezies, entspricht (vgl. dazu auch die Diskussion in Abschnitt 3.3). Dabei wird deutlich, dass sich die $Fe^{IV}=O$ Spezies an der Grenze der sogenannten *oxo wall* ^[202-204] bewegen. Das Konzept der *oxo wall* beinhaltet, dass innerhalb des Periodensystems ein Limit entlang der Triade Fe-Ru-Os existiert, über das hinaus (hin zu späteren

Übergangsmetallen) keine Metall-Oxo-Komplexe tetragonaler Struktur möglich sind (vgl. dazu Abschnitt 3.5).

Die Besetzung des $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -Orbitals im *high spin* Zustand bewirkt erwartungsgemäß eine höhere negative Ladung auf den N-Donoren in der *xy*-Ebene und eine um ca. 0.4 e höhere positive Ladung auf dem Fe-Zentralatom (direkte Ausrichtung des Orbitals auf die entsprechenden N-Donoren und Knotenpunkt auf dem Fe-Atom). Damit einher geht eine größere Spin-Polarisation auf den betroffenen Atomen, da nun vier ungepaarte Elektronen vorliegen. Mit Spindichten von ca. 3.1 ist der Großteil des Gesamtspins von $S = 2$ auf dem Fe-Zentralatom lokalisiert.

Im *high spin* Übergangszustand sind sämtliche Bindungslängen in der *xy*-Ebene und auf der *z*-Achse vergrößert; im Detail sind die Bindungen in der *xy*-Ebene von durchschnittlich 2.154 auf 2.192 Å (L^2) bzw. von 2.151 auf 2.194 Å (L^3) und auf der *z*-Achse von 1.862 auf 1.972 Å (L^2) bzw. von 1.916 auf 2.043 Å (L^3) verlängert. Dies spricht für eine Verteilung der Elektronendichte des abstrahierten Wasserstoffatoms auf die beiden anti-bindenden $\sigma_{z^2}^*$ - und $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -Orbitale, was auch in den erhaltenen Mulliken-Ladungen und Spindichten beobachtet werden kann. Die Ladungsseparation zwischen Fe-Zentralatom und der ersten Koordinationssphäre steigt mit zunehmender positiver Ladung auf dem Fe-Atom und stärker negativer Ladung auf den N-Donoren sowie der Oxo-Gruppe an. Ebenso wird auch die Spin-Polarisation zwischen dem Fe-Zentralatom und den N-Donoren vergrößert, sodass die Mulliken-Spindichte auf dem Fe-Atom auf ca. 3.9 wächst, was nahezu vier ungepaarten Elektronen mit einem Gesamtspin von $S = 2$ und einer zu erwartenden Mulliken-Spindichte von 4.0 entspricht. Die Spindichte der Oxo-Gruppe nimmt im Übergangszustand von ca. 0.65 auf 0.18 Elektronenspins deutlich ab, was der Ausbildung einer kovalenten Bindung zum abstrahierten Wasserstoffatom zugeschrieben werden kann.

Der Übergangszustand ist nahezu linear; die Bindungswinkel zwischen Cyclohexan-Kohlenstoff (C), Wasserstoffatom (H) und der Oxo-Gruppe (O) liegen bei 179.5° (L^2) bzw. 178.4° (L^3) und die zwischen Kohlenstoffatom (C), Oxo-Gruppe (O) und dem Fe-Zentralatom (M) bei 172.5° (L^2) bzw. 169.4° (L^3). Die Unterschiede zwischen den beiden isomeren $L^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Systemen sind vernachlässigbar. Diese quasi lineare Struktur des Übergangszustands sorgt für eine Überlappung des $\sigma_{z^2}^*$ -Orbitals der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Einheit und der σ -Bindung der CH-Gruppe des Cyclohexans. Es wurde auch der Fall eines gewinkelten

Übergangszustands und somit der Wechselwirkung der σ -Bindung der CH-Gruppe mit einem π^* -Orbital der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Einheit in Betracht gezogen.^[16,43] Entsprechende Strukturen weisen CHO-Winkel von 164.7° (L^2) bzw. 165.4° (L^3) sowie COM-Winkel von 142.6° (L^2) bzw. 139.9° (L^3) auf, sind allerdings in Gasphasen-Rechnungen gegenüber den linearen Übergangszuständen um mehr als 20 kJ/mol destabilisiert und wurden daher nicht weiter untersucht. Unter Verwendung einer Dispersions-Korrektur nach dem D3 Modell von Grimme^[173] konnten in Optimierungen ohne fixierte interne Koordinaten keine linearen Übergangszustände erhalten werden. Die Dispersionswechselwirkung führte zu einer Ausrichtung des Cyclohexans zu einem der Pyridin-Donoren des Bispidin-Liganden und somit zu gewinkelten Übergangszuständen. Da die Dispersions-Korrektur die ursprüngliche Destabilisierung des gewinkelten Übergangszustandes von 20 kJ/mol überkompensiert, muss davon ausgegangen werden, dass die Größenordnung der Dispersion im vorliegenden Fall überschätzt wird. Daher wurde in allen Rechnungen auf die Verwendung einer Dispersions-Korrektur verzichtet.

Es können, wie die nahezu entarteten Strukturen der $\text{L}^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Übergangszustände erwarten lassen, keine signifikanten Unterschiede zwischen den Übergangszuständen der beiden isomeren Systeme gefunden werden. Der Reaktivitätsunterschied muss somit auf den destabilisierten *intermediate spin* Grundzustand von $\text{L}^3\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ sowie die erhöhte Triebkraft dieses Systems zurückzuführen sein.

Des Weiteren kann die intrinsische Destabilisierung des *intermediate spin* Zustandes des $\text{L}^3\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Edukt-Komplexes gegenüber dem von $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ nicht auf einzelne strukturelle oder elektronische Eigenschaften zurückgeführt werden. Daher wurde eine *energy decomposition analysis* (EDA) für die $\text{L}^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindungen durchgeführt, um die elektronischen und sterischen Wechselwirkungen der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Gruppe mit dem jeweiligen Liganden L^2 oder L^3 zu untersuchen (siehe Abschnitt 2.5.3).

2.4. BERECHNUNG DER REAKTIONSBARRIEREN NACH EYRING

Zum Abschätzen der Qualität der über die DFT-Rechnungen erhaltenen Werte wurden die berechneten Reaktionsbarrieren für den CH-Abstraktionsschritt (von Cyclohexan) durch die Fe^{IV}=O Verbindungen der Liganden L² und L³ mit den Werten verglichen, die sich über die Anwendung der Eyring-Theorie^[205] auf die experimentell bestimmten Reaktionsraten erhalten lassen (siehe Tabelle 7). Dabei fällt eine sehr präzise Übereinstimmung der Reaktionsbarrieren auf, wobei nicht nur die absolute Höhe der Barrieren sondern auch die für die unterschiedliche Reaktivität entscheidende Differenz der Reaktionsbarrieren $\Delta(\Delta G_{Eyr.}^\ddagger)$ von ca. 10 kJ/mol durch die DFT sehr genau vorhergesagt wird. Als Grundlage zur Berechnung der Reaktionsbarrieren aus den Geschwindigkeitskonstanten wurde Gleichung (2.4-1) angewandt^[205]:

$$\Delta G_{Eyr.}^\ddagger = -RT \ln \left(\frac{k_2 h}{k_B T} \right) \quad (2.4-1)$$

Die Abweichungen von nur 0.8 kJ/mol sind deutlich unterhalb der typischerweise durch die Fehler der experimentellen Daten und der DFT-Resultate zu erwartenden Größenordnung. Es muss dennoch beachtet werden, dass es sich bei der angewandten PCM Lösungsmittelkorrektur lediglich um ein implizites Lösungsmittelmodell handelt, dessen Fehler der absoluten Barrierenhöhe nicht genau zu bestimmen ist.

Tabelle 7: Vergleich der über die Eyring-Theorie und mittels DFT berechneten Reaktionsbarrieren der Hydroxylierung von Cyclohexan. Die Barriere des CH-Abstraktionsschritts des DFT-Modells wird als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet (T = 298.15 K). Energien in kJ/mol.

Verbindung	k ₂ -Werte [mol ⁻¹ · s]	$\Delta G_{Eyr.}^\ddagger$	ΔG_{DFT}^\ddagger
L ² Fe ^{IV} =O	1.30 · 10 ⁻⁴	95.2	96.4
L ³ Fe ^{IV} =O	4.91 · 10 ⁻³	86.2	85.4

Diese gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment deutet darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydroxylierung von Cyclohexan durch die Fe^{IV}-Oxo-Komplexe tatsächlich der CH-Abstraktionsschritt ist und nicht z.B. eine anschließende Rekombination von Cyclohexylradikal und der Hydroxogruppe am Eisenzentrum des Komplexes.

2.5. DETAILBETRACHTUNGEN

Die Reaktivitätsunterschiede der isomeren $L^xFe^{IV}=O$ Komplexe bezüglich der CH-Abstraktion werden durch die vorliegende DFT-Studie auf die Stabilität des entsprechenden *intermediate spin* Zustands der $L^xFe^{IV}=O$ Spezies zurückgeführt. Das verwendete Funktional B3LYP wird daher im Folgenden bezüglich Beschreibung der *intermediate* und *high spin* Zustände überprüft (Abschnitt 2.5.1). Außerdem werden die Resultate zweier Teilstudien, einer *intrinsic reaction coordinate* (IRC) Rechnung (Abschnitt 2.5.2) sowie einer *energy decomposition analysis* (EDA) (Abschnitt 2.5.3), diskutiert.

2.5.1. EINFLUSS DER EXAKTEN AUSTAUSCHWECHSELWIRKUNG

Die Verlässlichkeit der DFT bezüglich der Bestimmung des elektronischen Grundzustands (*intermediate spin*) bzw. des Energieunterschieds zum nächsthöheren Spinzustand (*high spin*) und die relative energetische Lage der $Fe^{IV}=O$ Systeme von L^2 und L^3 ist entscheidend für die im Rahmen dieses Projekts gefundene Erklärung des Reaktivitätsunterschieds. Es ist daher wichtig, dass die Beschreibung der Spinzustände durch die DFT bei moderaten Änderungen des verwendeten Funktionals bestehen bleibt. Die relative Destabilisierung von $L^3Fe^{IV}=O$ im *intermediate spin* Zustand sollte selbst bei veränderten absoluten Energiewerten zumindest qualitativ erhalten bleiben.

Das Funktional B3LYP beruht auf der Anpassung und Parametrisierung an eine Vielzahl von Referenzverbindungen.^[156,185] Für die Berechnung des Elektronen-Austauschs (siehe Abschnitt 1.3.2, Gleichung 1.3-14) wird dabei ein empirisch bestimmter Anteil an exaktem *Hartree-Fock* Austausch E_x^{HF} verwendet ($\alpha = 0.2$, 20% HF-Austausch). Dieser HF-Austausch stellt als nicht-lokale Methode einen Gegenpart zum lokalen LSDA-Austausch E_x^{LSDA} (*local spin density approximation*, siehe ebenfalls Abschnitt 1.3.2), der in B3LYP zu 80% eingeht, dar. Lokale Methoden beschreiben die Bindungsverhältnisse in einem Molekül eher als kovalente Wechselwirkung (LSDA-Methoden können hier zu einer übermäßigen Kovalenz der Bindungen führen)^[206], nicht-lokale Methoden eher als ionische. Eine rein lokale – und damit eher kovalente – Beschreibung würde daher Zustände mit niedrigem Gesamtspin und hoher Kovalenz (im Falle von $Fe^{IV}=O$ *low* oder

intermediate spin) zu stark stabilisieren, während eine rein nicht-lokale – und damit eher ionische – Beschreibung der Bindungsverhältnisse die Zustände mit hohem Gesamtspin (*high spin*) favorisieren würde. Mit einer Gewichtung von 20% E_x^{HF} und 80% E_x^{LSDA} wird eine Vielzahl an Verbindungsklassen zwar gut beschrieben, es ist jedoch nicht auszuschließen, dass die $L^xFe^{IV}=O$ Systeme empfindlich gegenüber einer Änderung in der Gewichtung reagieren.

Daher wurde eine Serie von Geometrieoptimierungen durchgeführt, bei denen der Anteil an E_x^{HF} und damit E_x^{LSDA} variiert wurde. Es wurden Werte von 15, 20, 25, 30 und 35% E_x^{HF} verwendet. In Abbildung 14 (■ und ▽) ist zu erkennen, dass der Energieunterschied (*spin gap*) zwischen den beiden Spinzuständen bei steigendem Anteil an E_x^{HF} gleichermaßen abnimmt. Bei einer deutlich stärkeren Gewichtung von E_x^{HF} von 35% wird die energetische Reihenfolge der Spinzustände invertiert und der – eher ionische – *high spin* Zustand stellt den elektronischen Grundzustand dar.

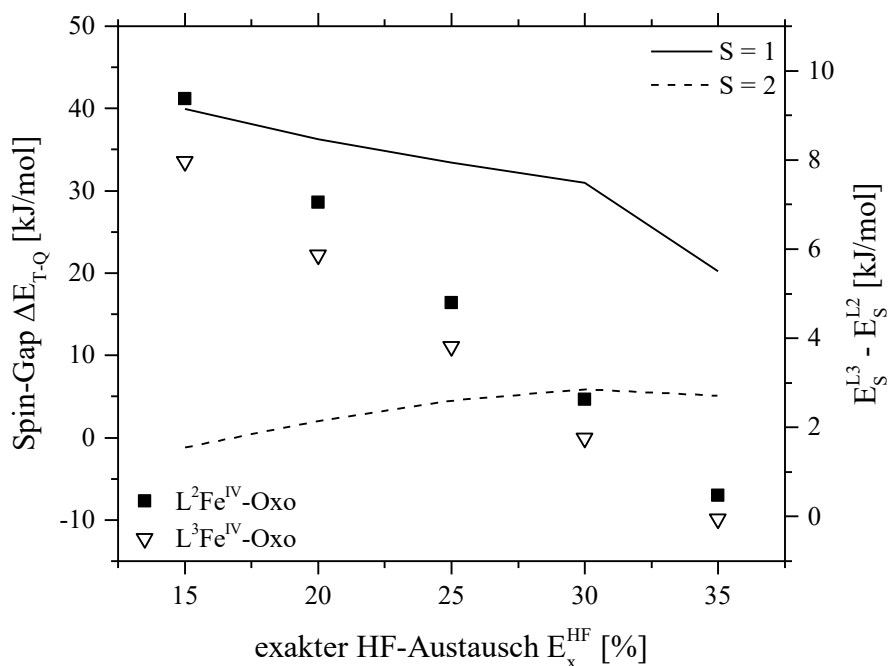


Abbildung 14: Energieunterschied [kJ/mol] ΔE_{T-Q} zwischen dem *intermediate* und dem *high spin* Zustand von $L^2Fe^{IV}=O$ (■) und $L^3Fe^{IV}=O$ (▽) bei unterschiedlicher Gewichtung von E_x^{HF} und E_x^{LSDA} (Punkte, linke Skala). Energieunterschied zwischen den beiden isomeren $Fe^{IV}=O$ Systemen im gegebenen Spinzustand (Linien, rechte Skala).

Die relative energetische Lage der beiden isomeren $Fe^{IV}=O$ Systeme im gleichen Spinzustand (Liniendiagramme in Abbildung 14) unterliegt jedoch kleineren Änderungen

und die Abweichungen bei Änderungen von E_x^{HF} um 5% bewegen sich um lediglich 2 kJ/mol. Diese Änderung um 5% stellt jedoch bereits einen deutlichen Eingriff in das B3LYP-Funktional dar, der zu signifikanten Änderungen führen kann.^[207] Im Fall der $L^xFe^{IV}=O$ Bispidin-Komplexe bleibt die Aussage der durchgeführten DFT-Studie also bestehen: der *intermediate spin* Zustand des Systems $L^3Fe^{IV}=O$ ist destabilisiert, während der Energieunterschied zwischen den beiden *high spin* Systemen vernachlässigbar ist. Ein methodisches Problem des Funktionals B3LYP kann im Rahmen dieser Untersuchung für die betrachteten Komplexe also ausgeschlossen werden.

2.5.2. DIE INTRINSISCHE REAKTIONSKOORDINATE DES ÜBERGANGSZUSTANDES

Zur weiteren Verifizierung des modellierten Übergangszustandes der CH-Abstraktion von Cyclohexan durch die $L^xFe^{IV}=O$ Komplexe wurde dieser Reaktionsschritt mittels einer Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate (*intrinsic reaction coordinate IRC*) untersucht. Zur Bestimmung des Freiheitsgrades, entlang dem die CH-Abstraktion verläuft, wird aus einer bereits abgeschlossenen Frequenzrechnung der Struktur des Übergangszustandes der Vektor der imaginären Frequenz gewählt, die der Abstraktion des Wasserstoffatoms von dem entsprechenden Kohlenstoffatom des Cyclohexans zuzuordnen ist. Dies sollte bei einer korrekt gefundenen Struktur eines Übergangszustandes erster Ordnung die einzige imaginäre Frequenz sein (wie es auch hier der Fall ist). Ausgehend von der Struktur des Übergangszustandes wird entlang dieses Vektors ein Reaktionsprofil in definierten Schrittgrößen berechnet. Der gefundene Vektor beschreibt die Bewegung des Wasserstoffatoms auf der gedachten Verbindungslinie zwischen dem Cyclohexan-Kohlenstoff- und dem Fe^{IV} -Oxo-Sauerstoffatom. Daher kann der Ablauf der CH-Abstraktion in Abhängigkeit von z.B. der OH-Bindungslänge beschrieben werden. In Abbildung 15 sind die beiden entsprechenden Reaktionsprofile für die Systeme von L^2 und L^3 in Abhängigkeit der OH-Bindungslänge (von ca. 1.65 bis 1.00 Å) dargestellt. Da bei jedem berechneten Punkt entlang des Vektors lediglich *single points* gerechnet werden können, stehen zum Vergleich der beiden Übergangszustände nur die SCF-Energien zur Verfügung, wie auch der Grafik in Abbildung 15 entnommen werden kann. (Es wurde auch hier mit B3LYP/def2-TZVP und der PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN gearbeitet.) Die Größenordnungen der Reaktionsbarriere in kJ/mol können daher nicht direkt mit den

Reaktionsprofilen in Abbildung 9 und Abbildung 10 verglichen werden, da es sich hierbei um freie Enthalpien (ΔG -Werte) handelt.

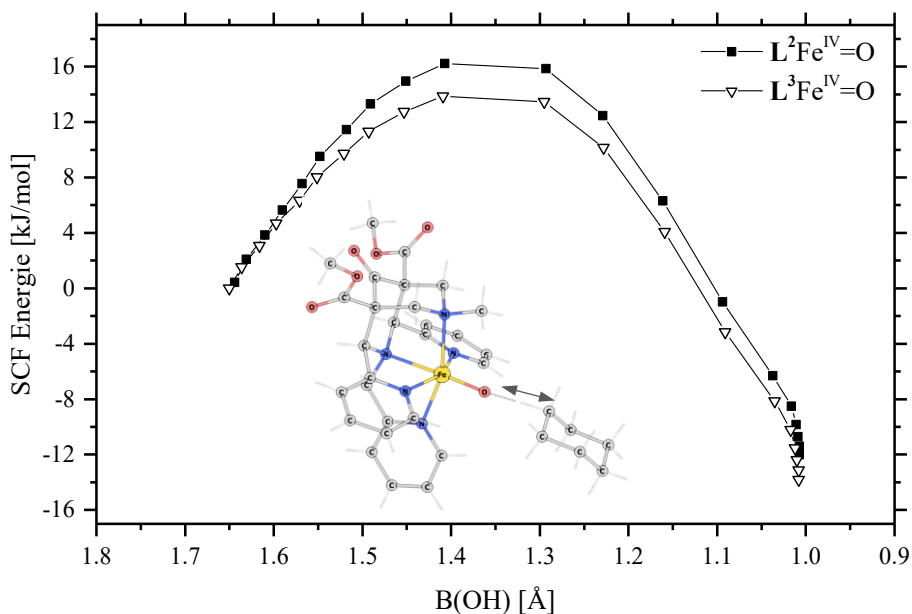


Abbildung 15: Energieprofil [kJ/mol] der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) des Übergangszustandes der CH-Abstraktion von Cyclohexan durch einen Fe^{IV} -Oxo-Komplex der Liganden L^2 und L^3 . Als Reaktionskoordinate wurde der OH-Bindungsabstand [Å] entsprechend der imaginären Frequenz der Frequenzanalyse des jeweiligen Übergangszustandes gewählt.^[42]

Der Kurvenverlauf der beiden Energieprofile ist vergleichbar (ähnliche Krümmung, Maximum bei ca. 1.41 Å) und daher in einer Betrachtung nach dem Konzept des „frühen“ oder „späten“ Übergangszustands^[208,209] nicht zu unterscheiden. Der Pfad der CH-Abstraktion ist also für die beiden isomeren Systeme $\text{L}^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ identisch. Allerdings unterscheiden sich die Systeme in der relativen Höhe des Maximums im Energieprofil; hier muss $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ eine um ca. 4 kJ/mol (SCF-Energien) höhere Barriere überwinden. Durch die IRC-Rechnung kann lediglich ein Teil des Reaktivitätsunterschieds erklärt werden, da sich die Reaktionsbarriere bei den gegebenen Reaktionsraten um ca. 10 kJ/mol unterscheiden sollte (siehe dazu Abschnitt 2.4). Wie bereits erwähnt, sind diese SCF-Energien außerdem nicht direkt mit den freien Enthalpien der Energieprofile in den Abbildungen 9 und 10 vergleichbar, bei denen die beiden Übergangszustände quasi entartet vorliegen.

2.5.3. ENERGY DECOMPOSITION ANALYSIS (EDA) DER $L^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ KOMPLEXE

Um einen tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse der beiden isomeren $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe der Liganden L^2 und L^3 zu erlangen, wurde eine Form der sogenannten *energy decomposition analysis* (EDA), genauer eine *natural orbital for chemical valence* (NOCV)-Rechnung, durchgeführt.^[210-213] Dabei kann ein Molekül in Fragmente zerlegt und die gegenseitige Interaktion der Fragmente auf Basis der verschiedenen Wechselwirkungstypen untersucht werden. Im diesem konkreten Fall wurden die beiden isomeren $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe (Strukturen aus den Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur unter Verwendung von Gaussian09) in jeweils zwei Fragmente unterteilt, nämlich in ein zweifach positiv geladenes $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ -Fragment und in den neutralen Liganden, wie er strukturell im Komplex vorliegt, als zweites Fragment. Die Unterteilung ist zur anschaulicheren Betrachtung in Abbildung 16 dargestellt.

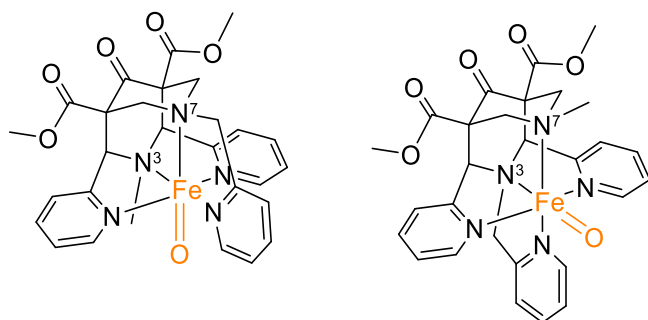


Abbildung 16: Fragmentierungsschema der isomeren Komplexe $L^2\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (links) und $L^3\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ (rechts). Das $[\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ -Fragment ist in orange und das Liganden-Fragment in schwarz dargestellt.

Da eine solche EDA mit dem sonst verwendeten Softwarepaket Gaussian09 nicht möglich ist, wurden diese Berechnungen mit dem *Amsterdam Density Functional* Programm (ADF 2014)^[214-216] durchgeführt. Es wurde dabei darauf geachtet, dass eine weitestgehend identische Methodik angewandt wurde (B3LYP, TZP-Basissatz und eine PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN). Allerdings stehen wie bei der IRC-Rechnung nur *single points* und somit SCF-Energien zur Verfügung.

Als Resultate werden die einzelnen Wechselwirkungstypen zwischen den beiden Fragmenten, nämlich die Pauli-Repulsion und die elektrostatische Interaktion, die zusammen die sterische Interaktion bilden, erhalten. Letztere wiederum ergibt zusammen mit der Orbital-Wechselwirkung schließlich die gesamte Bindungsenergie (siehe Tabelle 8). In der letzten Spalte von Tabelle 8 fällt direkt auf, dass der verschieden große

Energieunterschied zwischen $S = 1$ und $S = 2$ der beiden Komplexe mit L^2 und L^3 , wie er in der DFT-Studie vorhergesagt wurde, zumindest qualitativ bestätigt werden kann.

Tabelle 8: Ergebnisse der EDA für die Fragmentierung der isomeren Komplexe $L^xFe^{IV}=O$, sowohl für die Rechnungen in der Gasphase als auch mit der PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN. Die Beiträge der Pauli-Repulsion und der elektrostatischen Interaktion ergeben die sterische Interaktion, welche mit der Orbital-Interaktion für die gesamte Bindungsenergie steht. Als Referenz dienen jeweils die Werte von L^2 .

System [kJ/mol]		Pauli-Repulsion	Elektrostat. Interaktion	Sterische Interaktion	Orbital-Interaktion	ges. Bindungsenergie	
Gasphase	$S = 1$	L^2	0.0	0.0	0.0	0.0	
		L^3	207.1	-94.9	112.2	-87.1	25.1
	$S = 2$	L^2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		L^3	155.9	-59.8	96.0	-74.6	21.4
MeCN	$S = 1$	L^2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		L^3	202.8	-144.5	58.4	-33.6	24.8
	$S = 2$	L^2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		L^3	145.0	-110.7	34.3	-14.2	20.1

So ist die Destabilisierung von $L^3Fe^{IV}=O$ im *intermediate spin* Zustand ($S = 1$) sowohl in der Gasphase als auch im Lösungsmittel um ca. 4 kJ/mol größer als im *high spin* Zustand ($S = 2$). In allen Fällen jedoch ist die $Fe^{IV}=O$ Spezies von L^3 energetisch gegenüber der von L^2 destabilisiert, was dem Bild der Gaussian09-Studie entspricht. Die sterische Interaktion ist in allen vier untersuchten Systemen von L^3 deutlich repulsiver als die im Falle von L^2 und kann auch nicht durch die vergleichsweise stärker attraktive Orbital-Wechselwirkung (in den Systemen von L^3) kompensiert werden. Ein analoges Bild wird für die sterische Interaktion selbst erhalten, die durch eine erheblich repulsivere Pauli-Wechselwirkung im Falle von L^3 und eine diesbezüglich nicht ausreichend attraktive elektrostatische Interaktion kompensiert werden kann. Daraus lässt sich schließen, dass das $[Fe^{IV}=O]^{2+}$ -Fragment zwar einerseits stärkere, attraktive Wechselwirkungsbeiträge mit dem Liganden L^3 aufweist, jedoch andererseits die repulsiven Beiträge größer sind und erstere überkompensieren. Dies resultiert in einer Destabilisierung der Systeme von L^3 und somit in dem gefundenen Energieunterschied des *intermediate spin* Zustandes. Umgekehrt können die Wechselwirkungsbeiträge von $L^2Fe^{IV}=O$ als ausgeglichener bezeichnet werden und es ist gegenüber dem isomeren System stabilisiert. Eine unterschiedliche Stabilität von

Übergangsmetallkomplexen (Cu^{II} bildet mit L^3 und Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} bilden mit L^2 stabilere Komplexe) der beiden isomeren Liganden wird durch Experimente bestätigt.^[217]

2.6. FAZIT

Die umfangreiche DFT-Studie dieses Kapitels konnte erfolgreich die Ursache für den Reaktivitätsunterschied bezüglich der CH-Abstraktion von Cyclohexan durch die beiden isomeren $L^xFe^{IV}=O$ Systeme der Liganden L^2 und L^3 (Abbildung 6) verdeutlichen. Eine intrinsische Destabilisierung des *intermediate spin* Grundzustandes von $L^3Fe^{IV}=O$ gegenüber seinem Isomer und die *two state reactivity*^[30,31] über einen – bezüglich der Energien der beiden Bispidin-Systeme – entarteten, linearen *high spin* Übergangszustand sowie eine größere Triebkraft (*driving force*) des L^3 -Systems führen zu einer um mehr als eine Größenordnung schnelleren Kinetik der Reaktion mit $L^3Fe^{IV}=O$. Die mittels DFT berechneten, relativen sowie absoluten Reaktionsbarrieren der $L^xFe^{IV}=O$ Verbindungen stimmen präzise mit den Werten überein, die über die Eyring-Gleichung und den experimentell bestimmten Reaktionsraten berechnet wurden (siehe Abschnitt 2.4).

Die Destabilisierung von $L^3Fe^{IV}=O$ konnte nicht auf einzelne strukturelle oder elektronische Ursachen zurückgeführt werden, allerdings konnte mit einer *energy decomposition analysis*^[210-213] gezeigt werden, dass das $Fe^{IV}=O$ Fragment mit den beiden isomeren Liganden unterschiedlich stabile Komplexe bildet. Im Falle von L^3 geht dieses Fragment mit dem Liganden eine erhöhte Orbital-Relaxation ein, die aber durch eine deutlich größere sterische Repulsion zwischen $Fe^{IV}=O$ Fragment und dem Liganden überkompensiert wird. Die Summe der Wechselwirkungen zwischen den beiden Fragmenten führt im Falle von $L^2Fe^{IV}=O$ zu einer energetisch deutlich stabilisierten (um 13.4 kJ/mol) Verbindung im *intermediate spin* Grundzustand.

Die Aussagen der DFT-Studie wurden durch eine Untersuchung der Reaktion der Methode auf eine unterschiedlich starke Gewichtung von *Hartree-Fock* Austausch verifiziert. Allerdings weist der $L^2Fe^{IV}=O$ Komplex hohe Spin-Bahn-Kopplungen (korreliert mit der verstärkten Nullfeldaufspaltung^[22]) und somit eine erhöhte Einmischung von elektronisch angeregten Zuständen auf. Aus diesem Grund sollten die Ergebnisse mit Hilfe von Methoden, die eine Beschreibung der Spinzustände unter Berücksichtigung angeregter Zustände, wie z.B. CASSCF (*complete active space SCF*)^[218] oder MRCI (*multi reference configuration interaction*)^[219] überprüft werden.

3. CH-AKTIVIERUNG DURCH BISPIDIN-NICKEL(II)-KOMPLEXE: EINE DFT-STUDIE

3.1. EINLEITUNG UND MOTIVATION

Die DFT-Studie in diesem Abschnitt über die Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch $\text{Ni}^{\text{III/IV}}=\text{O}$ Bispidin-Komplexe wurde analog zu den Untersuchungen der entsprechenden $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe in Kapitel 2 durchgeführt. Hintergrund waren sowohl die umfangreichen experimentellen sowie theoretischen Arbeiten zu den $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindungen der Arbeitsgruppe Comba als auch die kürzlich veröffentlichten Studien, aus denen hervorgeht, dass Ni^{II} -Komplexe in Anwesenheit eines Oxidationsmittels in der Lage sind, verschiedene Oxidationsreaktionen zu katalysieren (siehe Abschnitt 1.1).^[58,61,64,67,68,70,71,74,77,80,81,83,94] Die Ähnlichkeit der dort untersuchten Systeme mit den Bispidinen ist Grund zu der Annahme, dass letztere ebenfalls in der Lage sind, Oxidationsreaktionen zu beschleunigen. Die von Itoh und Palaniandavar untersuchten Ligandensysteme weisen ebenso ausschließlich Amin- und Pyridin-Donoren auf und ihre Ni^{II} -Komplexe besitzen eine sehr ähnliche Koordinationsgeometrie.^[64,81,83] Die theoretischen Arbeiten zu den Ni^{II} -Bispidin-Komplexen wurden parallel zu ersten experimentellen Studien durchgeführt und sollten eine Vorhersage zur Reaktivität dieser Ni^{II} -Komplexe treffen. Bisher konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die Oxidationsreaktionen über die aktive Spezies eines $\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ (bzw. $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{O}\cdot$) oder eines $\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}$ (bzw. $\text{Ni}^{\text{III}}-\text{O}\cdot$) ablaufen (letztere werden z.B. mit negativ geladenen Liganden mit Amid-Donoren erhalten).^[63,64,71,81,83] Daher werden im Folgenden beide Möglichkeiten in Betracht gezogen, der Fokus liegt aber auf den in der Literatur häufiger gefundenen^[64,71,74,81,83] $\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ Systemen.

Wie bereits erwähnt wird in diesem Abschnitt eine zu Kapitel 2 analoge Studie diskutiert. Es wurden die gleichen Modellreaktionen der CH-Abstraktion von Cyclohexan als Modellsubstrat durch die $[\text{L}^x\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}]^+$ bzw. $[\text{L}^x\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}]^{2+}$ Komplexe (auf die Ladungsangaben wird im Folgenden verzichtet). von L^2 und L^3 (siehe Abbildung 17) verwendet. Die Studie beschränkt sich auf die pentadentaten Bispidin-Liganden L^2 und L^3 , da diese gegenüber den tetradentaten Bispidinen, wie z.B. L^1 , eine genau definierte

Koordinationsphäre aufweisen. Für die tetradentaten Systeme wäre zusätzlich eine Betrachtung der Effekte einer Oxo-Gruppe *trans* zu N³ bzw. *trans* zu N⁷ erforderlich. Die Rechnungen wurden mit dem Funktional B3LYP^[156,185] und dem Basissatz def2-TZVP^[169,171] sowohl in der Gasphase als auch mit PCM-Lösungsmittelkorrektur^[186-189] für Acetonitril durchgeführt (siehe Kapitel 2). Alle Strukturen wurden Geometrie-optimiert und anschließend durch Frequenzrechnungen verifiziert. Auch hier wurde lediglich der erste Reaktionsschritt der CH-Abstraktion vom Substrat und die damit verbundene Bildung eines Cyclohexyl-Radikals sowie einer L^xNi^{II}-OH bzw. L^xNi^{III}-OH Spezies untersucht, da bisherige Arbeiten von Ray und Itoh *et al.* zeigen, dass die CH-Abstraktion von 9,10-DHA (kinetischer Isotopeneffekt, KIE von 3,9)^[71] bzw. Cyclohexan (KIE von 2.8)^[83] den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Sämtliche Details zur Durchführung der Gaussian09^[175]-Rechnungen sind in Abschnitt 6.5 zusammengefasst.

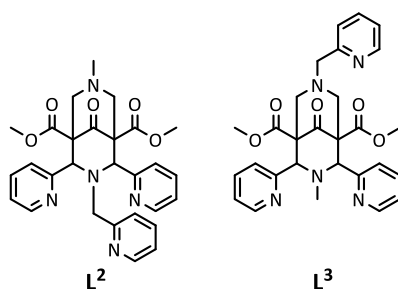


Abbildung 17: Liganden L² und L³ der Reaktivitäts-Studie gegenüber CH-Abstraktionsreaktionen (HAT) durch zwei isomere L^xNi^{III}=O bzw. L^xNi^{IV}=O Verbindungen.

Wie auch schon für die L^xFe^{IV}=O Komplexe der Liganden L² und L³ liegen bisher keine Kristallstrukturen der L^xNi^{III}=O Verbindungen vor. Aus diesem Grund wurden die Kristallstrukturen von entsprechenden L^xNi^{II}-Komplexen^[72] verwendet und entsprechend modifiziert. Die Kristallstrukturen der Bispidin-Komplexe können sich in der funktionellen Gruppe am Kohlenstoffatom C⁹ des Bispidin-Rückgrats unterscheiden (Keto-Gruppe oder Hydrat der Keto-Gruppe). Um eine einheitliche Betrachtung zu gewährleisten, wird die Funktion an C⁹ in dieser DFT-Studie ausschließlich als Keton beschrieben (siehe Abbildung 17). Auf die Verwendung einer Dispersions-Korrektur wurde verzichtet, da davon ausgegangen werden muss, dass sie im Falle der CH-Abstraktion von Cyclohexan durch Bispidin-Komplexe überschätzt wird, wie in Abschnitt 2.3 bei der Strukturdiskussion der Übergangszustände (L^xFe^{IV}=O Komplexe) beschrieben wurde.

3.2. REAKTIONSPROFILE DER CH-ABSTRAKTION

Analog zur DFT-Studie über $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Bispidin-Komplexe aus Kapitel 2 werden hier in einem ersten Schritt die Reaktionsprofile der CH-Abstraktion durch $\text{L}^{\text{x}}\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ (Abbildungen 19 und 20) und $\text{L}^{\text{x}}\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}$ Systeme (Abbildungen 21 und 22) diskutiert. Die parallel zu dieser theoretischen Untersuchung durchgeführten Experimente werden in Kapitel 4 vorgestellt.

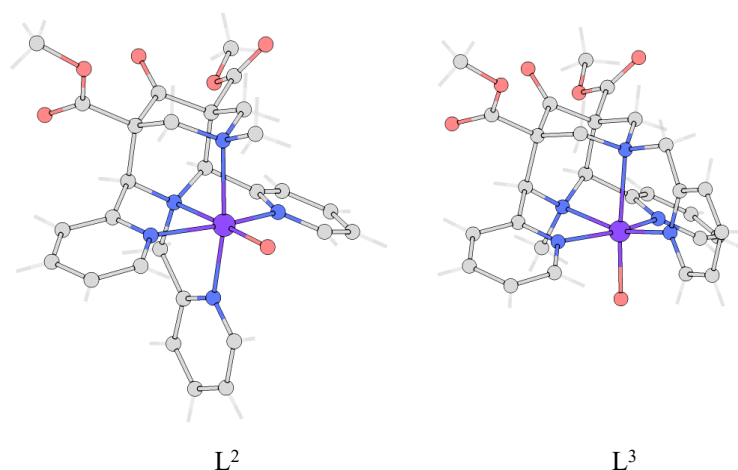


Abbildung 18: DFT-Strukturen der $\text{L}^{\text{x}}\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ Komplexe der Liganden L^2 und L^3 (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

Stellvertretend sowohl für die Ni^{III} - und Ni^{IV} -Verbindungen sind die Strukturen der $\text{L}^{\text{x}}\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ Komplexe in Abbildung 18 zu finden; auf die Darstellung der entsprechenden $\text{L}^{\text{x}}\text{Ni}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe wird aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit verzichtet. Eine detaillierte Beschreibung der Struktur und der Elektronik dieser Verbindungen ist in Abschnitt 3.3 gegeben.

Aus den Abbildungen 19 (Rechnungen in der Gasphase) und 20 (Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur) wird deutlich, dass im Falle der $\text{L}^{\text{x}}\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ Systeme kein zu den $\text{L}^{\text{x}}\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindungen vergleichbarer, Energieunterschied (im Hinblick auf die beiden isomeren Systeme) zwischen den beiden möglichen Spinzuständen *low spin*, $S = 0.5$, und *high spin*, $S = 1.5$, gefunden werden kann. So liegen die Energieunterschiede zwischen den beiden isomeren Systemen von L^2 und L^3 in einem definierten Spinzustand bei ca. 1.0 kJ/mol; ein Wert, der selbst beim Vergleich sehr ähnlicher Strukturen unterhalb des Fehlers einer DFT-Rechnung liegt. Daher können die beiden Systeme im jeweiligen

Spinzustand als entartet angesehen werden. Es wird folglich kein, auf eine verschiedenen starke Stabilisierung der Spinzustände zurückzuführender Reaktivitätsunterschied – so wie es für $L^xFe^{IV}=O$ der Fall ist – erwartet.

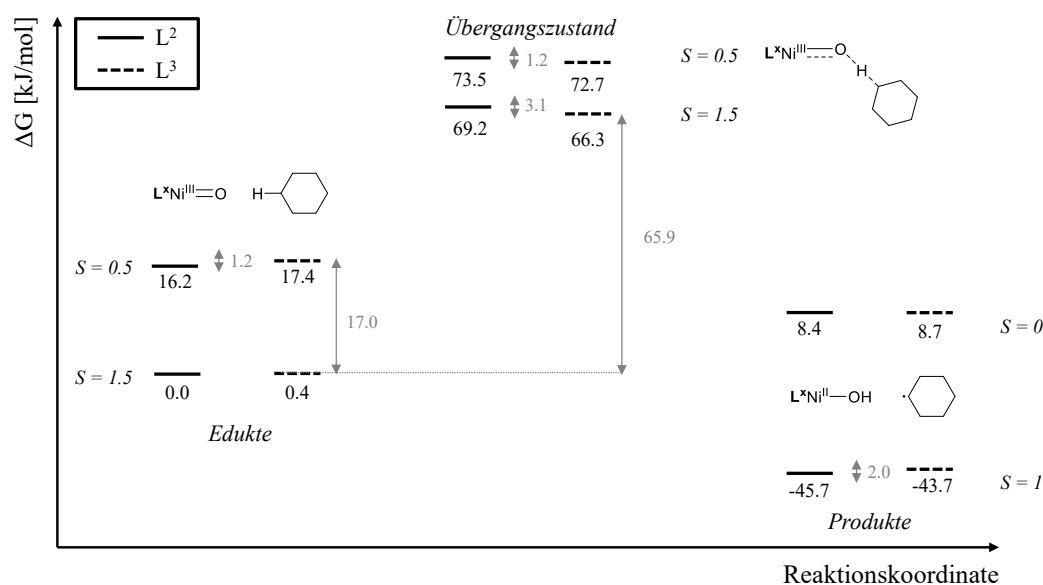


Abbildung 19: Qualitatives Schema des Reaktionsprofils für die H-Abstraktion von Cyclohexan durch den Ni^{III} -Oxo-Komplex von L^2 (durchgezogene Linien) und L^3 (gestrichelte Linien) in der Gasphase. Alle Energiewerte [kJ/mol] sind auf $Ni^{III}=O$ von L^2 im $S = 1.5$ Zustand normiert. Die drei Schritte entsprechen $L^xNi^{III}=O$ + Cyclohexan, dem Übergangszustand der CH-Abstraktion und dem resultierenden Produkt $L^xNi^{II}-OH$ + Cyclohexyl-Radikal. (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

Es ist zudem davon auszugehen, dass die CH-Abstraktion durch $L^xNi^{III}=O$ überwiegend im *high spin* Zustand verläuft, da dieser sowohl bei den Edukten als auch im Übergangszustand den elektronischen Grundzustand darstellt. Die freien Enthalpien ΔG der Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur zeigen, dass der *low spin* Zustand der $L^xNi^{III}=O$ Systeme gegenüber dem *high spin* Zustand um 15.3 kJ/mol (für beide Komplexe) destabilisiert ist. Ebenso ist der *low spin* Zustand des Übergangszustands energetisch um 4.4 (L^2) und 3.1 kJ/mol (L^3) erhöht. Die Übergangszustände der beiden isomeren Systeme sind für beide Spinzustände ebenfalls jeweils fast entartet, wodurch sich im *high spin* Zustand Energiebarrieren von 79.9 (L^2) bzw. 78.3 kJ/mol (L^3) für die Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur ergeben. Die entsprechenden Ergebnisse der Gasphasenrechnungen von 69.2 (L^2) bzw. 65.9 kJ/mol (L^3) sind vergleichbar mit der DFT-Studie von Palaniandavar *et al.* (Barriere von 58.6 kJ/mol für $5Ni^{III}=O$, siehe Abschnitt 1.1)^[64], wenn auch um ca. 10 kJ/mol größer. Die Entartung setzt sich auch in den entsprechenden Produkten der CH-Abstraktion, einem L^xNi^{II} -Hydroxo Komplex und einem Cyclohexylradikal, fort (siehe

Abbildungen 19 und 20, rechts). Auch hier sind die Unterschiede im selben Spinzustand marginal und liegen bei max. 0.3 kJ/mol (Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur). Im $L^xNi^{II}-OH$ Komplex ist ebenfalls der *high spin* Zustand als elektronischer Grundzustand zu betrachten; in diesem Fall mit einem Gesamtspin von $S = 1$. Der angeregte *low spin* Zustand, $S = 0$, ist um 56.9 (L^2) bzw. 57.3 kJ/mol (L^3) gegenüber dem $S = 1$ destabilisiert (siehe Abbildung 20).

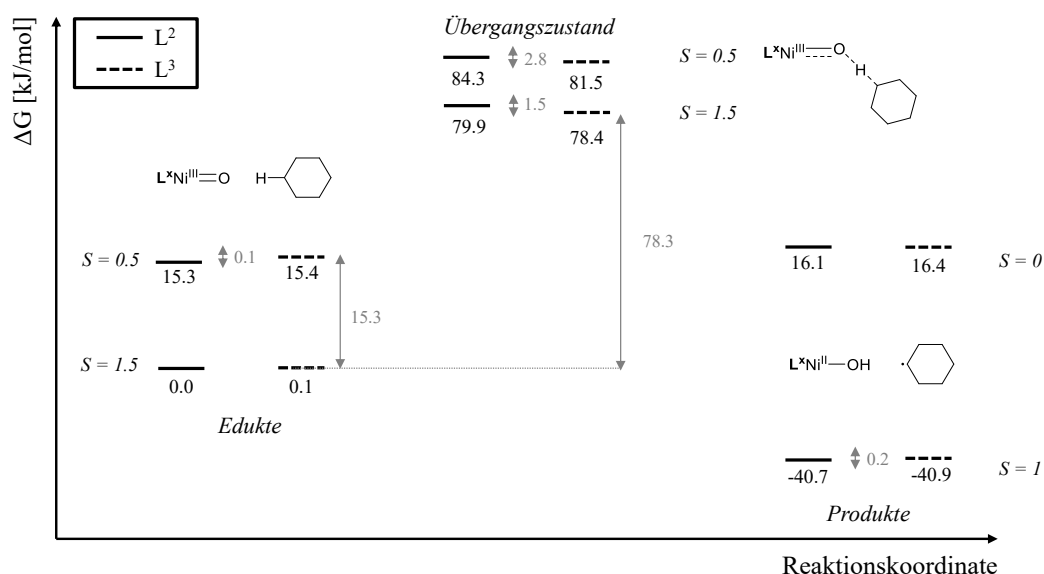


Abbildung 20: Qualitatives Schema des Reaktionsprofils für die H-Abstraktion von Cyclohexan durch den Ni^{III} -Oxo-Komplex von L^2 (durchgezogene Linien) und L^3 (gestrichelte Linien) im Lösungsmittel MeCN. Alle Energiewerte [kJ/mol] sind auf $Ni^{III}=O$ von L^2 im $S = 1.5$ Zustand normiert. Die drei Schritte entsprechen $Ni^{III}=O + Cyclohexan$, dem Übergangszustand der CH-Abstraktion und dem resultierenden Produkt $L^xNi^{II}-OH + Cyclohexyl\text{-}Radikal$ (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

Beim Vergleich der Energieprofile von $L^xNi^{III}=O$ und $L^xFe^{IV}=O$ (Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur, Abbildungen 10 und 20) fällt auf, dass die CH-Abstraktion durch die $Ni^{III}=O$ Systeme exergon abläuft (-40.7 (L^2) und -40.8 kJ/mol (L^3)), wohingegen dieser Reaktionsschritt bei den $Fe^{IV}=O$ Verbindungen endergon ist. So stellt die CH-Abstraktion im Falle der $Fe^{IV}=O$ Systeme eine endergone Reaktion dar (*uphill reaction*), mit einer Destabilisierung der $L^xFe^{III}-OH$ Produkte um 18.9 (L^2) bzw. 2.0 kJ/mol (L^3). Auch wenn die absoluten Energien zwischen den $Ni^{III}=O$ und den $Fe^{IV}=O$ Systemen nicht direkt verglichen werden können, lässt sich aus diesem Verhalten ablesen, dass die $L^xNi^{III}=O$ Verbindungen instabilere, jedoch reaktivere Systeme darstellen (wesentlich höhere Triebkraft (*driving force*) der CH-Abstraktion). Ein Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden $L^xNi^{III}=O$ Systemen ist jedoch auch bezüglich der Reaktionsbarriere sowie der Triebkraft der Reaktion

nicht festzustellen. Die nahezu identische Triebkraft der CH-Abstraktion durch die $L^xNi^{III}=O$ Verbindungen ist bei sehr ähnlichen $Ni^{II/III}$ -Redox-Potentialen von +1.412 V (L^2Ni^{II}) und +1.428 V (L^3Ni^{II} , SWV vs. Fc / Fc⁺) durchaus zu erwarten (siehe Abschnitt 4.2.6, Tabelle 24).

Gleich zu Beginn der Diskussion der $L^xNi^{IV}=O$ Systeme (d^6 -Konfiguration) sei darauf hingewiesen, dass der *low spin* Zustand, $S = 0$, nur über einen Symmetriebruch (*broken symmetry*) der α - und β -Spin-Orbitale erfolgreich beschrieben werden konnte. Dies wurde unter Verwendung der `guess=mix` Option in Gaussian09^[175] erreicht. Ohne diesen Symmetriebruch konnten die entsprechenden Rechnungen nicht zu einem SCF (*self-consistent field*) konvergiert werden. Dennoch bestanden Probleme bei der Simulation des *low spin* Übergangszustandes der CH-Abstraktion durch $L^3Ni^{IV}=O$. Die entsprechende Struktur konnte nur unter Verwendung fixierter Bindungslängen und -winkel (bezüglich M-O, O-H, H-C sowie CHO und COM, es wurden jeweils die Längen und Winkel des *low spin* Zustands von $L^2Ni^{IV}=O$ verwendet) erhalten werden und stellt daher keinen Sattelpunkt erster Ordnung auf der Potentialenergiehyperfläche dar (auch wenn eine zugehörige Frequenzrechnung lediglich die imaginäre Frequenz der CH-Abstraktion aufweist). Das Energieprofil des CH-Abstraktionsschritts durch $L^xNi^{IV}=O$ Systeme in der Gasphase ist in Abbildung 21 mit den drei möglichen Spinzuständen *low spin* ($S = 0$), *intermediate spin* ($S = 1$) sowie *high spin* ($S = 2$) gezeigt. Das Profil aus den Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur ist in Abbildung 22 gegeben.

Bei der Betrachtung der beiden Energieprofile (Abbildungen 21 und 22) ist zu beachten, dass die Energien im Falle der $L^xNi^{IV}=O$ Systeme auf den elektronischen Grundzustand (*intermediate spin*, $S = 1$) der Verbindung von L^3 referenziert sind, da dieser – im Gegensatz zu den Strukturen von $Ni^{III}=O$ oder $Fe^{IV}=O$, wo die Systeme von L^2 als Referenz dienen – nun die stabilste Verbindung darstellt.

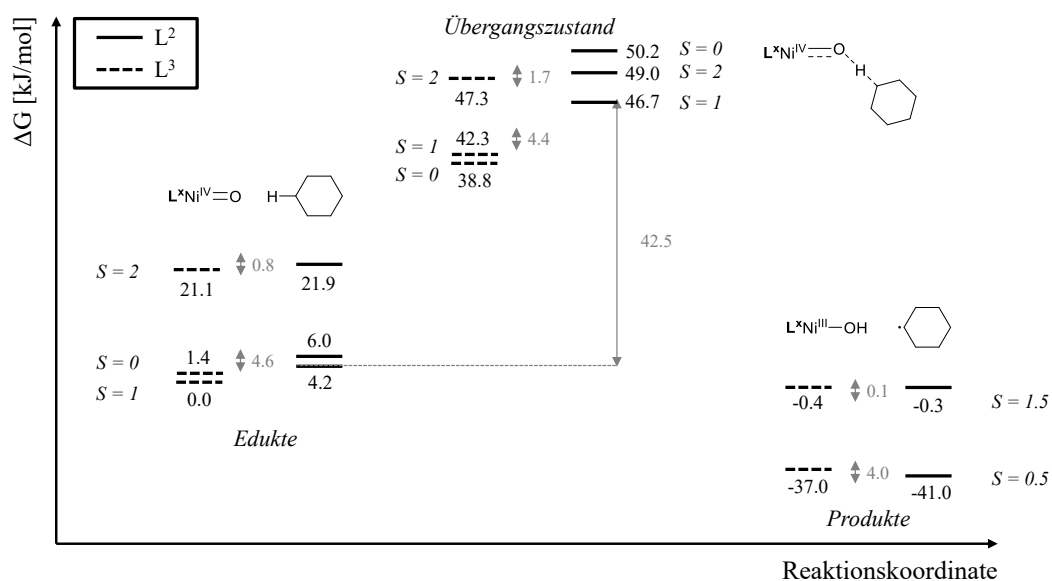


Abbildung 21: Qualitatives Schema des Reaktionsprofils für die H-Abstraktion von Cyclohexan durch den Ni^{IV}-Oxo-Komplex von L² (durchgezogene Linien) und L³ (gestrichelte Linien) in der Gasphase. Alle Energiewerte [kJ/mol] sind auf Ni^{IV}=O von L³ im S = 1 Zustand normiert. Die drei Schritte entsprechen L^xNi^{IV}=O + Cyclohexan, dem Übergangszustand der CH-Abstraktion und dem resultierenden Produkt L^xNi^{III}-OH + Cyclohexyl-Radikal (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

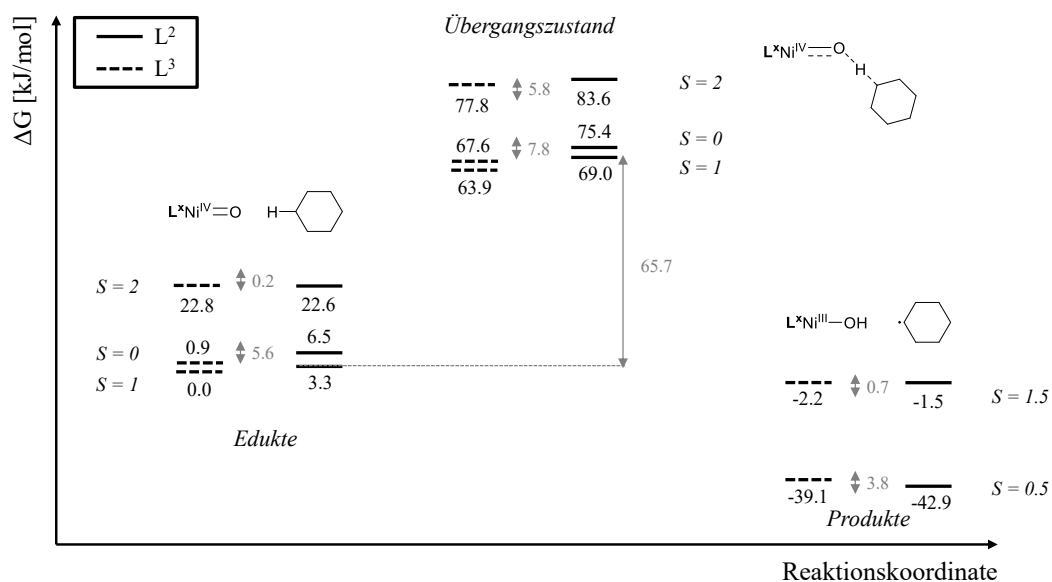


Abbildung 22: Qualitatives Schema des Reaktionsprofils für die H-Abstraktion von Cyclohexan durch den Ni^{IV}-Oxo-Komplex von L² (durchgezogene Linien) und L³ (gestrichelte Linien) im Lösungsmittel MeCN. Alle Energiewerte [kJ/mol] sind auf Ni^{IV}=O von L³ im S = 1 Zustand normiert. Die drei Schritte entsprechen L^xNi^{IV}=O + Cyclohexan, dem Übergangszustand der CH-Abstraktion und dem resultierenden Produkt L^xNi^{III}-OH + Cyclohexyl-Radikal (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

Die relativen Energien der $L^xNi^{IV}=O$ Edukte sowie der $L^xNi^{III}-OH$ Produkte des gleichen Spinzustandes in der Gasphase (Abbildung 21) werden durch die Optimierungen mit Lösungsmittelkorrektur (Abbildung 22) kaum beeinflusst und ändern sich um max. 2 kJ/mol. Für die Diskussion werden daher direkt die Daten der Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur verwendet, auch um eine bessere Vergleichsmöglichkeit mit den $L^xNi^{III}=O$ und den $L^xFe^{IV}=O$ Verbindungen zu gewährleisten. Auf die Übergangszustände wird später eingegangen.

Der elektronische Grundzustand der $L^xNi^{IV}=O$ Verbindungen wird für beide Isomere als *intermediate spin* Zustand, $S = 1$, beschrieben, wobei die $L^3Ni^{IV}=O$ gegenüber der $L^2Ni^{IV}=O$ Spezies um geringe 3.3 kJ/mol stabilisiert ist. Dieser Zustand stellt eine ferromagnetische Kopplung zweier Elektronenspins auf dem Ni-Zentralatom und der Oxo-Gruppe dar und ist fast mit dem angeregten *low spin* Zustand entartet (Energiedifferenz von nur 0.9 (L^3) bzw. 3.2 kJ/mol (L^2)). Letzterer wiederum weist eine antiferromagnetische Kopplung dieser Elektronenspins auf (siehe auch Abschnitt 3.3). Dies weist Parallelen zu den $L^xNi^{III}=O$ Verbindungen auf, für die allerdings der Energieunterschied zwischen diesen beiden unterschiedlich gekoppelten Spinzuständen mit 15.3 kJ/mol deutlich größer ist. Der *high spin* Zustand, $S = 2$, ist der nächsthöhere, angeregte Zustand und liegt um 22.8 (L^3) bzw. 19.3 kJ/mol (L^2) über dem elektronischen Grundzustand. Die Energieunterscheide zwischen den beiden isomeren Systemen im selben Spinzustand bezüglich der $L^xNi^{III}-OH$ Produkte sind ebenfalls gering und liegen mit leicht stabilisierten L^2 -Systemen bei 0.7 kJ/mol im *high spin* und bei 3.8 kJ/mol im *low spin* Zustand. Zusammen mit dem leicht destabilisierten (3.3 kJ/mol) $L^2Ni^{IV}=O$ Edukt ergibt sich für die L^2 -Systeme eine um 7.1 kJ/mol größere Triebkraft (*driving force*) der CH-Abstraktion.

Der *intermediate spin* Zustand, $S = 1$, stellt auch für den Übergangszustand der CH-Abstraktion den elektronischen Grundzustand dar (Strukturen im Lösungsmittel MeCN, Abbildung 22). Die effektiven Barrieren gegenüber den $L^xNi^{IV}=O$ Edukten belaufen sich auf 63.9 (L^3) bzw. 65.7 kJ/mol (L^2) und sollten zu einer vergleichbaren Reaktivität bezüglich der Energiebarriere der CH-Abstraktion führen. Auch hier ist der antiferromagnetisch gekoppelte *low spin* Zustand, $S = 0$, um nur wenige kJ destabilisiert, 3.7 (L^3) bzw. 6.4 kJ/mol (L^2), was – vergleichbar mit den $L^xFe^{IV}=O$ Systemen – eine Reaktion nach dem *two state reactivity* Konzept^[30,31] (TSR) ermöglicht. Die Energiebarrieren im *low spin* Zustand

belaufen sich auf 66.7 (L^3) bzw. 68.9 kJ/mol (L^2), was ebenfalls eine vergleichbare Reaktivität auf der *low spin* Potentialenergiehyperfläche vermuten lässt. Die energetisch deutlich destabilisierten *high spin* Systeme, $S = 2$, (um 13.9 (L^3) bzw. 14.6 kJ/mol (L^2)) sollten für den Reaktionsverlauf eine untergeordnete Rolle spielen. In der Gasphase des Übergangszustandes ergibt sich für die beiden Spinzustände *intermediate* und *high spin* ein sehr ähnliches Bild mit leicht destabilisierten Spezies von $L^2Ni^{IV}=O$ (4.4 kJ/mol für $S = 1$ und 2.9 kJ/mol für $S = 2$). Auch die Differenz in der Energiebarriere der CH-Abstraktion im *intermediate spin* Zustand (4.4 kJ/mol) ist mit den Ergebnissen der Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur vergleichbar. Allerdings ist der antiferromagnetisch gekoppelte *low spin* Zustand gegenüber dem ferromagnetisch gekoppelten *intermediate spin* Übergangszustand von $L^3Ni^{IV}=O$ im Gegensatz zu den Edukt-Systemen um 3.5 kJ/mol stabilisiert, wodurch sich die energetische Abfolge der Spinzustände verschiebt. Auf eine Reaktion nach dem TSR-Konzept sollte dies jedoch keinen nennenswerten Einfluss haben, da die beiden Spinzustände im L^3 -System nahezu entartet bleiben. Nach der Diskussion der Optimierungen mit Lösungsmittelkorrektur und dem Vergleich mit den Gasphasen-Rechnungen von $L^3Ni^{IV}=O$ ist zu vermuten, dass sich für die Übergangszustände der $L^2Ni^{IV}=O$ Systeme eine vergleichbare Abfolge der Spinzustände ergibt. Dies gilt sowohl für den *intermediate* als auch den *high spin* Zustand. Allerdings stellt hier der *low spin* Zustand nun den energetisch am stärksten angeregten Zustand dar, wobei anzumerken ist, dass der Energieunterschied zum elektronischen Grundzustand, $S = 1$, mit 3.5 kJ/mol nach wie vor marginal ist. Es ist davon auszugehen, dass – wie eingangs erwähnt – die nicht vollständig konvergierte Optimierung des *low spin* Übergangszustands von $L^2Ni^{IV}=O$ verantwortlich für die Unterschiede gegenüber dem $L^3Ni^{IV}=O$ System ist.

Für eine CH-Abstraktion durch $L^xNi^{IV}=O$ Verbindungen kann aufgrund der um 7.1 kJ/mol größeren Triebkraft der $L^2Ni^{IV}=O$ Systeme eine leicht unterschiedliche Reaktivität erwartet werden. Bezüglich der Energiebarrieren verhalten sich die L^3 - und L^2 Systeme im Rahmen der Ungenauigkeiten der DFT vergleichbar.^[148]

Nach den Ergebnissen dieser Studie ist eine deutlich höhere Reaktivität der $L^xNi^{IV}=O$ gegenüber den $L^xNi^{III}=O$ Systemen zu erwarten, da sich die effektiven Energiebarrieren um ca. 15 kJ/mol unterscheiden. Aufgrund der hohen Oxidationsstufe des Ni-Zentralatoms in den $L^xNi^{IV}=O$ Systemen und unter Berücksichtigung der bereits sehr hohen $Ni^{II/III}$ -Redox-

Potentiale (+1.412 V bzw. +1.428 V vs. Fc / Fc⁺ (SWV), siehe Abschnitt 4.2.6) der Bispidin-Komplexe von L² und L³ (vgl. Kapitel 4) ist davon auszugehen, dass die Ni^{IV}=O Verbindungen äußerst instabil sind. Die dazu vergleichsweise höhere Stabilität der Ni^{III}=O Systeme führt zu energetisch favorisierten L^xNi^{III}=O Edukten, was im direkten Vergleich die effektive Energiebarriere der CH-Abstraktion erhöht.

3.3. STRUKTURUNTERSUCHUNGEN DER $L^xNi^{III/IV}=O$ KOMPLEXE

Im folgenden Abschnitt wird die Struktur und Elektronik der $L^xNi^{III/IV}=O$ Systeme behandelt, nachdem bisher die Energieprofile ausführlich diskutiert wurden. Da die gleichen Liganden untersucht werden, wie schon in Kapitel 2 für die $Fe^{IV}=O$ Verbindungen, sind einige strukturelle Eigenschaften sehr ähnlich. Der Fokus der Strukturuntersuchungen wird auf der ersten Koordinationssphäre des Ni-Zentralatoms, bestehend aus zwei Amin- (N^3 und N^7) sowie drei Pyridin-Donoren (N^2 , N^4 und N^x), liegen (siehe Abbildung 23). Auch hier bindet die Oxo-Gruppe *trans* zu N^3 (L^2) bzw. *trans* zu N^7 (L^3).

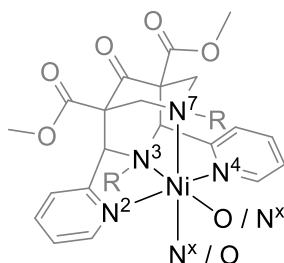


Abbildung 23: Nummerierung der ersten Koordinationssphäre in den $Ni^{III}=O$ und $Ni^{IV}=O$ Komplexen der Liganden L^2 und L^3 . N^x bezeichnet den Pyridin-Donor, der jeweils per Methylen-Linker an N^3 (L^2) bzw. N^7 (L^3) gebunden ist.

Die Strukturuntersuchung wird nach den beiden Systemen $L^xNi^{III}=O$ und $L^xNi^{IV}=O$ getrennt, wobei im Folgenden zunächst ersteres diskutiert wird.

Strukturdaten der $L^xNi^{III}=O$ Komplexe

Die Achsenzuweisung erfolgt auch für die $L^xNi^{III}=O$ Verbindungen nach der Position der Oxo-Gruppe. Die Oxo-Gruppe liegt in beiden Fällen auf der z -Achse *trans* zu den Amin-Donoren N^3 (L^2) bzw. N^7 (L^3). Bei einer der $Fe^{IV}=O$ Verbindungen analoge Zuordnung der x -Achse über die beiden N-Donoren N^x und N^7 (L^2) bzw. N^x und N^3 (L^3) ergibt sich auch hier die für beide Isomere identische y -Achse über die beiden Pyridin-Donoren N^2 und N^4 . Bei der Betrachtung der kanonischen Molekülorbitale der $L^xNi^{III}=O$ Systeme (Abbildung 24 sowie die Darstellungen in Abschnitt 7.4.2) fällt auf, dass die z -Achse auch aus elektronischer Sicht für beide Isomere in Richtung der Oxo-Gruppe ausgerichtet ist. Die Art der Wechselwirkungen ist identisch zu denen der $L^xFe^{IV}=O$ Systeme, siehe Abschnitt 2.3. Allerdings kommt es zu einer Vertauschung der x - und der y -Achse bezüglich der

energetischen Reihenfolge dieser Orbitale (Tabelle 9, Abbildung 24). Es ist jedoch zu beachten, dass die Eigenwerte der kanonischen MOs auch die nicht am Ni-Zentralatom lokalisierten Orbitalwechselwirkungen der die MOs aufbauenden AOs, z.B. solche im Liganden-Rückgrat, beinhalten und die Eigenwerte daher mit gewisser Vorsicht zu betrachten sind.

Tabelle 9: Zuordnung und Besetzung (Bes.) der kanonischen MOs der DFT-Rechnungen zu den vereinfachten bindenden bzw. nicht-/anti-bindenden MOs für die beiden möglichen Spinzustände, $S = 0.5$ und $S = 1.5$ in den $L^3Ni^{III}=O$ Systemen (d^7 -Konfiguration). Orbitalenergien in [a.u.] (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

<i>high spin, S = 1.5</i>					<i>low spin, S = 0.5</i>				
L ²			L ³		L ²			L ³	
[a.u.]	MO	Bes.	MO	[a.u.]	[a.u.]	MO	Bes.	MO	[a.u.]
-0.2303	$\sigma_{z^2}^*$	1	$\sigma_{z^2}^*$	-0.2302	-0.0990	π_{xz}^*	0	π_{yz}^*	-0.0957
-0.2491	π_{yz}^*	1	π_{xz}^*	-0.2483	-0.2212	$\sigma_{z^2}^*$	1	$\sigma_{z^2}^*$	-0.2193
-0.2539	$\sigma_{x^2-y^2}^*$	1	$\sigma_{x^2-y^2}^*$	-0.2531	-0.2289	π_{yz}^*	2	π_{xz}^*	-0.2264
-0.2936	π_{xz}^*	2	π_{yz}^*	-0.3018	-0.2522	$\sigma_{x^2-y^2}^*$	2	$\sigma_{x^2-y^2}^*$	-0.2521
-0.3134	d_{xy}	2	d_{xy}	-0.3061	-0.3125	d_{xy}	2	d_{xy}	-0.3052
-0.3521	π_{yz}	2	π_{xz}	-0.3438	-0.3257	π_{yz}	2	π_{yz}	-0.3398
-0.3621	π_{xz}	2	π_{yz}	-0.3626	-0.3232	π_{xz}	2	π_{xz}	-0.3421

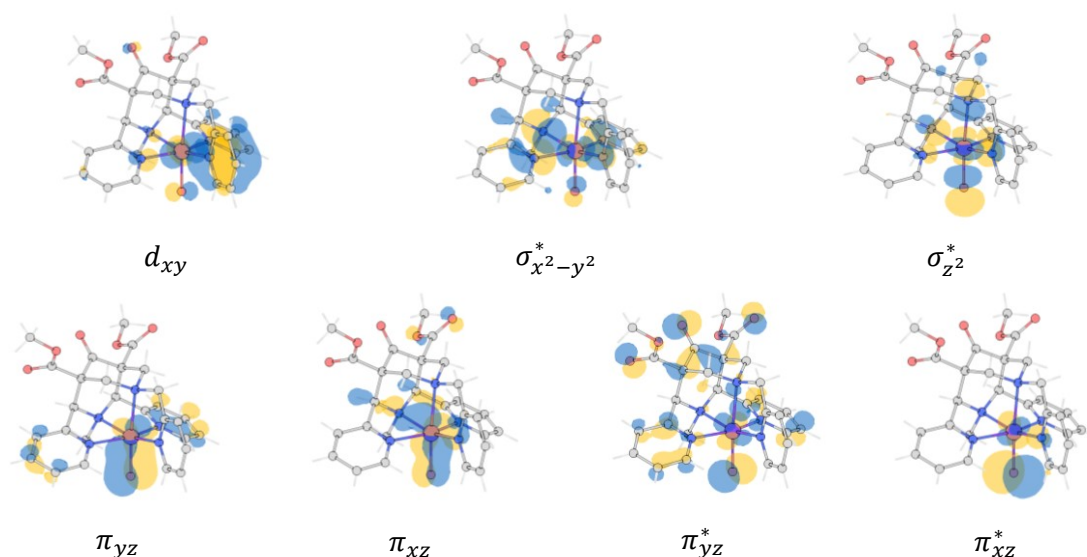


Abbildung 24: Kanonische MOs der Strukturen im Lösungsmittel MeCN (PCM für MeCN) von $L^3Ni^{III}=O$ im *high spin* Zustand, $S = 1.5$ (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

Beim Übergang vom elektronischen *high spin* Grundzustand in den angeregten *low spin* Zustand wird die Orbitalreihenfolge verändert, sodass das HOMO (bzw. SOMO) des

high spin Zustands, das $\sigma_{z^2}^*$ -Orbital, weiterhin besetzt bleibt. Außerdem tritt an die Stelle des LUMOs (*lowest unoccupied molecular orbital*) nun nicht, wie zu erwarten wäre, das π_{yz}^* - (L^2) bzw. π_{xz}^* -Orbital (L^3), sondern das andere π^* -Orbital, π_{xz}^* (L^2) bzw. π_{yz}^* (L^3). Bei vergleichbaren MO-Eigenwerten der beiden isomeren $L^xNi^{III}=O$ Systeme ergibt sich also ein deutlich komplexeres und weniger klares Bild als für die $L^xFe^{IV}=O$ Spezies. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Besetzung der MOs in den beiden Spinzuständen, $S = 1.5$ und $S = 0.5$, auf die Struktur sind daher nicht ohne Weiteres zuzuordnen.

Die Unterschiede in den Bindungslängen zwischen den Resultaten der Gasphasen-Optimierungen (Tabelle 10) und den Optimierungen mit Lösungsmittelkorrektur (Tabelle 11) liegen bei ca. 0.02 Å, wobei die jeweiligen Trends beim Übergang zwischen den Spinzuständen bzw. zum Übergangszustand identisch sind. Da es auch in den Energieprofilen (Abbildungen 19 und 20) keine nennenswerten Unterschiede zwischen der Gasphase und dem Lösungsmittel Acetonitril gibt, wird der Fokus im Folgenden – und in Analogie zu den $L^xFe^{IV}=O$ Systemen – auf die Resultate der Optimierungen mit Lösungsmittelkorrektur gelegt. Dies gilt auch für die Diskussion der Mulliken^[200]-Atomladungen und Spindichten; die Ergebnisse der Gasphasen-Rechnungen sind in Abschnitt 7.4.3 zu finden.

Die beiden isomeren $L^xNi^{III}=O$ Systeme weisen im *high spin* Zustand mittlere Bindungslängen von 2.032 (L^2) bzw. 2.120 Å (L^3) auf der z -Achse sowie 2.174 (L^2) bzw. 2.140 Å (L^3) in der xy -Ebene auf. Die Unterschiede sind über die bei beiden Systemen vergleichsweise langen Ni-N⁷ Bindungen, 2.269 (L^2) bzw. 2.327 Å (L^3) zu erklären, was bei $L^2Ni^{III}=O$ die längere mittlere Bindung in der xy -Ebene und bei $L^3Ni^{III}=O$ die längere mittlere Bindung auf der z -Achse bewirkt. Für die $Ni^{III}=O$ Systeme kann also eine generell längere Ni-N⁷ Bindung angenommen werden, wie es auch bei den $Fe^{IV}=O$ Verbindungen der Fall ist.^[52]

Tabelle 10: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der Ni^{III}-Oxo Komplexe der Liganden L² und L³ für die beiden Spinzustände S = 0.5 und S = 1.5 (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x	O-H	H-C
L ² Ni ^{III} =O	S = 0.5	1.916	2.112	2.172	2.155	2.257	2.128		
	S = 1.5	1.871	2.135	2.191	2.153	2.265	2.115		
	S = 0.5, TS	1.912	2.110	2.193	2.169	2.319	2.114	1.313	1.227
	S = 1.5, TS	1.909	2.143	2.206	2.155	2.334	2.117	1.275	1.258
L ³ Ni ^{III} =O	S = 0.5	1.921	2.164	2.164	2.142	2.318	2.094		
	S = 1.5	1.893	2.163	2.167	2.141	2.337	2.095		
	S = 0.5, TS	1.932	2.140	2.167	2.150	2.355	2.098	1.304	1.230
	S = 1.5, TS	1.931	2.118	2.163	2.190	2.377	2.113	1.274	1.256

Tabelle 11: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der Ni^{III}-Oxo Komplexe der Liganden L² und L³ für die beiden Spinzustände S = 0.5 und S = 1.5 sowie die Differenz der jeweiligen Bindungslängen $\Delta B(L^x Ni^{III}=O)$ der beiden Systeme (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x	O-H	H-C
L ² Ni ^{III} =O	S = 0.5	1.930	2.152	2.162	2.161	2.275	2.103		
	S = 1.5	1.888	2.153	2.176	2.162	2.269	2.110		
	S = 0.5, TS	1.938	2.123	2.179	2.181	2.331	2.115	1.291	1.242
	S = 1.5, TS	1.929	2.157	2.194	2.163	2.366	2.111	1.261	1.270
L ³ Ni ^{III} =O	S = 0.5	1.950	2.158	2.171	2.133	2.307	2.095		
	S = 1.5	1.913	2.156	2.175	2.133	2.327	2.096		
	S = 0.5, TS	1.962	2.133	2.176	2.152	2.333	2.092	1.282	1.246
	S = 1.5, TS	1.961	2.117	2.181	2.190	2.357	2.097	1.258	1.273
$\Delta B(L^x Ni^{III}=O)$	S = 0.5	-0.020	-0.006	-0.009	0.028	-0.032	0.008		
	S = 1.5	-0.025	-0.003	0.001	0.029	-0.058	0.014		
	S = 0.5, TS	-0.024	-0.010	0.003	0.029	-0.002	0.023	0.009	-0.004
	S = 1.5, TS	-0.032	0.040	0.013	-0.027	0.009	0.014	0.003	-0.003

Wie es anhand des MO-Schemas (siehe Tabelle 9 und Abbildung 24) zu erwarten ist, bewirkt der Übergang in den angeregten *low spin* Zustand keine nennenswerten Änderungen der Ni-N- Bindungslängen in der *xy*-Ebene, da das $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -Orbital in beiden Spinzuständen besetzt ist. Die mittlere Bindungslänge in der *xy*-Ebene schwankt dabei lediglich um 0.001 Å auf 2.173 (L²) bzw. 2.139 Å (L³). Die Tatsache, dass in beiden isomeren Systemen im *low spin* Zustand eines der beiden π^* -Orbitale nicht mehr besetzt ist, führt jedoch nicht zur erwarteten Verkürzung der Ni-Oxo-Bindung. Diese verlängert sich vielmehr um bis zu 0.014 Å auf 2.046 (L²) bzw. 2.129 Å (L³). Insgesamt sind die Strukturveränderungen beim

Übergang zwischen den beiden Spinzuständen minimal und nicht vergleichbar mit den strukturellen Unterschieden zwischen dem *intermediate* und dem *high spin* Zustand der $L^xFe^{IV}=O$ Spezies. Hier kann also vermutlich nicht von einer Art Jahn-Teller-Verzerrung^[199] ausgegangen werden und die beiden $L^xNi^{III}=O$ Systeme liegen in Form eines leicht verzerrten Oktaeders vor, die durch den Bispidin-Liganden erzwungen wird.

Tabelle 12: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre inklusive CH-Einheit des Cyclohexans im Übergangszustand (TS). Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xNi^{III}=O$ sowie die Übergangszustände in den Spinzuständen $S = 0.5$ und $S = 1.5$ zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[e]	Ni	O	H	C	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Ni^{III}=O$	$S = 0.5$	0.384	-0.648			-0.150	-0.163	-0.158	-0.104	-0.063
	$S = 1.5$	0.378	-0.638			-0.150	-0.169	-0.158	-0.100	-0.066
	$S = 0.5, TS$	0.478	-0.819	0.268	-0.252	-0.124	-0.160	-0.181	-0.123	-0.051
	$S = 1.5, TS$	0.489	-0.800	0.283	-0.280	-0.155	-0.166	-0.167	-0.135	-0.047
$L^3Ni^{III}=O$	$S = 0.5$	0.405	-0.628			-0.136	-0.252	-0.085	-0.075	-0.106
	$S = 1.5$	0.397	-0.612			-0.133	-0.250	-0.083	-0.083	-0.108
	$S = 0.5, TS$	0.492	-0.804	0.256	-0.213	-0.096	-0.251	-0.117	-0.086	-0.096
	$S = 1.5, TS$	0.516	-0.793	0.271	-0.213	-0.091	-0.250	-0.148	-0.100	-0.101

In den Atomladungen (Tabelle 12) sind weder zwischen den beiden Spinzuständen noch zwischen den beiden isomeren $L^xNi^{III}=O$ Systemen auffällige Unterschiede zu erkennen. Die Ladungsseparation beträgt in allen vier Fällen durchschnittlich 0.391 e auf dem Ni-Zentralatom und 0.632 e auf der Oxo-Gruppe. Nennenswert ist lediglich die etwas stärker negative Ladung auf dem N³-Donor von $L^3Ni^{III}=O$ (in beiden Spinzuständen); eine Tatsache, die auch schon für die $L^3Fe^{IV}=O$ Systeme im *high spin* Zustand sowie den entsprechenden Übergangszustand gegeben ist. Es ist jedoch keine Ursache basierend auf speziellen Orbitalwechselwirkungen auszumachen. Die Daten zu entsprechenden Gasphasen-Rechnungen sind in Abschnitt 7.4.3 zu finden. Bei der Betrachtung der Spindichten nach Mulliken^[200] (Tabelle 13) wird deutlich, dass die beiden Spinzustände, $S = 1.5$ und $S = 0.5$, in beiden Systemen von $L^xNi^{III}=O$ durch eine ferro- bzw. antiferromagnetische Kopplung der Spins auf dem Ni-Zentralatom bzw. der Oxo-Gruppe beschrieben werden. In allen vier Fällen liegt die Spindichte auf dem Ni-Atom bei ca. 1.6 Elektronenspins, wohingegen die Spindichte auf der Oxo-Gruppe bei ca. 1.1 im *high spin* und bei ca. -0.9 Elektronenspins im *low spin* Zustand liegt. Effektiv werden die beiden Spinzustände also nicht durch eine unterschiedliche Spindichte auf dem Ni-Zentralatom, sondern durch eine entsprechende

Kopplung mit der Oxo-Gruppe beschrieben (im Gegensatz zu den Spinzuständen von $L^xFe^{IV}=O$, siehe Abschnitt 2.3). Dies dient zudem als Erklärung für die geringen strukturellen Unterschiede zwischen den $L^xNi^{III}=O$ Verbindungen verschiedener Spinzustände. Außerdem entspricht die Spin-Polarisation der DFT wiederum der mesomeren Grenzform einer $Ni^{II}-O\cdot$ Radikalspezies und weniger der Beschreibung als $Ni^{III}=O$ Verbindung (vgl. $L^xFe^{IV}=O$ vs. $L^xFe^{III}-O\cdot$, *oxo-wall*^[202-204] Abschnitt 2.3 bzw. 3.5).

Tabelle 13: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre inklusive CH-Einheit des Cyclohexans im Übergangszustand (TS). Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xNi^{III}=O$ sowie die Übergangszustände in den Spinzuständen $S = 0.5$ und $S = 1.5$ zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

		Ni	O	H	C	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Ni^{III}=O$	S = 0.5	1.593	-0.879			0.049	0.057	0.047	0.051	0.064
	S = 1.5	1.622	1.069			0.056	0.053	0.054	0.055	0.069
	S = 0.5, TS	1.599	-0.508	0.044	-0.373	0.057	0.054	0.042	0.043	0.063
	S = 1.5, TS	1.639	0.687	-0.054	0.418	0.051	0.051	0.049	0.039	0.066
$L^3Ni^{III}=O$	S = 0.5	1.595	-0.867			0.050	0.055	0.053	0.044	0.054
	S = 1.5	1.623	1.096			0.056	0.059	0.057	0.040	0.061
	S = 0.5, TS	1.592	-0.484	0.047	-0.382	0.049	0.055	0.049	0.041	0.055
	S = 1.5, TS	1.631	0.702	-0.058	0.425	0.055	0.053	0.047	0.039	0.054

Die strukturellen Änderungen hin zu den Übergangszuständen im gleichen Spinzustand sind nicht signifikant. So verlängern sich die Ni-N-Bindungen in der xy -Ebene um durchschnittlich geringe 0.015-0.025 Å (L^2) bzw. 0.000-0.006 Å (L^3) (Tabelle 11). Lediglich die z -Achse ist etwas stärker betroffen und die mittlere Bindungslänge vergrößert sich hier von 2.032 auf 2.062 Å (L^2) bzw. von 2.120 auf 2.159 Å (L^3) im *high spin* und von 2.046 auf 2.059 Å (L^2) bzw. von 2.129 auf 2.148 Å (L^3) im *low spin* Zustand. Dies ist auf die Ausbildung einer OH-Bindung und der damit verbundenen Veränderung in der Ladungs- sowie Spindichten-Verteilung zurückzuführen. Die Bindungslängen der sich bildenden OH- sowie der im Übergangszustand bereits verlängerten CH-Bindung sind über alle $L^xNi^{III}=O$ Systeme hinweg vergleichbar und bewegen sich durchschnittlich bei 1.273 Å für die OH- und 1.258 Å für die CH-Bindung. Die Ausbildung der OH-Bindung im Verlauf der CH-Abstraktion macht sich erwartungsgemäß durch eine verstärkt negative Ladung auf der Oxo-Gruppe bemerkbar (Tabelle 12). Die $L^xNi^{III}=O$ Systeme zeigen auch hier kein auffällig unterschiedliches Verhalten und so liegt die Ladungs-Separation nun bei gemittelt 0.484 e (L^2) bzw. 0.504 e (L^3) auf dem Ni-Zentralatom und bei -0.810 e (L^2) bzw. -0.799 e (L^3) auf

der Oxo-Gruppe. Die Spindichten auf dem Ni-Atom sind von diesem Ladungstransfer nicht beeinflusst und ändern sich nur marginal (Tabelle 13). Allerdings verringert die Ausbildung der OH-Bindung die Spindichte auf der Oxo-Gruppe der beiden isomeren $L^xNi^{III}=O$ Systeme deutlich um ca. 0.4 Elektronenspins in allen vier Fällen, was auf die Spin-Paarung einer neuen, kovalenten Bindung zurückzuführen ist. Die unterschiedliche Kopplung des Elektronenspins der Oxo-Gruppe gegenüber dem Ni-Zentralatom in den beiden Spinzuständen führt im Übergangszustand ebenfalls zu einer Spin-Polarisation der OH- bzw. CH-Bindung, sodass auf dem Kohlenstoffatom eine negative Spindichte im *low spin* und eine positive Spindichte im *high spin* Zustand resultiert.

Im Gegensatz zu den Übergangszuständen der $L^xFe^{IV}=O$ Verbindungen (lineare Struktur) sind diese im Falle der $L^xNi^{III}=O$ Systeme abgewinkelt.^[16,43] Die entsprechenden Winkel zwischen dem Cyclohexan-Kohlenstoffatom (C), dem Wasserstoffatom (H) und der Oxo-Gruppe (O) bzw. zwischen C, O und dem Ni-Zentralatom (M) sind über alle vier Übergangszustände hinweg vergleichbar und im selben Spinzustand quasi identisch. Die entsprechenden Winkel sind: Im *low spin* Zustand, CHO 172.8° und COM 130.9° (L^2) bzw. 172.5° und 130.4° (L^3) sowie im *high spin* Zustand, CHO 173.5° und COM 125.2° (L^2) bzw. 173.4° und 124.4° (L^3). Dies entspricht einer Wechselwirkung der σ -Bindung der CH-Gruppe mit einem π^* -Orbital der $Ni^{III}=O$ Einheit. Entsprechende lineare Strukturen wurden im Verlauf dieser Studie nicht weiter untersucht. Alle Details zu den L^xNi^{II} -OH Produkten sind in den Abschnitten 7.4.2 und 7.4.3 zu finden.

Wie auch schon die Reaktionsprofile aus Abschnitt 3.2 vermuten lassen, konnten keine signifikanten, strukturellen Unterschiede zwischen den beiden isomeren Systemen von $L^xNi^{III}=O$ gefunden werden, die auf einen zu den $L^xFe^{IV}=O$ Systemen (siehe Kapitel 2) vergleichbaren Reaktivitätsunterschied hindeuten. Es ist daher davon auszugehen, dass die beiden $L^xNi^{III}=O$ Systeme von L^2 und L^3 eine, innerhalb der Fehler, vergleichbare Reaktivität aufweisen.

Wie bereits erwähnt handelt es sich beim *intermediate spin* Zustand um die ferromagnetische Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen im $\sigma_{x^2-y^2}^*$ - bzw. π_{yz}^* -Orbital. Die antiferromagnetisch gekoppelte Variante wird durch einen Symmetriebruch (*broken symmetry approach*) der Spin- α - und der Spin- β -Orbitale erreicht und entspricht einem *spin-down* Elektron im π_{yz}^* -Orbital. Diese offenschaligen Singulett-Zustände (*open-shell singlet*) sind gegenüber den Triplett-Zuständen mit einer schwachen Destabilisierung um 0.9 (L^3) bzw. 3.2 kJ/mol (L^2) nahezu entartet (vgl. dazu auch Abschnitt 3.2). Beim Übergang in den angeregten *high spin* Zustand wird ein Elektron vom π_{yz}^* - in das $\sigma_{z^2}^*$ -Orbital angeregt, was den zu erwartenden Effekt verlängerter Bindungen auf der z -Achse mit sich bringt (siehe dazu weiter unten).

Beim Vergleich der Bindungslängen in der ersten Koordinationssphäre der $L^xNi^{IV}=O$ Systeme in der Gasphase (Tabelle 14) und im Lösungsmittel Acetonitril (Tabelle 15) fällt auf, dass sich die Änderungen in den Bindungslängen in den meisten Fällen auf max. 0.02 Å belaufen. Da sich die relativen Energien zwischen der Gasphase und dem Lösungsmittel (vgl. dazu Abschnitt 4.3.2) kaum unterscheiden, werden diese strukturellen Differenzen als vernachlässigbar betrachtet. Auffällig ist lediglich, dass es für die $L^2Ni^{IV}=O$ Systeme im *intermediate spin* Zustand offensichtlich zu einer Vertauschung einer langen und einer kurzen Achse in der xy -Ebene kommt. In der Gasphase liegt die mittlere Bindungslänge auf der y -Achse (N^2 und N^4) bei 1.996 Å und auf der x -Achse (N^7 und N^8) bei 2.190 Å, wohingegen im Lösungsmittel Acetonitril die mittleren Abstände auf der y -Achse bei 2.120 Å und auf der x -Achse bei 2.061 Å liegen. Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um zwei energetisch quasi entartete Konformere von $L^2Ni^{IV}=O$ handelt. Da auch dieser Umstand offensichtlich keinen nennenswerten Effekt auf die relative Energie dieses Zustands hat und zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wird der Fokus auf die Resultate der Rechnungen mit Lösungsmittelkorrektur gelegt.

Die strukturellen Unterschiede zwischen dem *intermediate spin* Grundzustand und dem angeregten *low spin* Zustand sind mit maximalen Änderungen der mittleren Bindungslängen von 0.009 Å auf der z -Achse bzw. in der xy -Ebene für beide isomeren Systeme $L^xNi^{IV}=O$ vernachlässigbar klein. Auf der z -Achse liegen die mittleren Bindungslängen bei 1.880 ($S = 0$) bzw. 1.872 Å ($S = 1$) für $L^2Ni^{IV}=O$ und bei 1.926 ($S = 0$) bzw. 1.917 Å ($S = 1$) für

$L^3Ni^{IV}=O$. In der xy -Ebene liegen diese Werte bei 2.091 ($S = 0$) bzw. 2.091 Å ($S = 1$) für $L^2Ni^{IV}=O$ und bei 2.076 ($S = 0$) bzw. 2.078 Å ($S = 1$) für $L^3Ni^{IV}=O$.

Tabelle 14: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der Ni^{IV} -Oxo Komplexe der Liganden L^2 und L^3 für die Spinzustände $S = 0, 1$ und 2 (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x
L^2Ni^{IV} -Oxo	$S = 0$	1.777	2.094	1.978	2.107	2.157	2.025
	$S = 1$	1.755	2.000	1.979	1.992	2.272	2.107
	$S = 2$	1.730	2.106	2.139	2.117	2.266	2.110
L^3Ni^{IV} -Oxo	$S = 0$	1.786	2.102	2.086	2.139	2.070	2.012
	$S = 1$	1.764	2.158	2.065	2.125	2.069	1.991
	$S = 2$	1.758	2.137	2.125	2.128	2.287	2.086

Tabelle 15: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der Ni^{IV} -Oxo Komplexe der Liganden L^2 und L^3 für die Spinzustände $S = 0, 1$ und 2 sowie die Differenz der jeweiligen Bindungslängen $\Delta B(L^xNi^{IV}=O)$ der beiden Systeme (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x
L^2Ni^{IV} -Oxo	$S = 0$	1.782	2.107	1.977	2.112	2.138	2.005
	$S = 1$	1.762	2.123	1.981	2.117	2.125	1.997
	$S = 2$	1.733	2.107	2.141	2.114	2.258	2.099
L^3Ni^{IV} -Oxo	$S = 0$	1.790	2.115	2.083	2.112	2.062	1.994
	$S = 1$	1.770	2.121	2.067	2.142	2.063	1.980
	$S = 2$	1.759	2.130	2.126	2.118	2.282	2.073
$\Delta B(L^x$ $Ni^{IV}=O)$	$S = 0$	-0.008	-0.008	-0.106	0.000	0.076	0.011
	$S = 1$	-0.008	0.002	-0.086	-0.025	0.062	0.017
	$S = 2$	-0.026	-0.023	0.015	-0.004	-0.024	0.026

Tabelle 16: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xNi^{IV}=O$ in den Spinzuständen $S = 0, 1$ und 2 zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[e]	Ni	O	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L^2Ni^{IV} -Oxo	$S = 0$	0.009	-0.380	-0.100	0.027	-0.108	0.026	0.042
	$S = 1$	0.013	-0.401	-0.117	0.024	-0.109	0.039	0.053
	$S = 2$	0.177	-0.211	-0.093	-0.141	-0.103	-0.059	-0.030
L^3Ni^{IV} -Oxo	$S = 0$	0.034	-0.330	-0.054	-0.181	-0.045	0.125	0.022
	$S = 1$	0.032	-0.358	-0.037	-0.163	-0.082	0.118	0.041
	$S = 2$	0.175	-0.167	-0.090	-0.204	-0.043	-0.061	-0.053

Tabelle 17: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xNi^{IV}=O$ in den Spinzuständen $S = 0, 1$ und 2 zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

		Ni	O	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L^2Ni^{IV} -Oxo	S = 0	0.837	-1.107	0.084	0.009	0.083	0.038	0.050
	S = 1	0.770	0.930	0.092	-0.026	0.094	0.054	0.071
	S = 2	1.724	1.556	0.138	0.102	0.135	0.154	0.147
L^3Ni^{IV} -Oxo	S = 0	-0.864	1.116	-0.066	-0.058	-0.067	-0.007	-0.048
	S = 1	0.781	0.931	0.115	0.042	0.114	-0.030	0.038
	S = 2	1.724	1.597	0.125	0.159	0.132	0.091	0.137

Die etwas längeren Bindungen auf der z -Achse bzw. die kürzeren in der xy -Ebene der L^3 -Systeme sind wie auch schon für die $L^xNi^{III}=O$ sowie die $L^xFe^{IV}=O$ Systeme auf die generell längeren $M-N^7$ und die kürzeren $M-N^3$ Bindungen zurückzuführen.^[52]

Die Besetzung des anti-bindenden $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -Orbitals beim Übergang vom *intermediate* ($S = 1$) in den *high spin* Zustand, $S = 2$, führt erwartungsgemäß zu längeren Bindungen auf der z -Achse. So vergrößert sich die mittlere Bindungslänge hier um 0.065 \AA auf 1.937 \AA (L^2) bzw. um 0.104 \AA auf 2.021 \AA (L^3). Im $L^3Ni^{IV}=O$ System ist dieser Effekt deutlich stärker ausgeprägt, da sich die $Ni-N^7$ Bindung hier um 0.219 \AA verlängert (vgl. $Ni-N^3$ in $L^2Ni^{IV}=O$ verlängert sich um 0.160 \AA). Nicht auf das Besetzungsmuster der MOs zurückzuführen ist jedoch der Anstieg der mittleren Bindungslänge in der xy -Ebene der beiden isomeren Systeme. Diese steigt um 0.054 \AA (L^2) bzw. 0.034 \AA (L^3). Auch hier ist die Differenz im Anstieg auf die längeren Bindungen von $Ni-N^7$ in $L^2Ni^{IV}=O$ zurückzuführen.

Die deutlich niedrigere Ladungs-Separation zwischen dem Ni-Zentralatom und der Oxo-Gruppe in beiden $L^xNi^{IV}=O$ Systemen in allen drei Spinzuständen (siehe dazu die Mulliken-Ladungen^[200] in Tabelle 16) gegenüber den Ladungen der $L^xNi^{III}=O$ Systeme (vgl. hierzu Tabelle 13) entspricht nicht der Erwartung für ein Ni-Zentralatom mit der um eins höheren Oxidationsstufe +IV. Es wäre davon auszugehen, dass sich eine höhere positive Ladung des Moleküls auch entsprechend auf die Ladungen des Ni-Atoms auswirkt. Die Mulliken-Ladungen liegen in den beiden quasi entarteten *low* und *intermediate spin* Zuständen bei durchschnittlich $0.011 e$ (L^2) bzw. $0.033 e$ (L^3) auf dem Ni-Atom und bei $-0.391 e$ (L^2) bzw. $-0.344 e$ (L^3) auf der Oxo-Gruppe. Es wäre denkbar, dass eine geringere Ladungsdichte in den antibindenden π^* -Orbitalen zu weniger ausgeprägten π -Rückbindungen mit der Oxo-

Gruppe führt, was wiederum eine geringere Ladungs-Separation bedeuten könnte. Diese Erklärung muss jedoch durch weitere Untersuchungen bestätigt werden.

Beim Übergang in den *high spin* Zustand und durch die damit verbundene Besetzung des $\sigma_{z^2}^*$ -Orbitals wird eine Ladungs-Umverteilung entlang der *z*-Achse induziert, wodurch mehr Elektronendichte auf die N-Donoren dieser Achse verschoben wird (Anstieg auf N³ um 0.165 e für L²Ni^{IV}=O bzw. auf N⁷ um 0.179 e für L³Ni^{IV}=O). Die positive Ladung auf dem Ni-Zentralatom erhöht sich dabei um 0.164 e (L²) bzw. 0.143 e (L³).

Bei der Betrachtung der Mulliken-Spindichten^[200] in Tabelle 17 wird deutlich, dass die L^xNi^{IV}=O Systeme – analog zur Betrachtung der Ni^{III}=O / Ni^{II}-O· bzw. Fe^{IV}=O / Fe^{III}-O· Grenzformen – durch die DFT als die mesomere Grenzform einer Ni^{III}-O· Radikalspezies beschrieben werden (vgl. auch hier Abschnitt 2.3, *oxo wall*^[202-204]). Die Spin-Polarisation liegt im ferromagnetischen *intermediate spin* Grundzustand bei ca. 0.8 Elektronenspins auf dem Ni-Atom und 0.9 Elektronenspins auf der Oxo-Gruppe. Dies entspricht zwei ungepaarten *spin-up* Elektronen mit einem Gesamtspin von S = 1. Die antiferromagnetische Kopplung im quasi entarteten *low spin* Zustand wird durch die Spindichten von +0.8 bzw. -1.1 Elektronenspins auf dem Ni- bzw. O-Atom von L²Ni^{IV}=O sowie von -0.9 bzw. +1.1 Elektronenspins auf dem Ni- bzw. O-Atom von L³Ni^{IV}=O beschrieben. Dies wiederum entspricht zwei Elektronen mit gegensätzlichem Spin und einem Gesamtspin von S = 0. Die Tatsache, dass die Spin-Polarisation der L³Ni^{IV}=O Spezies gegenüber der von L² gerade invertiert ist, scheint keinen Einfluss auf die relative Stabilität der beiden Systeme zu haben. (S = 0 von L³Ni^{IV}=O ist sogar um 6.5 kJ/mol stabiler, siehe Abbildung 22). Zudem wurden die Wellenfunktionen aller Systeme auf ihre Stabilität überprüft (stable=opt Rechnungen mit Gaussian09^[175]). Im angeregten *high spin* Zustand steigt die Spindichte auf beiden Atomen der Ni^{IV}=O Einheit deutlich auf ca. 1.7 (Ni-Atom) bzw. 1.6 Elektronenspins (O-Atom) an. Bei einer gleichzeitig höheren Spindichte auf allen N-Donoren ergibt sich somit ein Gesamtspin von S = 2 bzw. 4 Elektronenspins.

Bezüglich der strukturellen Unterschiede zwischen den Übergangszuständen der CH-Abstraktion durch die L^xNi^{IV}=O Systeme in der Gasphase (Tabelle 18) und im Lösungsmittel Acetonitril (Tabelle 19) gelten vergleichbare Abweichungen von (in den meisten Fällen) max. 0.020 Å in den Bindungslängen. Größere Abweichungen sind zum

einen in der nicht vollständig konvergierten Struktur von $L^2Ni^{IV}=O$ im *low spin* Zustand und zum anderen in einigen OH- bzw. CH-Bindungslängen zu finden. Neben der *low spin* Struktur des Übergangszustands von $L^2Ni^{IV}=O$ traten auch bei den anderen Spinzuständen und dem $L^3Ni^{IV}=O$ System Probleme bei den Geometrieoptimierungen in der Gasphase auf. Die schwachen Wechselwirkungen zwischen der $L^xNi^{IV}=O$ Spezies und dem Cyclohexan in der Struktur des Übergangszustandes führten wiederholt zur Dissoziation der beiden Moleküle im Verlauf der Optimierung. Diese Probleme traten unter Verwendung der PCM Lösungsmittelkorrektur nicht auf und die Rechnungen konvergierten problemlos zu einem Sattelpunkt erster Ordnung auf der Potentialenergiehyperfläche.

Tabelle 18: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre des Übergangszustandes der CH-Abstraktion durch die Ni^{IV} -Oxo-Komplexe der Liganden L^2 und L^3 für die Spinzustände $S = 0, 1$ und 2 (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x	O-H	H-C
L^2Ni^{IV} -Oxo	S = 0	1.792	2.127	2.104	2.076	2.309	2.066	1.359	1.224
	S = 1	1.774	2.108	2.011	2.083	2.214	2.050	1.563	1.158
	S = 2	1.847	2.148	2.136	2.140	2.263	2.113	1.490	1.201
L^3Ni^{IV} -Oxo	S = 0	1.844	2.084	2.110	2.134	2.140	2.047	1.418	1.209
	S = 1	1.791	2.134	2.095	2.112	2.115	2.019	1.542	1.160
	S = 2	1.859	2.104	2.129	2.165	2.292	2.102	1.636	1.162

Tabelle 19: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre des Übergangszustandes der CH-Abstraktion durch die Ni^{IV} -Oxo-Komplexe der Liganden L^2 und L^3 für die Spinzustände $S = 0, 1$ und 2 sowie die Differenz der jeweiligen Bindungslängen $\Delta B(L^xNi^{IV}=O)$ der beiden Systeme (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x	O-H	H-C
L^2Ni^{IV} -Oxo	S = 0	1.807	2.141	2.008	2.094	2.201	2.029	1.359	1.224
	S = 1	1.789	2.124	2.010	2.102	2.193	2.029	1.413	1.193
	S = 2	1.847	2.142	2.137	2.139	2.267	2.102	1.402	1.224
L^3Ni^{IV} -Oxo	S = 0	1.827	2.097	2.098	2.142	2.104	2.011	1.343	1.233
	S = 1	1.802	2.156	2.089	2.100	2.099	2.005	1.407	1.192
	S = 2	1.878	2.098	2.133	2.167	2.283	2.081	1.425	1.213
$\Delta B(L^xNi^{IV}=O)$	S = 0	-0.020	0.044	-0.090	-0.048	0.097	0.018	0.016	-0.009
	S = 1	-0.013	-0.032	-0.079	0.002	0.094	0.024	0.006	0.001
	S = 2	-0.031	0.044	0.004	-0.028	-0.016	0.021	-0.023	0.011

Tabelle 20: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre des Übergangszustandes der CH-Abstraktion durch die Ni^{IV}-Oxo-Komplexe der Liganden L² und L³ für die Spinzustände S = 0, 1 und 2 (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[e]	Ni	O	H	C	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L ² Ni ^{IV} -Oxo	S = 0	0.170	-0.590	0.226	-0.218	-0.125	0.000	-0.090	-0.009	0.056
	S = 1	0.162	-0.595	0.234	-0.241	-0.109	0.002	-0.103	0.014	0.041
	S = 2	0.332	-0.406	0.252	-0.252	-0.134	-0.139	-0.144	-0.084	-0.036
L ³ Ni ^{IV} -Oxo	S = 0	0.174	-0.544	0.228	-0.160	-0.002	-0.187	-0.092	0.089	-0.013
	S = 1	0.164	-0.542	0.225	-0.198	-0.091	-0.167	-0.016	0.091	-0.004
	S = 2	0.325	-0.375	0.232	-0.168	-0.048	-0.226	-0.128	-0.065	-0.077

Tabelle 21: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre des Übergangszustandes der CH-Abstraktion durch die Ni^{IV}-Oxo-Komplexe der Liganden L² und L³ für die Spinzustände S = 0, 1 und 2 (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

		Ni	O	H	C	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L ² Ni ^{IV} -Oxo	S = 0	0.932	-0.796	0.007	-0.332	0.060	0.010	0.087	0.044	0.056
	S = 1	0.935	0.525	-0.015	0.231	0.087	-0.001	0.079	0.043	0.054
	S = 2	1.677	1.320	0.035	0.329	0.095	0.091	0.083	0.110	0.109
L ³ Ni ^{IV} -Oxo	S = 0	-0.990	0.822	-0.005	0.349	-0.056	-0.056	-0.072	-0.010	-0.048
	S = 1	0.962	0.512	-0.013	0.222	0.080	0.051	0.094	-0.005	0.040
	S = 2	1.668	1.372	0.031	0.320	0.089	0.114	0.085	0.078	0.101

Aus diesem Grund wird trotz der teils signifikanten Unterschiede in den Strukturen der Gasphase und dem Lösungsmittel Acetonitril direkt mit den Ergebnissen letzterer fortgefahren (Tabelle 19). Die Probleme der Gasphasen-Rechnungen gilt es weiter zu untersuchen.

In allen Fällen bewirkt die CH-Abstraktion eine Vergrößerung der mittleren Bindungslängen auf der z-Achse von durchschnittlich 1.896 auf 1.933 Å (L²) bzw. von 1.955 auf 1.999 Å (L³). Dieser Effekt ist auch in der xy-Ebene zu beobachten und auf die Verschiebung von Elektronendichte auf die anti-bindenden $\sigma_{z^2}^*$ - sowie $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -Orbitale vom abstrahierten Wasserstoffatom zurückzuführen. Die Übergangszustände unterscheiden sich in der Länge der bereits ausgebildeten Bindung zwischen der Oxo-Gruppe und dem Wasserstoffatom des Cyclohexans. Die kürzesten Bindungen werden hier im *low spin* Zustand mit 1.359 (L²) bzw. 1.343 Å (L³) erreicht; die Bindungen im quasi entarteten und

leicht stabilisierten *intermediate spin* Zustand sind um 0.054 (L^2) bzw. 0.064 Å (L^3) deutlich länger. Umgekehrt sind die CH-Bindungen im *low spin* Zustand länger und im *intermediate spin* Zustand entsprechend kürzer, was eine weiter fortgeschrittene CH-Abstraktion im *low spin* Zustand darstellt. Die entsprechenden Bindungslängen des *high spin* Zustandes bewegen sich zwischen denen der beiden anderen Spinzustände. In allen weiteren Trends – wie z.B. den längeren Bindungen auf der *z*-Achse und den kürzeren in der *xy*-Ebene von $L^3Ni^{IV}=O$ – sind die Übergangszustände mit ihren $L^xNi^{IV}=O$ Edukten vergleichbar.

Die Ladungs-Separation zwischen dem Ni-Zentralatom und der Oxo-Gruppe (siehe Tabelle 20) ist in den Übergangszuständen der CH-Abstraktion stärker ausgeprägt. In den beiden quasi entarteten Spinzuständen ($S = 0$ und $S = 1$) liegen die Ladungen bei durchschnittlich +0.168 e (Ni) und -0.568 e (O) im *low spin* und bei +0.329 e (Ni) und -0.391 e (O) im *intermediate spin* Zustand. Die stärker negativen Ladungen auf der Oxo-Gruppe spiegeln somit den Ladungstransfer durch die CH-Abstraktion wider. Dieser Ladungstransfer bzw. die Ausbildung der OH-Bindung bewirkt zudem eine Verringerung der negativen Spindichte auf der Oxo-Gruppe; diese wird in den beiden quasi entarteten Spinzuständen auf durchschnittlich 0.8 Elektronenspins (*low spin*) bzw. 0.5 Elektronenspins (*intermediate spin*) reduziert. Auch im *high spin* Zustand erfolgt eine Reduktion um ca. 0.2 Elektronenspins.

Auch im Falle der $L^xNi^{IV}=O$ Verbindungen sind die Übergangszustände der CH-Abstraktion alle gewinkelt,^[16,43] was einen deutlichen Unterschied zu den linearen Übergangszuständen der $L^xFe^{IV}=O$ Systeme darstellt. Die entsprechenden Winkel zwischen dem Cyclohexan-Kohlenstoffatom (C), dem Wasserstoffatom (H) und der Oxo-Gruppe (O), bzw. zwischen C, O und dem Ni-Zentralatom (M) sind sehr gut miteinander vergleichbar. Sie liegen bei CHO 165.6° und COM 135.6° (L^2) bzw. bei 165.9° und 134.3° (L^3) im *low spin*, bei 169.6° und 135.6° (L^2) bzw. bei 166.3° und 135.3° (L^3) im *intermediate spin* sowie bei 169.6° und 130.3° (L^2) bzw. bei 167.8° und 129.0° (L^3) im *high spin* Zustand.

Die Daten zu den $L^xNi^{III}-OH$ Produkten sind ebenfalls in den Abschnitten 7.4.2 und 7.4.3 zu finden.

3.4. EINFLUSS DER EXAKTEN AUSTAUSCHWECHSELWIRKUNG

Analog zu den Untersuchungen in Abschnitt 2.5.1 wurde auch für die $L^xNi^{III}=O$ Systeme die Aussage der DFT bezüglich des elektronischen Grundzustandes überprüft. Zum theoretischen Hintergrund sei an dieser Stelle auf die Abschnitte 1.3.2 und 2.5.1 verwiesen. Mit der angewandten Methodik (Funktional B3LYP^[156,185] und Basissatz def2-TZVP^[169,171] sowie dem PCM^[186-189]-Lösungsmittelkorrektur für MeCN) wird der *high spin* Zustand, $S = 1.5$, als elektronischer Grundzustand bestimmt. Der entsprechende *low spin* Zustand ist um ca. 15 kJ/mol (ΔG) destabilisiert. Dies soll hier qualitativ mit Hilfe von SCF Energien verifiziert werden. Nach den Berechnungen aus Abschnitt 3.2 sind die jeweiligen Spinzustände der beiden isomeren $L^xNi^{III}=O$ Systeme quasi entartet (Unterschiede von lediglich 0.1 kJ/mol).

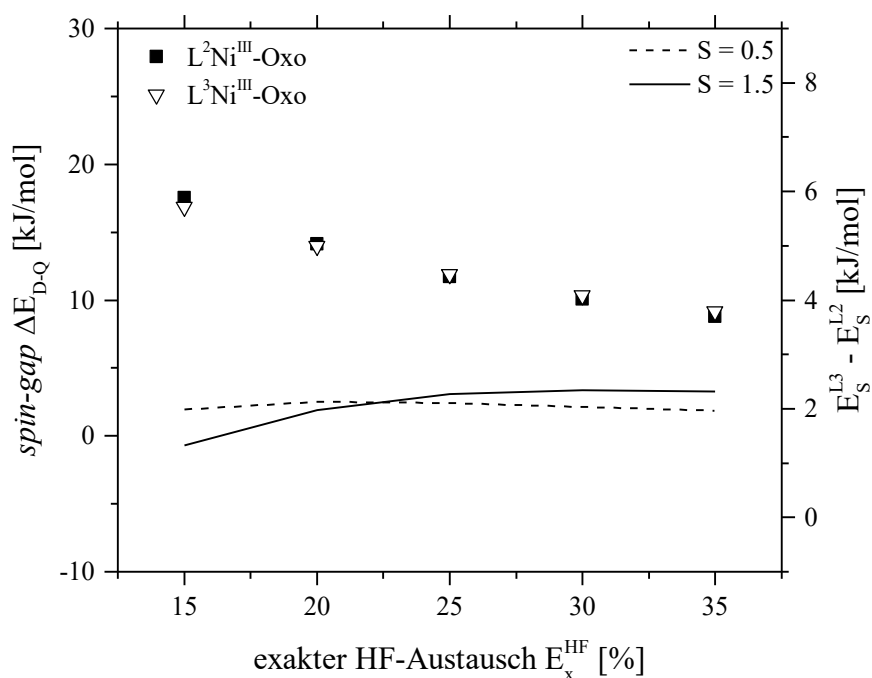


Abbildung 26: Energieunterschied [kJ/mol] ΔE_{D-Q} zwischen dem *low* und dem *high spin* Zustand von $L^2Ni^{III}=O$ (■) und $L^3Ni^{III}=O$ (▽) bei unterschiedlicher Gewichtung von E_x^{HF} und E_x^{LSDA} (Punkte, linke Skala). Energieunterschied zwischen den beiden isomeren $Fe^{IV}=O$ Systemen im gegebenen Spinzustand (Linien, rechte Skala).

Auch hier wird die Gewichtung von E_x^{HF} (nicht-lokaler *Hartree-Fock*-Austausch) gegenüber E_x^{LSDA} (lokaler LSDA Austausch) in 5%-Schritten auf 15, 20, 25, 30 und 35% E_x^{HF} erhöht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 26 zusammengefasst.

Die Änderungen im Energieunterschied (*spin gap*) zwischen den beiden Spinzuständen (■ und ▽) sind für die beiden Systeme L^2 und L^3 vergleichbar und selbst bei einer drastischen Gewichtung^[207] von 35% E_x^{HF} bleibt der *high spin* Zustand als elektronischer Grundzustand bestehen. Die relative energetische Lage der beiden isomeren $L^xNi^{III}=O$ Systeme im gleichen Spinzustand (Liniendiagramme in Abbildung 26) wird ebenfalls kaum beeinflusst; die Differenzen liegen hier bei unter 1.0 kJ/mol. Folglich bleibt das Bild, das über die DFT-Studie im Lösungsmittel Acetonitril gezeichnet wird auch bei signifikanten Änderungen des Funktionals bestehen und die $L^xNi^{III}=O$ Systeme der beiden isomeren Liganden können im jeweiligen Spinzustand als energetisch entartet betrachtet werden. Es ist für die Ni^{II} -Komplexe von L^2 und L^3 kein Reaktivitätsunterschied (über $Ni^{III}=O$) aufgrund von unterschiedlich stark stabilisierten Spinzuständen zu erwarten – im Gegensatz zu den entsprechenden Fe^{IV} -Verbindungen aus Kapitel 2.

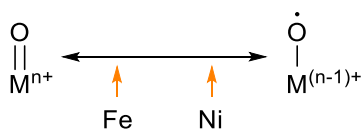
3.5. FAZIT

Die DFT-Studien zu den $L^xNi^{III}=O$ sowie den $L^xNi^{IV}=O$ Systemen der Liganden L^2 und L^3 konnten eine Vorhersage zu den relativen Reaktivitäten dieser Verbindungen bezüglich der CH-Abstraktion von Cyclohexan treffen. So ist für die $L^xNi^{III}=O$ Systeme kein Reaktivitätsunterschied aufgrund unterschiedlich großer Reaktionsbarrieren oder Differenzen in der Triebkraft (*driving force*) dieses Reaktionsschritts zu erwarten. Die durch die DFT-Studie beschriebene, identische Triebkraft korreliert mit den gemessenen und sehr ähnlichen $Ni^{II/III}$ -Redox-Potentialen der L^xNi^{II} -Komplexe aus Abschnitt 4.2.6. Die CH-Abstraktion sollte des Weiteren vollständig über eine *high spin* Konfiguration ($S = 1.5$) verlaufen, da alle entsprechenden *low spin* Systeme um mindestens 5 kJ/mol destabilisiert sind. Im Falle der $L^xNi^{IV}=O$ Verbindungen unterscheidet sich das Reaktionsprofil lediglich in der Triebkraft (um 7 kJ/mol höher bei $L^2Ni^{IV}=O$). Die quasi entarteten *low* bzw. *intermediate spin* Zustände sprechen zudem für eine *two state reactivity* (TSR)^[30,31], wie sie auch schon für die $L^xFe^{IV}=O$ Systeme beschrieben wird. Auch wenn die für die $L^xNi^{IV}=O$ Verbindungen gefundenen Reaktionsbarrieren um ca. 15 kJ/mol niedriger als die der $L^xNi^{III}=O$ Systeme sind und somit eine höhere Reaktivität über $Ni^{IV}=O$ Systeme zu erwarten ist, bleibt offen, ob die $Ni^{IV}=O$ Bispidin-Komplexe im Experiment stabilisiert werden können. Die bereits sehr stark positiven $L^xNi^{III/II}$ -Redox-Potentiale der Liganden L^2 bzw. L^3 (+1.410 V bzw. +1.428 V vs. Fc / Fc^+ , SWV) lassen sehr instabile L^xNi^{IV} -Verbindungen erwarten. Im Gegensatz zu den $Fe^{IV}=O$ Spezies verlaufen die CH-Abstraktionen der $L^xNi^{III}=O$ und der $L^xNi^{IV}=O$ Systeme über gewinkelte Übergangszustände.

Die Mulliken-Spindichten beschreiben die $L^xNi^{III}=O$ bzw. $L^xNi^{IV}=O$ Verbindungen als in der mesomeren Grenzform vorliegende $L^xNi^{II}-O\cdot$ bzw. $L^xNi^{III}-O\cdot$ Radikalspezies. Die Spinpolarisation ist im Falle der $L^xNi=O$ Verbindungen stärker ausgeprägt als bei den $L^xFe^{IV}=O$ Komplexen aus Kapitel 2. In Tabelle 22 sind die durchschnittlichen Mulliken-Spindichten auf dem Metallion und der Oxo-Gruppe in den $L^xM=O$ Komplexen zusammengefasst. Es wird deutlich, dass die Spindichte auf der Oxo-Gruppe von $L^xFe^{IV}=O$ (0.84) über $L^xNi^{IV}=O$ (0.93) zu $L^xNi^{III}=O$ (1.10 Elektronenspins) zunimmt. Während die Fe^{IV} -Verbindungen noch als $L^xFe^{IV}=O$ Spezies beschrieben werden können, gilt für die L^xNi^{III} - bzw. L^xNi^{IV} -Verbindungen die mesomere Grenzform einer $Ni-O\cdot$ Spezies (siehe Grafik in Tabelle 22). Die DFT-Studie bestätigt hiermit das Konzept der *oxo wall*, nach dem

Metall-Oxo-Spezies später Übergangsmetalle (rechts der Triade Fe-Ru-Os) nur in Form stabilisierter Oxy-Radikale möglich sind.^[202-204]

Tabelle 22: Schematische Darstellung der mesomeren Grenzformen einer $M=O^{n+}$ bzw. $M-O^{(n-1)+}$ Spezies inkl. des in der DFT-Studie erkennbaren Trends bezüglich $M = Fe, Ni$ (linke Seite). Durchschnittliche Mulliken-Spindichten auf den beiden Atomen der Oxo-Gruppe im jeweiligen $L^xM=O$ Komplex der beiden Liganden L^2 und L^3 (Tabelle, rechte Seite).



Komplex	M = Fe / Ni	O
$L^xFe^{IV}=O$	1.24	0.84
$L^xNi^{IV}=O$	0.78	0.93
$L^xNi^{III}=O$	1.62	1.10

Analog der Studie in Abschnitt 2.5.1 wurde für die $L^xNi^{III}=O$ Systeme die Abhängigkeit der Methode (B3LYP) von unterschiedlich starken Gewichtungen an exaktem *Hartree-Fock*-Austausch untersucht. Die Ergebnisse sprechen für eine konsistente Beschreibung der einzelnen Spinzustände durch die DFT. Allerdings gilt auch hier und insbesondere für die $L^xNi^{IV}=O$ Systeme (drei energetisch nahe beieinanderliegende Spinzustände), dass die Ergebnisse mit Hilfe von Methoden, die die Elektronenkonfigurationen auch unter Berücksichtigung angeregter Zustände beschreiben, verifiziert werden sollten. Dies kann z.B. durch CASSCF^[218]- (*complete active space SCF*) oder MRCI- (*multi reference configuration interaction*) Methoden bewerkstelligt werden.

4. CH-AKTIVIERUNG DURCH BISPIDIN-NICKEL(II)-KOMPLEXE: EXPERIMENTELLE ARBEITEN

4.1. EINLEITUNG UND MOTIVATION

In den letzten Jahren sind Ni^{II}-Komplexe, die nach der Umsetzung mit einem geeigneten Oxidationsmittel zu einer aktiven Ni-Oxo Spezies verschiedenste Oxidationsreaktionen katalysieren, verstärkt in den Fokus der Forschung gerückt.^[58-71,73-83] Die mit den Bispidinen^[113,115] in der Art der Donor-Funktionen^[64,81,83] und der Koordinationsgeometrie vergleichbaren^[64], literaturbekannten Systeme (siehe dazu auch Abschnitt 1.1 und 1.2) geben Grund zur Annahme, dass Ni-Bispidin-Komplexe ebenso in der Lage sind, als aktivierte Ni-Oxo Spezies Wasserstoffatom-Abstraktionen oder Sauerstoffatom-Transfers zu vollziehen bzw. zu katalysieren. Aufbauend auf der Erfahrung der Arbeitsgruppe Comba mit der Untersuchung entsprechender Fe^{II}-Komplexe sollte mit dieser Arbeit der Grundstein für die Behandlung der Ni^{II}-Systeme gelegt werden. Dazu sollte parallel zu der DFT-Studie in Kapitel 3 untersucht werden, inwiefern die Ni^{II}-Komplexe der Bispidin-Liganden L¹, L² und L³ (siehe Ligandenverzeichnis, bzw. Abbildung 27) nach deren Aktivierung in der Lage sind, Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan, Adamantan und 9,10-Dihydroanthracen) zu oxidieren.

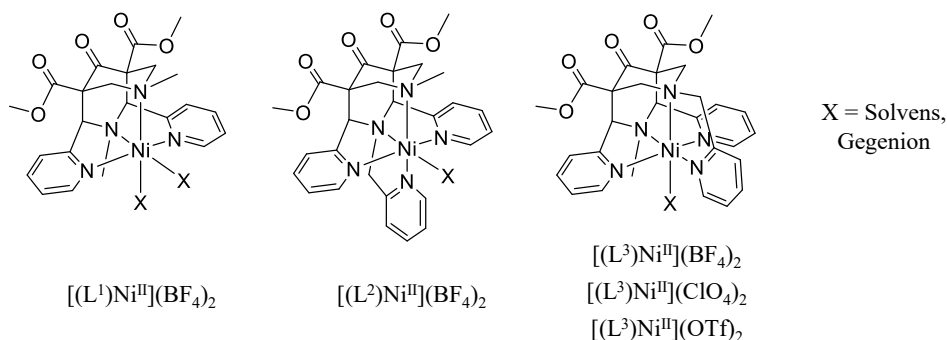


Abbildung 27: Koordinationsgeometrie der in diesem Kapitel diskutierten Ni^{II}-Komplexe der Liganden L¹, L² und L³.

Dabei kommen wieder die zu isomeren Komplexen führenden Liganden L^2 und L^3 als auch Ligand L^1 als ein tetradentater Bispidin-Vertreter zum Einsatz. Neben der Untersuchung zur katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen wird sowohl die Synthese (Abschnitt 4.2) als auch eine Charakterisierung mittels UV-Vis-NIR-Spektroskopie und elektrochemischer Methoden (Abschnitt 4.2.6) vorgestellt. Am Beispiel des Komplexes $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ wird außerdem eine spektroelektrochemische Untersuchung des $Ni^{II/III}$ -Redox-Übergangs beschrieben (Abschnitt 4.3).

4.2. SYNTHESE DER BISPIDIN-NICKEL(II)-KOMPLEXE

In diesem Abschnitt wird die Synthese der verwendeten Ni^{II}-Bispidin-Komplexe behandelt, die alle in einem Reaktionsschritt aus den entsprechenden Liganden L¹⁻³ und dem Ni^{II}-Salz des gewünschten Komplex-Gegenions hergestellt werden können. Des Weiteren erfolgt bei den Komplexen der Liganden L² und L³ die Komplexbildung bei Raumtemperatur, während die Reaktion mit dem tetradentaten Liganden L¹ unter Rückfluss durchgeführt werden muss, um eine vollständige Komplexbildung zu erreichen. Die Synthesen der einzelnen Komplexe sowie die gängige Charakterisierung mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie sind für jeden Komplex getrennt beschrieben, während die weitere Untersuchung mit UV-Vis-NIR Spektroskopie sowie der Elektrochemie aller Komplexe in Abschnitt 4.2.6 zusammengefasst ist.

4.2.1. [(L¹)Ni^{II}](BF₄)₂

Zur Synthese von [(L¹)Ni^{II}](BF₄)₂ wurden äquimolare Mengen des Liganden L¹ und des Salzes Ni^{II}-tetrafluoroborat gemischt und unter Rückfluss in Methanol erhitzt, um eine vollständige Komplexbildung zu erreichen, die an einem langsamen Farbumschlag der grünen Metallsalz-Lösung zu einer blauen Komplex-Lösung zu erkennen ist. Um eine möglichst vollständige Kristallisation des Komplexes zu erreichen, wurde die Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeeengt, allerdings konnte unter diesen Bedingungen keine Kristallisation oder Fällung beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt und ein Kristallisationsansatz mit dem erhaltenen, blauen Feststoff in Methanol angesetzt. Auch hier konnte keine Kristallisation, sondern lediglich die Fällung eines blauen Pulvers erreicht werden. Eine Untersuchung des getrockneten Produkts mittels Elementaranalyse bzw. Massenspektrometrie konnte die Bildung von [(L¹)Ni^{II}(MeOH)(H₂O)₂](BF₄)₂ bestätigen. Die Elementaranalyse entsprach dem gewünschten Komplex mit einem koordinierten Methanol- und zwei Wassermolekülen (Die Synthesen wurden mit nicht absolutiertem und daher wasserhaltigem Methanol durchgeführt). Da es sich bei L¹ um einen tetradentaten Liganden handelt, bleiben nach der Koordination an das Nickel(II)-Ion noch zwei freie Koordinationsstellen unbesetzt, die durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden können. Außerdem kommt es typischerweise^[47,55,220] zu einem nukleophilen Angriff – durch i.d.R. ein Wassermolekül –

auf die Keto-Brücke (C⁹, siehe Abbildung 4 in Abschnitt 1.2) im Bispidin-Rückgrat, wodurch eine Hydrat-Spezies gebildet wird. Bei den zusätzlichen Lösungsmittelmolekülen handelt es sich daher nicht um Rückstände in einem nicht vollständig getrockneten Feststoff, sondern um koordinierte bzw. gebundene Moleküle. Die Massenspektrometrie (HR-ESI+) bestätigte die Bildung einer [(L¹)Ni^{II}(MeO⁻)]⁺-Spezies.

4.2.2. [(L²)Ni^{II}](BF₄)₂

Bei der Synthese von [(L²)Ni^{II}](BF₄)₂ erfolgte die Komplexierung bei Raumtemperatur, indem äquimolare Mengen des Liganden L² und des Ni^{II}-tetrafluoroborat-Salzes in Methanol gemischt wurden (Farbumschlag der Lösung von grünlich zu violett). Auch hier konnte jedoch nach Einengen der Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens keine Kristallisation beobachtet werden, weshalb das Lösungsmittel komplett entfernt und ein Kristallisationsansatz in Methanol angesetzt wurde. Wie schon beim Komplex des Liganden L¹ wurde hier lediglich die Fällung eines violetten Pulvers erreicht werden. Nach Trocknung dieses Pulvers konnte die Bildung des gewünschten Komplexes nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse beschreibt das Pulver als [(L²)Ni^{II}(MeOH)(H₂O)₂](BF₄)₂. Vermutlich kommt es bei der Synthese dieses Komplexes zu einer Koordination des Methanol-Moleküls an die eine, freie Koordinationsstelle am Nickel (L² ist ein pentadentater Ligand) und analog zu [(L¹)Ni^{II}](BF₄)₂ zur Bildung eines Hydrats durch den nukleophilen Angriff eines Wassermoleküls an die Keto-Brücke im Bispidin-Rückgrat. Das zweite Wassermolekül könnte hier dann ebenfalls per Wasserstoffbrückenbindung an eine der beiden Alkohol-Funktionen des Hydrats gebunden sein, wie es bereits für andere Bispidin-Komplexe gefunden wurde.^[47,55,220] Die Massenspektrometrie (HR-ESI+) bestätigt die Bildung des gewünschten Komplexes mit der Spezies [(L²)Ni^{II}(MeOH)(MeO)]⁺ als intensivstem Signal.

4.2.3. [(L³)Ni^{II}](BF₄)₂

Zur Synthese des Tetrafluoroborat-Komplexes [(L³)Ni^{II}](BF₄)₂ wurden äquimolare Mengen des Liganden L³ und des Ni^{II}-tetrafluoroborat-Salzes bei Raumtemperatur in Methanol gemischt (Farbumschlag der Lösung von grün zu violett). Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens konnte eine Kristallisation violetter Kristalle mittels Etherdiffusion beobachtet werden. Die Kristalle wurden abfiltriert und

getrocknet. Die Bildung des gewünschten Komplexes wurde durch die Elementaranalyse mit einer Zusammensetzung von $[(L^3)Ni^{II}(H_2O)_3](BF_4)_2$ bestätigt werden. Als Erklärung für die Co-Kristallisation dreier Wassermoleküle kann einerseits die Beschreibung in Abschnitt 4.2.2 oder das Vorhandensein eines Wassermoleküls in der Elementarzelle des Kristalls herangezogen werden. Im letzteren Fall binden die beiden verbleibenden Wassermoleküle sowohl an die freie Koordinationsstelle am Ni^{II} -Zentralatom (L^3 ist ebenfalls ein pentadentater Ligand) als auch an die Keto-Brücke des Bispidin-Rückgrats in Form eines Diols. Die Bildung des Komplexes wurde auch durch die Massenspektrometrie bestätigt; hier wird eine $[(L^3)Ni^{II}(H_2O)F]^+$ Spezies als intensivstes Signal erhalten. Das freie Fluorid-Ion hat seinen Ursprung im Zerfall des Tetrafluoroborat-Gegenions unter den Bedingungen der Massenspektrometrie (HR-ESI+).

4.2.4. $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$

Der Perchlorat-Komplex von L^3 , $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$, wurde durch Umsetzung von äquimolaren Mengen des Liganden L^3 und dem Ni^{II} -perchlorat-Salz in Methanol bei Raumtemperatur erhalten (Farbumschlag von grün zu violett). Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens konnte die Kristallisation des gewünschten Komplexes mittels Etherdiffusion erreicht werden. Die violetten Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet. Die Zusammensetzung des Feststoffs ist durch die Elementaranalyse als $[(L^3)Ni^{II}(MeOH)(H_2O)](ClO_4)_2$ bestimmt worden. Die Lösungsmittelmoleküle binden dabei an die freie Koordinationsstelle am Ni^{II} -Zentralatom sowie an C^9 (Keto-Brücke im Liganden-Rückgrat). In der Massenspektrometrie (HR-ESI+) wurde der Komplex als $[L^3Ni^{II}(MeOH)(ClO_4)]^+$ Spezies (intensivstes Signal) nachgewiesen.

4.2.5. $[(L^3)Ni^{II}](OTf)_2$

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Ni^{II} -triflat-Salzes in Methanol, wurde der Triflat-Komplex $[(L^3)Ni^{II}](OTf)_2$ in Nitromethan hergestellt. Dazu wurden äquimolare Mengen des Liganden L^3 und des Ni^{II} -triflats bei Raumtemperatur gerührt. Auch in Nitromethan löste sich das Metallsalz nicht vollständig, weshalb zu Beginn der Komplexbildung eine Suspension vorlag. Das Salz löste sich allerdings im Verlauf der Reaktion auf, während die Farbe der Lösung von türkis ($Ni^{II}(OTf)_2$ in Nitromethan) zu

violett umschlug. Sowohl nach dem Einengen der Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens als auch nach dem Versuch eines Kristallisationsansatzes mit Nitromethan konnte keine Bildung eines Feststoffes beobachtet werden. Daher wurde das Lösungsmittel komplett entfernt und aus dem Lösungsmittelgemisch Dichlormethan / Cyclohexan (3:1) kristallisiert. Der gewünschte Komplex konnte so in Form von intensiv violetten Kristallen erhalten werden. Der Komplex wurde durch die Elementaranalyse als $[(L^3)Ni^{II}(MeOH)(H_2O)_2](OTf)_2$ Spezies bestätigt. Zur Erklärung der co-kristallisierten Lösungsmittelmoleküle siehe Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3. In der Massenspektrometrie (HR-ESI+) wurde der gewünschte Komplex als $[(L^3)Ni^{II}(H_2O)(OTf)]^+$ Spezies (intensivstes Signal) nachgewiesen.

4.2.6. CHARAKTERISIERUNG DER BISPIDIN-NICKEL(II)-KOMPLEXE

UV-Vis-NIR-Spektroskopie

In diesem Abschnitt erfolgt die detaillierte Interpretation des UV-Vis-NIR-Spektrums von Komplex $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$, stellvertretend für die Spektren aller hier behandelten Ni^{II} -Bispidin-Komplexe. Im Anschluss erfolgt ein Vergleich mit den übrigen Ni^{II} -Komplexen. Das in Acetonitril gemessene Spektrum von $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ ist in Abbildung 28 dargestellt. Es sind zwei breite Banden bei 18903 und 12077 cm^{-1} zu sehen, die den beiden Spin-erlaubten dd -Übergängen des 3F -Grundterms $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ (12077 cm^{-1}) und $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ (18903 cm^{-1}) zuzuordnen sind. Ein Übergang $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$ des 3P -Terms, der bei ca. 31250 cm^{-1} erfolgen sollte, wird durch intensive *charge-transfer* Banden ab 27000 cm^{-1} überlagert und ist somit nicht sichtbar. Der Komplex $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ weist jedoch keine O_h - sondern eine pseudo- D_{4h} -Symmetrie auf, wodurch die die 3T -Terme in B_{2g} , E_g , A_{2g} und E_g -Terme aufgespalten werden. Daher wird die Anzahl der erwarteten Banden im sichtbaren Wellenlängenbereich mindestens verdoppelt, was die gut erkennbaren Schultern bei 17064 und 10559 cm^{-1} erklärt.^[72] Die Schulter bei 12610 cm^{-1} ist nach dieser Interpretation dem spin-verbotenen Übergang $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$ zuzuordnen.

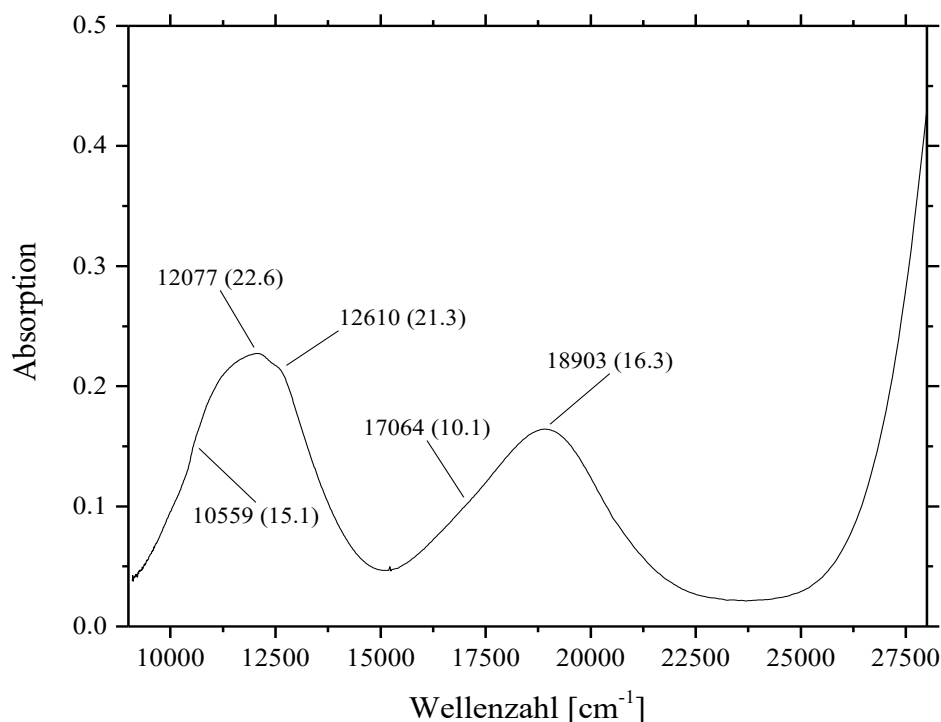


Abbildung 28: UV-Vis-NIR-Spektrum von 10 mM $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ in trockenem MeCN bei 25 °C. Molare Extinktionskoeffizienten in Klammern [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$].

Die molaren Extinktionskoeffizienten liegen mit 10.1 bis 22.6 l·mol⁻¹·cm⁻¹ im Bereich der spin-erlaubten (aber nach der *Laporte*-Regel verbotenen) *dd*-Übergänge. Vergleichbare Resultate sind in der Literatur zu finden.^[72] Die vorhandene *pseudo*-D_{4h}-Symmetrie spricht folglich für einen verzerrt oktaedrischen Komplex.

In Abbildung 29 sind die UV-Vis-NIR-Spektren aller fünf Ni^{II}-Bispidin-Komplexe zusammengefasst. Die mittels einer Gaußkurven-Analyse (siehe Abbildung 38 in Abschnitt 7.2) bestimmten Banden und die Zuordnung zum entsprechenden Übergang unter der Annahme von *pseudo*-D_{4h}-Symmetrie sind in siehe Tabelle 23 gegeben.

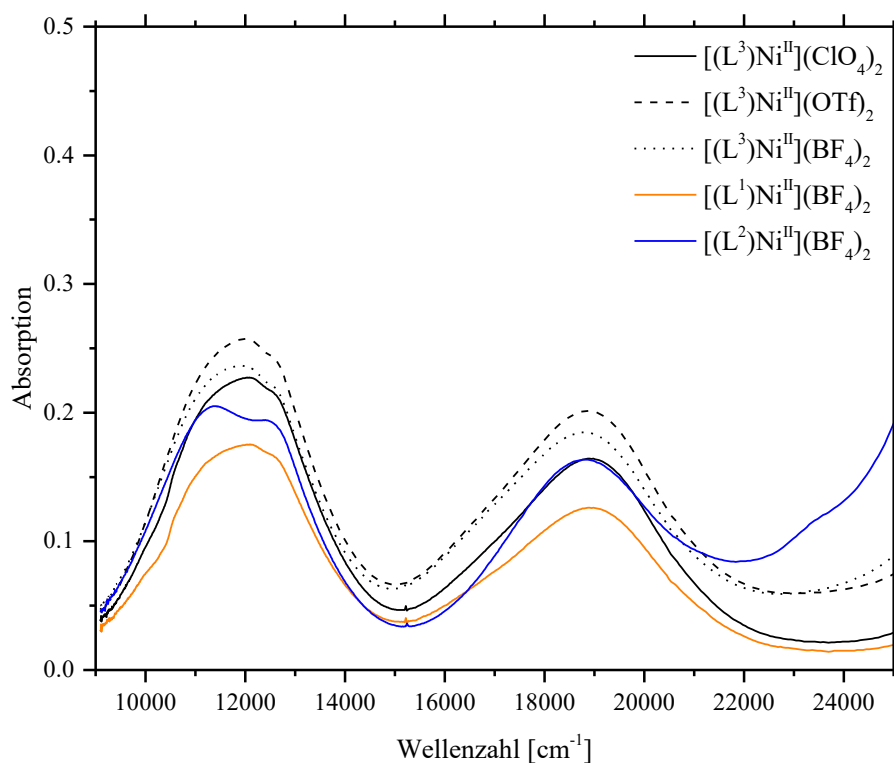


Abbildung 29: UV-Vis-NIR-Spektren von [(L³)Ni^{II}](ClO₄)₂ (schwarze Linie), [(L³)Ni^{II}](OTf)₂ (schwarze Striche), [(L³)Ni^{II}](BF₄)₂ (schwarze Punkte), [(L¹)Ni^{II}](BF₄)₂ (orange Linie), [(L²)Ni^{II}](BF₄)₂ (blaue Linie). 10 mM Komplex gemessen in trockenem MeCN bei 25 °C.

Die für den Komplex [(L³)Ni^{II}](ClO₄)₂ diskutierte Zuordnung der Übergänge kann analog auf die anderen vier Bispidin-Komplexe angewandt werden. Es liegt also in allen Fällen eine *pseudo*-D_{4h}-Symmetrie und somit die Struktur eines verzerrten Oktaeders vor. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind über alle Komplexe hinweg vergleichbar (siehe Abbildung 29). Die Unterschiede in den L³Ni^{II}-Komplexen verschiedener Gegenionen

könnten auf die Koordination des Anions (OTf^- und ClO_4^-) bzw. des Lösungsmittels Acetonitril (im Falle des sehr schwach koordinierenden Anions BF_4^-) zurückgeführt werden.

Tabelle 23: Ni^{II} -Komplexe und die Übergänge nach pseudo- D_{4h} -Symmetrie im entsprechenden UV-Vis-NIR-Spektrum. Alle Daten beziehen sich auf Messungen bei 25 °C in trockenem MeCN (Angaben in cm^{-1}).

Komplex	${}^3T_{2g}$	1E_g	${}^3T_{1g}$
$[(L^1)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$	11876	12786	12626
$[(L^2)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$	11102	12758	12547
$[(L^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$	10713	12198	12612
$[(L^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$	11128	12641	12610
$[(L^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{OTf})_2$	10776	12235	12594

Im Gegensatz zu allen anderen Komplexen konnte im Falle von $[(L^2)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$ das Spektrum mit nur drei Gaußkurven gefittet werden (siehe Abbildung 38 in Abschnitt 7.2). Des Weiteren ist davon auszugehen, dass sich die unterschiedliche Ausrichtung der z -Achse in den beiden isomeren Systemen $[(L^2)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$ und $[(L^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$ in der Gestalt der UV-Vis-NIR Spektren niederschlägt, wie es in den leicht verschobenen Absorptionsmaxima zu erkennen ist (die z -Achse ist jeweils durch das Ni-Zentralatom und das Lösungsmittelmolekül, das an die freie Koordinationssphäre bindet, definiert).

Elektrochemie

Um eine Aussage über die Zugänglichkeit einer Ni^{III}-Spezies der Bispidin-Komplexe der Liganden L¹, L² und L³ zu ermöglichen, wurden die entsprechenden Ni^{II}-Verbindungen elektrochemisch untersucht. Dabei wurden die Methoden der Cyclovoltammetrie, der *square wave voltammetry* (SWV)^[221-223] und der *differential pulse voltammetry* (DPV)^[221] angewandt. Der Fokus in diesem Abschnitt liegt folglich auf der Diskussion der Ni^{III/II}-Potentiale der Bispidin-Komplexe; allerdings werden auch die entsprechenden Ni^{II/I}-Potentiale behandelt, da in dem von Itoh *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus^[81] der Oxidation von Kohlenwasserstoffen (siehe auch Abschnitt 1.1) auch Ni^I-Spezies beinhaltet sind. Auf die graphische Darstellung der erhaltenen Messdaten wird an dieser Stelle verzichtet; entsprechende Diagramme sind in Abschnitt 7.1 zu finden. Die Zuordnung der Ni^{III/II} bzw. der Ni^{II/I}-Redox-Potentiale ist im Fall der drei Ni^{II}-Komplexe von Ligand L³ eindeutig durchzuführen (siehe Abbildungen 36 und 37, die Ni^{III/II}-Werte sind in Tabelle 24, entsprechende Ni^{II/I}-Potentiale in Tabelle 25 zusammengefasst; alle Potentiale werden gegen die Referenz Fc / Fc⁺ angegeben).

Tabelle 24: Ni^{III/II}-Redox-Potentiale vs. Fc / Fc⁺ [V]. GC-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode in trockenem MeCN und 0.1 M TBAHP-Elektrolyt bei 25 °C.

Verbindung	CV [V] $E_{1/2}$	SWV [V]	DPV [V]
[(L ¹)Ni ^{II}](BF ₄) ₂	-	+1.476 / +1.276 / +1.112	+1.536 / +1.304 / +1.096
[(L ²)Ni ^{II}](BF ₄) ₂	+1.366	+1.412 / +1.072	+1.392 / +1.060
[(L ³)Ni ^{II}](BF ₄) ₂	+1.410	+1.428	+1.420
[(L ³)Ni ^{II}](ClO ₄) ₂	+1.306	+1.312	+1.308
[(L ³)Ni ^{II}](OTf) ₂	+1.327	+1.312	+1.308

Beim Vergleich der SWV- bzw. DPV-Werte der drei L³-Systeme fällt auf, dass der Tetrafluoroborat-Komplex ein um ca. 0.1 V positiveres Ni^{III/II}- und mit ca. 0.02 V ein annähernd identisches Ni^{II/I}-Potential aufweist. Dies ist auf die Koordinationsfähigkeit des Komplex-Anions zurückzuführen, da die Perchlorat- und Triflat-Anionen voraussichtlich an das Ni-Zentralatom koordinieren, wohingegen diese Koordinationsstelle im Tetrafluoroborat-Komplex (schwach koordinierendes Anion) durch ein Lösungsmittelmolekül wie Acetonitril besetzt ist. Die Bindung dieser negativ geladenen

Anionen in $[(L^3)Ni^{II}](OTf)_2$ und $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ bewirkt eine Stabilisierung der Ni^{III} - bzw. eine Destabilisierung der Ni^I -Spezies durch den negativen Ladungstransfer auf das Ni-Atom.

Tabelle 25: $Ni^{II/I}$ -Redox-Potentiale vs. Fc / Fc^+ [V]. GC-Arbeits- und Pt-Gegenelektrode in trockenem MeCN und 0.1 M TBAHP Elektrolyt bei 25 °C.

Verbindung	CV [V] $E_{1/2}$	SWV [V]	DPV [V]
$[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$	-	-1.384 / -1.716	-1.404 / -1.716
$[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$	- / -1.841	-1.424 / -1.852	-1.432 / -1.856
$[(L^3)Ni^{II}](BF_4)_2$	-1.757	-1.776	-1.772
$[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$	-1.697	-1.712	-1.700
$[(L^3)Ni^{II}](OTf)_2$	-1.772	-1.752	-1.756

Die Zuordnung der $Ni^{II/III}$ - bzw. $Ni^{II/I}$ -Potentiale von $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ und $[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$ ist nicht ohne weiteres möglich, da in den verschiedenen Messungen Signale zu beobachten sind (siehe Abbildung 35 in Abschnitt 7.1). Vermutlich handelt es sich dabei mit Bezug auf die Diskussion der L^3 -Systeme nicht um ein Gemisch von Komplexen mit koordinierendem bzw. nicht-koordinierendem Komplex-Anion, da die Messungen der L^3 -Komplexe bei allen drei verschiedenen Anionen lediglich einen $Ni^{II/III}$ - bzw. $Ni^{II/I}$ -Redox-Vorgang zeigen. Es ist vielmehr davon auszugehen, dass es sich dabei um durch Lösungsmittelmoleküle verschieden stabilisierte Ni-Spezies sowie um einen Ligandenaustausch bei verschiedenen Oxidationsstufen handelt. Dies sollte mittels spektroelektrochemischer Messungen überprüft werden. Die Elektrochemie-Messungen wurden zwar in trockenem Acetonitril durchgeführt, dennoch ist die Anwesenheit von Wassermolekülen nicht auszuschließen, da sämtliche hier behandelten Komplexe in der Synthese nicht wasserfrei erhalten wurden. So könnten z.B. die beiden Redox-Vorgänge schwacher Intensität von $[(L^2)Ni^{II}(MeOH)(H_2O)_2](BF_4)_2$ bei +1.072 bzw. -1.424 V (SWV) einer $[L^2Ni^{II/III}(H_2O)](BF_4)_2$ -Spezies zugeschrieben werden, die sich durch Spuren von Wasser bildet. Das deutlich intensivere Signal bei +1.412 bzw. -1.852 V (SWV) entspricht nach dieser Argumentation dann dem gewünschten $[L^2Ni^{II/III}(MeCN)](BF_4)_2$ -Komplex. Das Redox-Potential letzterer Spezies ist dabei entscheidend, da die Messbedingungen ähnlich derer der Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen in Abschnitt 4.4 sind. Damit sind die Redox-Vorgänge bei +1.412 bzw. -1.852 V (SWV) der Acetonitril-Spezies $[L^2Ni^{II/III}(MeCN)](BF_4)_2$ ähnlich der entsprechenden Werte von $[(L^3)Ni^{II}](BF_4)_2$ mit +1.428 bzw. -1.776 V (SWV). Des Weiteren

weisen die in der DFT-Studie aus Kapitel 3 (siehe Abbildung 20) beschriebenen $L^xNi^{III}=O$ Verbindungen der Liganden L^2 und L^3 eine nahezu identische Triebkraft in der CH-Abstraktion von Cyclohexan und der Bildung einer $L^xNi^{II}-OH$ Spezies auf, was vergleichbare $Ni^{II/III}$ -Redox-Potentiale der L^xNi^{II} -Komplexe erwarten lässt. Die Interpretation der Potentiale des Systems $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ ist ungleich komplexer, da es sich bei L^1 um einen tetradentaten Liganden handelt, wodurch an dem potentiell sechsfach koordinierten Ni-Atom also zwei Koordinationsstellen unterschiedlich durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden können. Die Ligandensphäre von $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ unterscheidet sich durch das Fehlen eines Pyridin-Donors gegenüber den pentadentaten Systemen deutlich. Wird dennoch davon ausgegangen, dass das jeweils intensivste Signal in den DPV- bzw. SWV-Messungen der Spezies $[L^1Ni^{II/III}(MeCN)_2](BF_4)_2$ zuzuordnen ist, erfolgt die entsprechende Oxidation zu einer Ni^{III} -Verbindung bei +1.476 V bzw. die Reduktion zum Ni^{II} -Komplex bei -1.716 V (SWV). Die übrigen Redox-Vorgänge bei +1.276 V bzw. +1.112 V und -1.384 V (bzw. ca. -1.2 V, sehr schwaches Signal) könnten in diesem Sinne den Spezies $[L^1Ni^{II/III}(MeCN)(H_2O)](BF_4)_2$ bzw. $[L^1Ni^{II/III}(H_2O)_2](BF_4)_2$ zugeordnet werden. Hier gilt analog zu $[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$, dass die Oxidations-Versuche aus Abschnitt 4.4 unter Bedingungen durchgeführt wurden, die das Vorliegen einer $[L^1Ni^{II}(MeCN)_2](BF_4)_2$ -Spezies erwarten lassen. Für die Verifizierung der $Ni^{II/III}$ - und $Ni^{III/IV}$ -Potentiale der Systeme von L^1 und L^2 sind allerdings weitere Untersuchungen nötig. Die so bestimmten Redox-Potentiale der fünf Komplexe sind zur besseren Übersicht nochmals in Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Bestimmte Redox-Potentiale der fünf Ni^{II} -Bispidin-Komplexe der Liganden L^1 , L^2 und L^3 in trockenem MeCN. Die Werte wurden mit der SWV-Methode bestimmt und sind gegen die Referenz Fc / Fc^+ angegeben (25 °C, [V]).

	$[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$	$[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$	$[(L^3)Ni^{II}](BF_4)_2$	$[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$	$[(L^3)Ni^{II}](OTf)_2$
$Ni^{II/III}$	+1.476	+1.412	+1.428	+1.312	+1.312
$Ni^{III/II}$	-1.716	-1.852	-1.776	-1.712	-1.752

Die erhaltenen $Ni^{II/III}$ -Redox-Potentiale sind vergleichbar mit den Systemen, die von Palaniandavar *et al.* untersucht wurden^[64] – die dort verwendeten Ni^{II} -Komplexe zeigen alle sehr ähnliche Redox-Potentiale von durchschnittlich 1.435 V (vs. Fc / Fc^+ , Umrechnungswert von -0.133 V^[224] in Bezug auf die in der Literatur verwendeten 0.001 M $Ag / AgNO_3$ Referenz-Elektrode). Die $Ni^{III/IV}$ -Potentiale der Bispidin-Komplexe, die für den

Vergleich der Reaktivität von $L^xNi^{IV}=O$ Spezies in Kapitel 3 entscheidend sind, konnten mit den hier verwendeten Methoden nicht bestimmt werden. Die $Ni^{II/III}$ -Potentiale liegen bereits an der Grenze des Lösungsmittelfensters des Elektrolyts (trockenes MeCN mit 0.1 M TBAHP). Es ist zudem davon auszugehen, dass die entsprechenden $Ni^{III/IV}$ -Potentiale nochmals deutlich über den $Ni^{II/III}$ -Potentialen liegen, was die Bildung einer Ni^{IV} -Bispidin-Spezies unwahrscheinlich erscheinen lässt. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die katalytische Oxidation von Kohlenwasserstoffen über L^xNi^{III} -Komplexe verläuft.

4.3. GENERIERUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON BISPIDIN-NICKEL(III)-KOMPLEXEN

Im Rahmen dieser Arbeit ist es nicht gelungen, eine auf chemischem Weg erhaltene Ni^{III} -Bispidin-Spezies zu charakterisieren. Alle Versuche, einen Ni^{II} -Komplex mit den Oxidationsmitteln *m*CPBA, Wasserstoffperoxid, *tert*-Butylhydroperoxid oder Iodosobenzol in eine Ni^{III} - bzw. $\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ Spezies zu überführen, waren nicht erfolgreich. Die Untersuchung der entsprechenden Reaktionsgemische mittels ESR- oder UV-Vis-NIR-Spektroskopie lieferten keinen Hinweis auf das Vorhandensein einer solchen Verbindung. Um dennoch eine Charakterisierung einer Ni^{III} -Bispidin-Spezies vornehmen zu können, wurde die im Folgenden vorgestellte spektroelektrochemische Untersuchung eines Ni^{II} -Bispidin-Komplexes durchgeführt.

4.3.1. SPEKTROELEKTROCHEMIE EINES BISPIDIN-NICKEL(II)-KOMPLEXES

Um die direkte, elektrochemische Umsetzung der Ni^{II} -Komplexe beobachten zu können und ein genaues Bild der entsprechenden Ni^{III} - (oder Ni^{IV})-Spektren zu erhalten, wurden spektroelektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Am Beispiel des Komplexes $[(\text{L}^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ sollen hier die genaue Vorgehensweise und die entsprechenden Beobachtungen erläutert werden.

Für die spektroelektrochemischen Untersuchungen wurde mit einer speziellen UV-Vis-NIR-Küvette gearbeitet, in die ein Platin-Netz als Arbeits- und ein Platin-Draht als Gegenelektrode eingesetzt werden können. Zudem ist ausreichend Platz für eine herkömmliche Silber / Silbernitrat-Referenzelektrode (0.01 M AgNO_3 / Ag-Draht) vorhanden. Mit dem Strahlengang direkt durch die Arbeitselektrode und einer geringen Pfadlänge von 1 mm können bereits kleine Mengen an neu entstehender Spezies direkt im UV-Vis-NIR-Spektrum beobachtet werden. Bedingt durch die kurze Pfadlänge muss aber mit vergleichsweise hoch konzentrierten Lösungen gearbeitet werden, um ein vor dem Hintergrundrauschen gut charakterisierbares Spektrum zu erhalten.

Zur Bestimmung der mindestens erforderlichen Elektrolysespannung während der Spektroelektrochemie-Versuche wurden im Vorfeld Cyclovoltammetrie-Messungen durchgeführt (siehe Abschnitt 4.2.6) und die Potentiale der Redox-Prozesse genau bestimmt.

In Abbildung 30 sind die Messungen per CV, SWV und DPV dargestellt (siehe auch Abbildung 36 im Anhang, Kapitel 7.1).

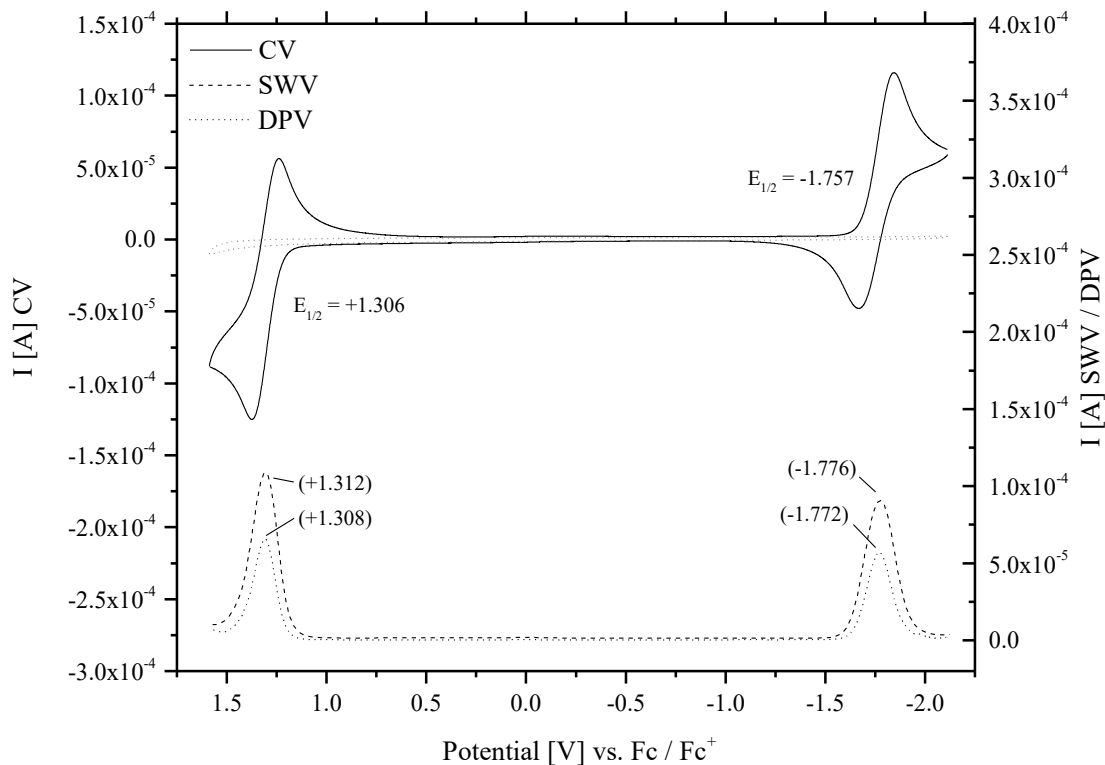


Abbildung 30: CV- (durchgezogen, mit gepunkteter Grundlinie), SWV- (gestrichelt) und DPV-Messung (gepunktet) des Komplexes $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ in trockenem MeCN, 0.1 M TBAHP unter Argon Schutzatmosphäre. GC-Arbeits-, Pt-Gegen- und 0.01 M Ag/AgNO₃-Referenz-Elektrode. Die Potentiale wurden gegen Fc / Fc⁺ referenziert.

Die CV-Messung zeigt zwei reversible Redox-Prozesse bei +1.306 bzw. -1.757 V (vs. Fc / Fc⁺), die der Oxidation Ni^{II/III} bzw. Reduktion Ni^{III/II} zuzuordnen sind. Ähnlich Werte lassen sich per SWV bzw. DPV erhalten (+1.312 / -1.776 bzw. +1.308 / -1.772 V). Als Elektrolysespannung für die Spektroelektrochemie wurde das Potential, das über die SWV-Methode bestimmt wurde, nämlich +1.312 V (+1.436 V mit der Ag/AgNO₃-Referenzelektrode), gewählt.

Der zeitliche Verlauf der Absorption im UV-Vis-NIR-Experiment während der Elektrolyse ist in Abbildung 31 dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass eine neue Spezies mit höheren Extinktionskoeffizienten gebildet wird. Jene bewegen sich beim eingesetzten $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ -Komplex mit 16.3 (529 nm), 10.1 (586 nm), 21.3 (793 nm), 22.6 (828 nm) und 15.1 l·mol⁻¹·cm⁻¹ (947 nm) im typischen Bereich für *dd*-Übergänge (siehe Abbildung 28 in Abschnitt 4.2.6). Die Bande bei 828 nm weist am Ende der Elektrolyse ungefähr 80% der

Anfangsabsorption auf. Sollte die neu gebildete Spezies an dieser Stelle eine vernachlässigbare Absorption besitzen, wurden nach fünf Minuten Elektrolyse ca. 20% des Komplexes $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ zur neuen Spezies umgesetzt. Bei einer Elektrolyse-Spannung bei genau dem $E_{1/2}$ -Wert des $Ni^{II/III}$ -Redoxpaares ist bei vergleichbarer Stabilität der beiden im Gleichgewicht befindlichen Spezies ein Verhältnis von 1:1 zu erwarten. Dass hier nur ein Verhältnis von ca. 4:1 Ni^{II} zu Ni^{III} vorliegt, lässt auf eine geringe Stabilität der Ni^{III} -Spezies schließen. Ein weiterer Hinweis auf eine direkte Umsetzung ist der Punkt bei ca. 745 nm, an dem sich die UV-Vis-NIR-Spektren der einzelnen Zeitintervalle schneiden. Ein solcher isosbestischer Punkt deutet darauf hin, dass in der Lösung zwei Spezies vorliegen, die direkt ineinander umgewandelt werden.

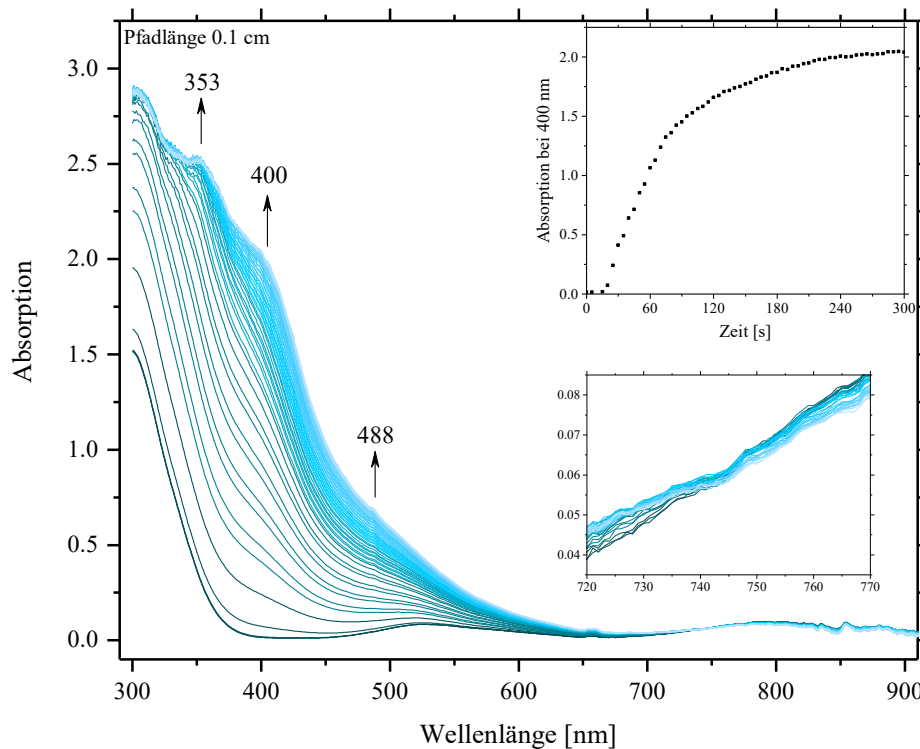


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf (von schwarz zu cyan, ein Spektrum alle 5 s) der Absorption des Komplexes $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ während einer Elektrolyse bei +1.312 V (vs. Fc/Fc^+) an einer Pt-Netz-Elektrode. Signifikante Änderungen bei 400 und 488 nm. Im zeitlichen Verlauf bei 400 nm (obere eingebettete Grafik) ist nach ca. 5 min eine Sättigung der neuen Spezies erkennbar. Der isosbestische Punkt ist in der unteren eingebetteten Grafik (720-770 nm) verdeutlicht. 50 mM $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ und 0.1 M TBAHP in trockenem MeCN.

Die neu auftretenden Banden bei 353, 400 und 488 nm sind zu deutlich höheren Wellenlängen verschoben, was durch das Vorliegen einer *low-spin* Ni^{III} -Spezies zu erklären wäre. Die Übergänge im 2G -Grundterm $^2E_g \rightarrow ^2T_{1g}$ und $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$ liegen sehr eng

beieinander und sind im Spektrum daher als breite Bande bei 488 nm zu finden. Die beiden übrigen Banden stellen die Übergänge ${}^2E_g ({}^2G) \rightarrow {}^2T_{1g} ({}^2P)$ bei 400 nm und ${}^2E_g ({}^2G) \rightarrow {}^2T_{2g} ({}^2H)$ bei 353 nm dar. Nach dieser Interpretation handelt es sich bei den Übergängen um Spin-erlaubte *dd*-Übergänge, die ähnliche Extinktionskoeffizienten wie der eingesetzte Ni^{II} -Komplex aufweisen sollten. Die signifikant zunehmende Absorption zwischen 353 und 488 nm kann auf *charge-transfer* Banden, die teilweise im gleichen Wellenlängenbereich liegen, erklärt werden. Eine genaue Bestimmung der Extinktionskoeffizienten ist jedoch aufgrund der nicht exakt bekannten Zusammensetzung des Reaktionsgemischs sowie des Überschreitens einer Absorption von 1.0 und der somit eingeschränkten Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes nicht möglich.

Wird die Elektrolyse-Spannung ausgesetzt, bildet sich das ursprüngliche Ni^{II} -Spektrum innerhalb von max. 60 Sekunden vollständig zurück. Die Reversibilität des $\text{Ni}^{\text{II/III}}$ -Redox-Vorgangs ist dadurch nochmals bestätigt und der Komplex $[(\text{L}^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ ist prinzipiell zum mehrfachen Durchlaufen des vorgeschlagenen Mechanismus^[81] (siehe Abschnitt 1.1) bezüglich des $\text{Ni}^{\text{II/III}}$ -Übergangs befähigt.

4.4. OXIDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN

Einleitung

Die Fähigkeit der Ni^{II}-Komplexe der Liganden L¹, L² und L³ unter Zugabe von Oxidationsmitteln Kohlenwasserstoffe zu oxidieren bzw. in deren Alkohole oder Ketone zu überführen wurde mit den drei in der Literatur gängigen Substraten Cyclohexan, Adamantan und 9,10-Dihydroanthracen^[63,64,67-71,74,78,81,83] (siehe Abbildung 32) untersucht.

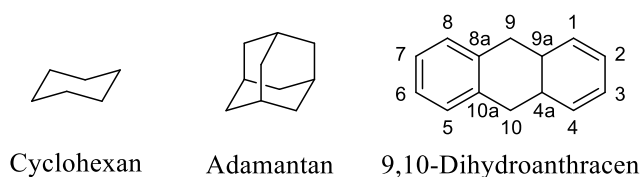


Abbildung 32: Die drei Substrate Cyclohexan, Adamantan und 9,10-Dihydroanthracen für die Oxidation durch Ni^{II}-Komplexe der Liganden L¹, L² und L³ in Anwesenheit eines Oxidationsmittels.

Die hohe Symmetrie der Substrate verhindert dabei die Entstehung eines komplexeren Produktgemischs; so sind in Cyclohexan alle CH₂-Gruppen chemisch äquivalent, was bei einer einfachen Oxidation lediglich die Entstehung von einem Alkohol bzw. Keton ermöglicht. Adamantan erlaubt Alkohole an chemisch jeweils äquivalenten sekundären bzw. tertiären und Ketone nur an den sekundären Kohlenstoffatomen. Bei 9,10-Dihydroanthracen wird nur die Oxidation bzw. CH-Abstraktion an den Kohlenstoff-Atomen 9 und 10 zu Anthrachinon oder Anthracen beobachtet. Entsprechende Alkohole sind zu reaktiv und werden direkt zu den Produkten (siehe Abbildung 33) umgesetzt.

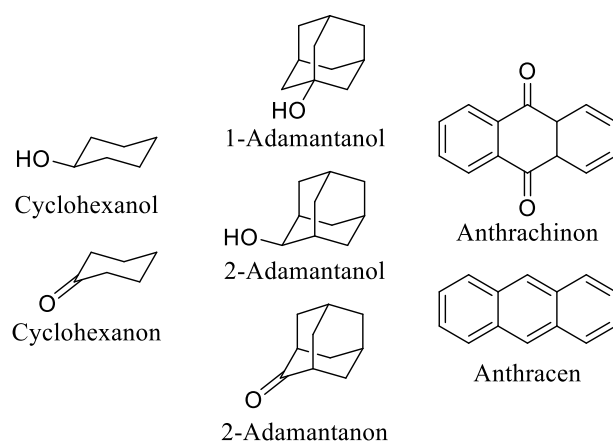


Abbildung 33: Mögliche Produkte der Oxidation der Substrate Cyclohexan, Adamantan und 9,10-Dihydroanthracen (siehe Abbildung 32) durch Ni^{II}-Komplexe in Anwesenheit eines Oxidationsmittels wie z.B. *m*CPBA.

Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse wurden unter der Verwendung trockener Lösungsmittel und unter Argon-Schutzatmosphäre erhalten. Neben der Variation der Substrate wurden auch verschiedene Oxidationsmittel getestet. Allerdings konnte nur unter Verwendung der Peroxosäure *m*CPBA eine oxidative Aktivität in Anwesenheit der Ni^{II}-Komplexe gefunden werden. Mit anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, *tert*-Butylhydroperoxid oder Iodosobenzol konnte keine signifikante Aktivität festgestellt werden. Die drei Substrate Cyclohexan, Adamantan und 9,10-Dihydroanthracen werden auch durch das Oxidationsmittel *m*CPBA selbst oxidiert. Diese Aktivität wird im Folgenden Blindaktivität genannt und wird bei den Ergebnissen der Aktivität der Ni^{II}-Komplexe mit angegeben (siehe auch Tabelle 27 und Tabelle 28). Im Falle von Cyclohexan und Adamantan ist diese Blindaktivität gegenüber der Aktivität der potentiellen Ni^{II}-Katalysatoren ausreichend gering (1- bis 42-fache der Blindaktivität), um Angaben zur Aktivität zu treffen (siehe weiter unten). Die CH-Bindungen von 9,10-Dihydroanthracen an den Positionen 9 und 10 sind jedoch so reaktiv, dass sie ohne Katalysator vollständig durch *m*CPBA oxidiert werden. Eine Aussage zur Aktivität der Ni^{II}-Komplexe kann somit nicht getroffen werden, da eine mögliche Aktivität dieser Komplexe im Fehlerbereich der Blindaktivität liegen würde. Sämtliche Angaben bilden einen Mittelwert aus drei unabhängigen Messungen.

Katalytische Aktivität der Bispidin-Nickel(II)-Komplexe

Aufgrund oben genannter Gegebenheiten werden im Folgenden die Resultate der Oxidation der Substrate Cyclohexan und Adamantan durch Ni^{II}-Komplexe der Liganden L¹, L² und L³ in Anwesenheit des Oxidationsmittels *m*CPBA diskutiert. Im Verlauf der Experimente stellte sich heraus, dass je nach Substrat verschiedene Lösungsmittelgemische aus Acetonitril und Dichlormethan notwendig sind, um eine effektive Durchmischung der Reaktionspartner zu gewährleisten. Für die Oxidation von Cyclohexan wurde der Ni^{II}-Komplex und die *m*CPBA in Acetonitril (insgesamt 1.5 mL) gelöst und das Substrat Cyclohexan (0.8 mL) pur zugegeben. Außerdem wurde Dichlormethan (0.7 mL) zugefügt, um eine homogene Lösung zu erhalten. Das Konzentrationsverhältnis der Reaktionspartner ist eingestellt auf 1:1000:7500 für [Metallkomplex]:[*m*CPBA]:[Cyclohexan]. Das so erhaltene Reaktionsvolumen (3.0 mL) wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur (298.15 K) und unter Argon-Atmosphäre in der Glovebox gerührt (für alle experimentellen Details siehe Abschnitt 6.3). Nach Ablauf der zwei Stunden wurde der für die Gaschromatographie-Messungen erforderliche interne Standard Nitrobenzol (1.0 mL Lösung) zugegeben und das

gesamte Volumen über einen Pipetten-Filter (Pipette gefüllt mit Glaswolle, Kieselgel und MgSO_4) gespült, um sämtlichen Metallkomplex zu entfernen. Dieser Schritt ist aus zwei Gründen erforderlich: Zum einen, um die Reaktion zu stoppen und einen genauen Endpunkt definieren zu können, und zum anderen, um die Säule des GC-Apparats nicht durch Metall-Ablagerungen zu beschädigen. Aus dem gespülten Reaktionsgemisch wurde nun ein Äquivalent für die Quantifizierung der Reaktionsprodukte mit dem Gaschromatographen entnommen. Die genaue Vorgehensweise der GC-Messungen sowie die Kalibrierung des Chromatographen ist in Abschnitt 6.4 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Form von *turnover numbers* (TON) in Tabelle 27 zusammengefasst. Die TONs bilden das Verhältnis aus der Stoffmenge des erhaltenen Produktes, hier Cyclohexanol oder Cyclohexanon, und dem eingesetzten Katalysator, hier einer der Komplexe $[(L^1)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$, $[(L^2)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$ oder $[(L^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$.

$$TON = \frac{n(\text{Produkt})}{n(\text{Katalysator})} \quad (2.4-1)$$

Würde pro oxidiertem Ni-Komplex genau ein Molekül Cyclohexan in eines der beiden Produkte überführt werden, wäre die entsprechende TON also 1. Ab einem TON-Wert von ≥ 2 durchläuft der Ni-Komplex mehrere Reaktionszyklen und kann daher als Katalysator bezeichnet werden. In Tabelle 27 sind die TONs bezüglich der beiden Reaktionsprodukte, ein gesamter TON-Wert sowie die Blindaktivität der *mCPBA* aufgelistet. Die TONs letzterer sind ebenfalls auf die Stoffmenge des eingesetzten Ni^{II} -Komplexes bezogen. Aufgrund des Konzentrationsverhältnisses von 1:1000:7500 für [Metallkomplex]:[*mCPBA*]:[Cyclohexan] beläuft sich die maximale TON auf einen Wert von 1000.

Der Komplex des tetradentaten Bispidin-Liganden $[(L^1)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$ stellt für die Oxidation von Cyclohexan einen Katalysator dar, da der gesamte TON-Wert von 75 deutlich über der Blindaktivität von 5 liegt, somit also innerhalb der zwei Stunden Reaktionszeit ca. 70 Oxidationszyklen durchläuft. Die beiden isomeren Komplexe $[(L^2)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$ und $[(L^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$ zeigen unter den gegebenen Bedingungen keine über die Blindaktivität hinausgehende Bildung der Oxidationsprodukte. Die Aktivität ist innerhalb der Fehler mit der Blindaktivität identisch (siehe Tabelle 27).

Tabelle 27: Zusammenfassung der *turnover number* (TON)^a der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol / Cyclohexanon durch die Komplexe $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$, $[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$ und $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ in Anwesenheit von *mCPBA* bei 298.15 K. Die Selektivität für die Oxidation zu Alkoholen (A) bzw. Ketonen (K) ist durch das Verhältnis A/K gegeben.

Komplex	Cyclohexanol	Cyclohexanon	gesamt TON	A/K
$[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$	59 (19.8)	16 (3.9)	75 (23.7)	3.7
$[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$	4 (0.5)	2 (0.3)	6 (0.8)	(2.0)
$[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$	3 (0.7)	2 (0.1)	5 (0.7)	(1.5)
Blindaktivität	3 (0.6)	2 (0.4)	5 (0.1)	(1.5)

^a Die angegebenen TONs werden nach 2 h Reaktionszeit unter Argon-Atmosphäre in einem Lösungsmittelgemisch MeCN : DCM von 1:3 mit einem Verhältnis der Reaktionspartner [Metallkomplex]:[*mCPBA*]:[Cyclohexan] von 1:1000:7500 erhalten.

Das tetradentate Bispidin-System $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ weist eine TON auf, die im Vergleich mit ähnlichen Ni^{II}-Komplexen z.B. von den Gruppen Itoh^[81,83] oder Palaniandavar^[64,67,74] moderat ausfällt (zum Vergleich siehe Abschnitt 1.1). Gegenüber der direkten Oxidation von Cyclohexan durch *mCPBA* wird mit $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ außerdem eine erhöhte Selektivität bezüglich der Bildung von Alkohol bzw. Keton (A/K) erreicht. So wird in Anwesenheit des Ni-Bispidin-Komplexes mehr als doppelt so viel Cyclohexan zum einfach oxidierten Cyclohexanol umgesetzt als ohne Metall-Komplex (vgl. hierzu die A/K-Verhältnisse von $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ und der Blindaktivität). Die Bildung von Ketonen wie Cyclohexanon wird folglich abgeschwächt. Allerdings erreichen auch hier die bereits erwähnten Systeme von Itoh^[83] (A/K von 8.5) und Palaniandavar^[64] (A/K von bis zu 10.6) eine höhere Selektivität.

Aufgrund der Löslichkeiten im Falle des Substrats Adamantan war das Lösungsmittelgemisch hier wie folgt zusammengesetzt: Der Ni^{II}-Komplex und die *mCPBA* wurden in Acetonitril (insgesamt 1.0 mL) und das Substrat in Dichlormethan (3.0 mL) gelöst. Außerdem war es nicht möglich, Adamantan in ähnlich hohen Konzentrationen wie Cyclohexan einzusetzen. Daher war das Konzentrationsverhältnis 1:500:1500 für [Metallkomplex]:[*mCPBA*]:[Adamantan]. Details zu den Reaktionen und Messungen sind auch hier in Abschnitt 6.3 und 6.4 gegeben. Die Reaktion wurde analog zu den Versuchen mit Cyclohexan nach zwei Stunden Reaktionszeit bei Raumtemperatur unter Argon-Atmosphäre gestoppt, indem das Reaktionsvolumen mit internem Standard (Nitrobenzol) versetzt und anschließend der Metall-Komplex durch einen Pipetten-Filter entfernt wurde. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Es fällt direkt auf, dass die TON-Werte von $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ geringer ausfallen als bei der Oxidation von

Cyclohexan. Dies kann auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden: zum einen ist – wie bereits erwähnt – das Konzentrationsverhältnis hier geringer, was zu einer langsameren Reaktion führt. Es werden also auch weniger Reaktionszyklen im gleichen Zeitraum durchlaufen. Zum anderen weist das Substrat Adamantan einen größeren sterischen Anspruch als Cyclohexan auf, was zu stärker repulsiven Wechselwirkungen mit dem Liganden-Rückgrat des aktiven Ni-Komplexes und somit ebenfalls zu einer Verlangsamung der Reaktion führen könnte.

Tabelle 28: Zusammenfassung der *turnover number* (TON)^a der Oxidation von Adamantan zu 1-Adamantanol (1-ol) / 2-Adamantanol (2-ol) / 2-Adamantanon (2-on) durch die Komplexe $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$, $[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$ und $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ in Anwesenheit von *m*CPBA bei 298.15 K. Die Selektivität für die Oxidation zu Alkoholen (A) bzw. Ketonen (K) an sekundären Kohlenstoffen ist durch das Verhältnis A/K gegeben und die für die Oxidation zu Alkoholen an sekundären (2°) bzw. tertiären Kohlenstoffen (3°) mit dem Verhältnis 3°/2°.

Komplex	1-ol	2-ol	2-on	gesamt TON	A/K	3°/2°
$[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$	42 (4.9)	9 (1.5)	3 (0.7)	54 (6.9)	3.0	7.0
$[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$	1 (0.3)	0 (0.1)	0 (0.0)	1 (0.3)	(-)	(-)
$[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$	5 (1.1)	0 (0.2)	0 (0.1)	5 (1.2)	(-)	(-)
Blindaktivität	1 (0.3)	0 (0.0)	0 (0.1)	1 (0.4)	(-)	(-)

^a Die angegebenen TONs werden nach 2 h Reaktionszeit unter Argon-Atmosphäre in einem Lösungsmittelgemisch MeCN : DCM von 1:3 mit einem Verhältnis der Reaktionspartner [Metallkomplex]:[*m*CPBA]:[Adamantan] von 1:500:1500 erhalten.

Die beiden pentadentaten Systeme $[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$ bzw. $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ erreichen im Falle von Adamantan nur eine geringe bzw. nicht messbare Anzahl an Reaktionszyklen, was vergleichbar mit dem Ausbleiben der Aktivität gegenüber Cyclohexan ist. Lediglich der Ni^{II}-Komplex des Liganden L³ zeigt bezüglich der tertiären CH-Gruppen des Adamantan eine leicht erhöhte Aktivität (4 TON höher als die Blindaktivität). Neben der Selektivität zur Oxidation zu Alkoholen bzw. Ketonen spielt bei Adamantan auch die unterschiedliche Reaktivität der CH-Gruppen eine wichtige Rolle. Sekundäre (Me₂CH₂) und tertiäre (Me₃CH) CH-Bindungen weisen verschiedene Dissoziationsenergien auf (413 vs. 404 kJ/mol)^[225], was einen Einfluss auf die entsprechenden Radikal-Stabilitäten hat. Die Entstehung von Radikalen an tertiären Kohlenstoffen ist favorisiert bzw. schneller, was zur Folge hat, dass mehr tertiäres (3°) 1-Adamantanol als sekundäres (2°) 2-Adamantanol (siehe Abbildung 33) gebildet wird. Dieser Trend ist sowohl unter Einsatz der Ni^{II}-Komplexe als auch in der Blindaktivität gegeben und spiegelt sich im Verhältnis 3°/2° in Tabelle 28 wider. (Die Werte sind um die unterschiedliche Anzahl von sekundären (6) und tertiären (4) Kohlenstoffatomen

in Adamantan korrigiert.) Das gegenüber der Blindaktivität nur moderate Verhältnis $3^\circ/2^\circ$ von $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ könnte auf den sterischen Anspruch der CH-Abstraktion einer tertiären CH-Bindung zurückzuführen sein, der größer als der einer CH-Abstraktion an einer sekundären CH-Bindung ist; ein Effekt, der bei der guten Zugänglichkeit der Peroxo-Gruppe von *m*CPBA bei der direkten Oxidation ohne Metall-Komplex eine untergeordnete Rolle spielt. Auch hier sind die TON-Werte, die A/K sowie die $3^\circ/2^\circ$ -Verhältnisse gegenüber den literaturbekannten Systemen^[64,67,74,81,83] eher moderat.

Die Kinetik der Oxidation von Cyclohexan oder Adamantan durch die Ni^{II} -Komplexe der Liganden L^{1-3} kann mit den TON-Messungen nicht untersucht werden. Es ist nicht auszuschließen, dass auch die beiden pentadentaten Systeme L^2Ni^{II} und L^3Ni^{II} die Oxidation katalysieren, jedoch nach wenigen Zyklen desaktiviert werden und sich die gemessenen TONs nicht signifikant von der Blindaktivität unterscheiden. Dies sollte mittels einer Messreihe mit TON-Bestimmung nach verschiedenen Zeitintervallen weiter untersucht werden.

Die schwache bzw. nicht messbare Aktivität der Ni^{II} -Komplexe der pentadentaten Bispidine L^2 und L^3 könnte auf eine zu große Abschirmung des Ni-Zentralatoms und somit auf eine gegenüber dem tetradentaten System von L^1 erhöhte sterische Repulsion bei der Oxidation des Ni^{II} -Komplexes bzw. der Annäherung des Substrates zurückgeführt werden. Die in Abschnitt 1.1 vorgestellten und bezüglich der Oxidation von Kohlenwasserstoffen aktiveren Ni^{II} -Komplexe verfügen bis auf den Liganden **5** von Palaniandavar *et al.* über einen tetradentaten Liganden und weisen daher prinzipiell eine zusätzliche freie Koordinationsstelle auf. Dabei zeigt das pentadentate System **5** Ni^{II} eine geringere Aktivität als beispielsweise das tetradentate **4** Ni^{II} , was auf die geringere Anzahl potentieller Koordinationsstellen der *m*CPBA in **5** Ni^{II} zurückgeführt wurde.^[64] Diese Erklärung könnte auch auf die Bispidin-Systeme übertragen werden.

Wie bereits erwähnt spielen im postulierten Mechanismus der Hydroxylierung von Cyclohexan auch Ni^I -Spezies eine zentrale Rolle^[81] (siehe Abschnitt 1.1). Nach einer erfolgreichen CH-Abstraktion durch den $Ni^{III}=O$ Komplex und der Bildung einer $Ni^{II}-OH$ -Spezies bzw. eines Cyclohexylradikals kommt es dort zu einer Rekombination des Radikals mit der Hydroxo-Gruppe am Ni-Atom. Dieser entscheidende Schritt zur Bildung des

Cyclohexanols führt zu einer Ni^I-Spezies. Es ist nicht auszuschließen, dass dieser Schritt im Falle der Ni-Bispidin-Komplexe aufgrund derer stark negativer Ni^{III}-Redox-Potentiale (siehe Abschnitt 4.2.6) verlangsamt oder gehemmt wird und die Reaktion nach der Bildung der Ni^{III}-OH Spezies zum Stillstand kommt. In diesem Zusammenhang sticht das System [(L²)Ni^{II}](BF₄)₂ mit seinem gegenüber den anderen Bispidin-Komplexen deutlich negativeren Ni^{III}-Potential hervor (siehe Tabelle 26, Abschnitt 4.2.6). Dies würde erklären, weshalb die Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch [(L²)Ni^{II}](BF₄)₂ nicht katalysiert wird. Durch pH-Wert abhängige elektrochemische Messungen sowie den Nachweis von Ni^I-Spezies im Reaktionsgemisch könnte dieser Sachverhalt weiter aufgeklärt werden.

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches

Am Beispiel der Oxidation von Cyclohexan durch den Komplex $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ soll die Zusammensetzung eines typischen Reaktionsgemisches erläutert werden. Zur Oxidation des Komplexes wird wie in allen Reaktionen *m*CPBA verwendet. Das Chromatogramm einer gaschromatographischen Trennung der Reaktionsprodukte nach zwei Stunden Reaktionszeit ist in Abbildung 34 gezeigt. Die der Umsetzung von Cyclohexan zuzuordnenden Produkte Cyclohexylchlorid (b), Cyclohexanol (c), Cyclohexanon (d) sowie ϵ -Caprolacton (f) sind hier ebenso zu finden wie die Zersetzungsprodukte der *m*CPBA Chlorbenzol (a), *ortho*-, *meta*-, oder *para*-Chlorphenol (h, i) und *ortho*-, *meta*-, oder *para*-Dichlorbenzol (g). Zur Identifikation des Reaktionsgemischs wurden sowohl Messungen mit Referenzsubstanzen als auch GC-MS Messungen durchgeführt.

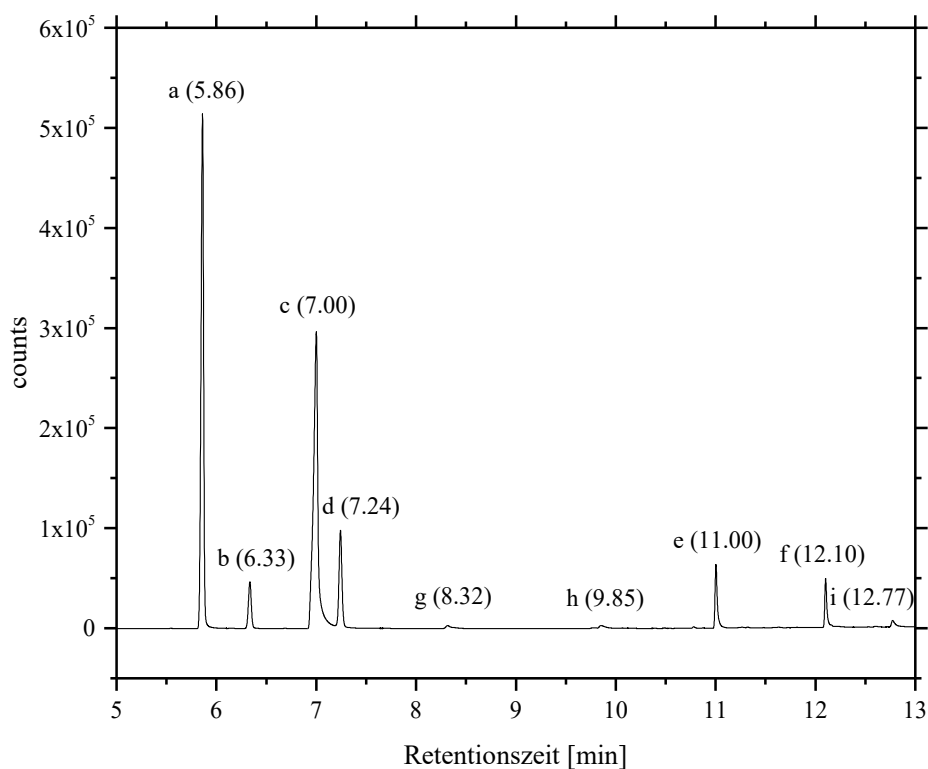


Abbildung 34: Chromatogramm des Reaktionsgemisches von $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$, *m*CPBA und Cyclohexan nach 2 h Reaktionszeit. Es ist ein Ausschnitt mit Retentionszeiten von 5 bis 13 Minuten gezeigt. Die Peaks sind den Verbindungen Chlorbenzol (a), Cyclohexylchlorid (b), Cyclohexanol (c), Cyclohexanon (d), dem internen Standard Nitrobenzol (e), ϵ -Caprolacton (f), *o*-, *m*-, *p*-Dichlorbenzol (g) und *o*-, *m*-, *p*-Chlorphenol (h, i) zuzuordnen (Retentionszeiten in Klammern, [min]).

Die beiden Oxidationsprodukte Cyclohexanol und Cyclohexanon werden durch die direkte Umsetzung von Cyclohexan mit einer aktiven Ni^{III} - (oder Ni^{IV} -) Oxo-Spezies

erwartet. Teile des Cyclohexanons können durch die überschüssige *m*CPBA zum ε -Caprolacton weiter oxidiert werden.^[110,226] Es wird daher davon ausgegangen, dass das ε -Caprolacton nicht durch die Oxidation von Cyclohexan mit einer Ni-Oxo-Spezies gebildet wird.^[64] Das letzte auf Cyclohexan zurückzuführende Produkt ist Cyclohexylchlorid. Da es sich beim in Abschnitt 1.1 erwähnten Mechanismus um eine zumindest teilweise radikalisch ablaufende Reaktion handelt, ist die Entstehung von einerseits Cyclohexyl- und andererseits Chlor-Radikalen ohne weiteres möglich. Die Chlor-Radikale können sowohl durch die Zersetzungsprozesse der *m*CPBA als auch des Lösungsmittels Dichlormethan im Reaktionsgemisch vorliegen. Ein mit Abbildung 34 vergleichbares Chromatogramm wird auch mit den anderen untersuchten Ni^{II}-Komplexen erhalten, wobei selbstverständlich die Intensitäten bzw. Peakflächen deutlich verschieden ausfallen können (siehe Abbildung 39 in Abschnitt 7.3).

Die Entstehung einer erheblichen Menge Chlorbenzol ist ein wichtiger Hinweis auf die Oxidationsstufe der aktiven Ni=O Spezies. Nach dem postulierten Mechanismus (Abschnitt 1.1, Abbildung 3) kommt es nur bei einer homolytischen Spaltung der Peroxobindung der *m*CPBA zur Bildung von *meta*-Chlorbenzolcarboxyl-Radikalen, die unter Abspaltung von CO₂ zu Chlorbenzyl-Radikalen abreagieren.^[81] Diese Beobachtung spricht für den Homolyse-Zyklus und somit für die Bildung von Ni^{III}-Oxo bzw. Ni^{II}-Oxyl-Radikalen als aktive Spezies. Vergleichbare Ergebnisse wurden von Palaniandavar *et al.* veröffentlicht.^[64,71] Die *meta*-Chlorbenzolcarboxyl-Radikale reagieren zudem nicht nur unter Wasserstoffatom-Abstraktion zu Chlorbenzol, sondern können auch mit Hydroxyl- oder Chlor-Radikalen zu den in kleinen Mengen beobachteten Verbindungen *ortho*-, *meta*-, oder *para*-Chlorphenol und *ortho*-, *meta*-, oder *para*-Dichlorbenzol rekombinieren. Des Weiteren ist im Reaktionsgemisch kein *m*CBA, das Hauptabbauprodukt der Heterolyse der *m*CPBA, zu finden, was einen Reaktionsmechanismus der *m*CPBA-Homolyse bzw. eine Beteiligung einer L^xNi^{III}=O Spezies untermauert. Die *m*CPBA-Homolyse könnte des Weiteren über den Nachweis von CO₂ im Gasraum über dem Reaktionsgemisch verifiziert werden.

4.5. FAZIT

In diesem Kapitel über die experimentellen Arbeiten zu verschiedenen Ni^{II}-Bispidin-Komplexen wurden deren Synthese und Eigenschaften sowie die Aktivität im Hinblick auf die Oxidation der Kohlenwasserstoffe Cyclohexan und Adamantan beschrieben. Die Ni^{II}-Komplexe weisen hohe Ni^{II/III}-Redox-Potentiale (zwischen +1.476 und +1.312 V vs. Fc / Fc⁺, SWV) auf, was deren Oxidation zu entsprechenden Ni^{III}- bzw. Ni^{III}=O Spezies nur unter Verwendung starker Oxidationsmittel wie z.B. der *m*CPBA ermöglicht. Auch wenn diese Redox-Potentiale und die Struktur der Bispidin-Komplexe mit literaturbekannten Oxidations-Katalysatoren vergleichbar sind,^[64,83] bleibt die katalytische Aktivität (TON) sowie die Produktselektivität (Alkohol- / Keton-Verhältnis) hinter der letzterer zurück (Ni^{II/III}-Redoxpotentiale, DPV, L²Ni^{II/III} +1.392 V, L³Ni^{II/III} +1.420 V, 5Ni^{II/III} +1.415 V vs. Fc / Fc⁺).^[64,81,83] Aufgrund der Zusammensetzung des Reaktionsgemischs kann von einer Homolyse der *m*CPBA und somit einer Reaktion unter Beteiligung einer L^xNi^{III}=O Spezies ausgegangen werden. Für die Bispidin-Komplexe der Liganden L¹ und L² konnten die Ni^{II/III}- bzw. Ni^{III}-Potentiale nicht eindeutig bestimmt werden. Hier sind detailliertere Untersuchungen notwendig.

Die Generierung einer Ni^{III}-Bispidin-Spezies konnte nur über die Spektroelektrochemie bei einer hohen Elektrolysespannung (+1.312 V vs. Fc / Fc⁺, SWV) nachgewiesen werden. Der gebildete Ni^{III}-Komplex weist außerdem eine nur geringe Halbwertszeit auf und bildet innerhalb kurzer Zeit (weniger als eine Minute) der ursprüngliche Ni^{II}-Bispidin-Komplex in einem reversiblen Prozess zurück. Durch die chemische Oxidation der Ni^{II}-Komplexe mit gängigen Oxidationsmitteln wie *m*CPBA, Wasserstoffperoxid oder Iodosobenzol konnte keine entsprechende, oxidierte Form nachgewiesen werden. Es bleibt daher offen, ob die Oxidationen durch die Ni^{II}-Komplexe in Anwesenheit eines Oxidationsmittels tatsächlich über eine aktive Ni^{III}=O Spezies verlaufen.

Durch die genannten, hohen Ni^{II/III}-Redoxpotentiale ist davon auszugehen, dass die Oxidationen von Kohlenwasserstoffen über einen Ni^{III}=O und nicht über einen Ni^{IV}=O Komplex verlaufen, da eine ausreichende Zugänglichkeit bzw. Stabilität letzterer unter Verwendung von Bispidin-Liganden in Frage gestellt werden kann.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktivität von hochvalenten $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ bzw. $\text{Ni}^{\text{III/IV}}=\text{O}$ Bispidin-Komplexen bezüglich der Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu untersuchen. Dies sollte durch theoretische und im Falle der Ni-Komplexe auch durch experimentelle Studien durchgeführt werden.

In Kapitel 2 wurden die Ergebnisse einer DFT-Studie über die Reaktivität der $\text{L}^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Verbindungen der Liganden L^2 und L^3 detailliert beschrieben. Die Erklärung für die deutlich höhere Reaktivität von $\text{L}^3\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ bezüglich der CH-Abstraktion von Cyclohexan wird in der DFT in einem gegenüber der L^2 Spezies um 13.4 kJ/mol deutlich destabilisierten elektronischen *intermediate spin* Grundzustand gefunden. Die Reaktion verläuft per *two state reactivity* (TSR)^[30,31] über einen *high spin* Übergangszustand, der ebenso wie die *high spin* Konfiguration des $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Edukts zwischen den beiden isomeren Komplexen von L^2 und L^3 als energetisch entartet betrachtet werden kann. Die CH-Abstraktion durch $\text{L}^3\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ erfährt zudem eine höhere Triebkraft (*driving force*), da das entsprechende Produkt dieses Reaktionsschrittes, eine $\text{L}^3\text{Fe}^{\text{III}}-\text{OH}$ Spezies, gegenüber dem anderen Isomer um 16.9 kJ/mol favorisiert ist. Die intrinsische Stabilisierung des *intermediate spin* Grundzustandes von $\text{L}^x\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ wurde mittels einer *energy decomposition analysis* (EDA)^[210-213] untersucht; es konnte gezeigt werden, dass das $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Fragment zum Liganden L^3 zwar eine höhere Orbitalinteraktion eingeht, diese jedoch durch eine signifikant größere, sterische Wechselwirkung überkompensiert wird, was insgesamt zu einem destabilisierten Komplex führt. Dass die hier untersuchten isomeren Bispidin-Liganden L^2 und L^3 je nach Übergangsmetall unterschiedlich stabile Komplexe bilden wurde bereits experimentell untersucht,^[217] was die Ergebnisse der EDA-Rechnung untermauert. Über die Verteilung von Mulliken-Spindichten^[200] konnte zudem gezeigt werden, dass die Betrachtung der Fe-O-Bindung als $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Spezies nur eine der mesomeren Grenzformen darstellt und auch die Schreibweise als $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}\cdot$ Radikal möglich ist.

Es bleibt die Frage, ob die hohe Nullfeldaufspaltung (*D*-Werte der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Komplexe, z.B. 23 cm^{-1} für $\text{L}^2\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ ^[221]) und die damit korrelierende Spin-Bahn-Kopplung zu einem verstärkten Mischen der angeregten Zustände mit dem elektronischen Grundzustand und somit zu einem signifikanten Multireferenzcharakter führt, was durch die DFT konzeptionell

nicht korrekt beschrieben werden kann. Die erhaltenen Ergebnisse zur energetischen Abfolge der Spinzustände sollten daher unter Vorbehalt betrachtet werden und durch Methoden, die ein Mischen verschiedener Elektronenkonfigurationen berücksichtigen (so z.B. CASSCF oder MRCI), verifiziert werden. Da sich die Interpretation des Reaktivitätsunterschieds nur auf den ersten Reaktionsschritt der Oxidation von Kohlenwasserstoffen bezieht (die CH-Abstraktion), ist eine Untersuchung des kompletten Reaktionspfades inklusive der Bildung entsprechender Alkohole oder Ketone empfehlenswert. Diese würde den betrachteten Reaktionsschritt als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bestätigen und die Ergebnisse der DFT-Studie verifizieren.

Die analoge DFT-Studie in Kapitel 3 konnte Vorhersagen über die Reaktivität bezüglich der CH-Abstraktion von Cyclohexan durch die beiden entsprechenden, isomeren $L^xNi^{III}=O$ bzw. $L^xNi^{IV}=O$ Komplexe der Liganden L^2 und L^3 treffen. So sind für eine Reaktion über $Ni^{III}=O$ Spezies keine Unterschiede in der Reaktivität der beiden Bispidin-Komplexe zu erwarten, da sowohl die effektive Reaktionsbarriere als auch die Triebkraft für beide Isomere innerhalb der Fehler der DFT vergleichbar sind. Die Reaktion verläuft zudem vollständig über die *high spin* Konfiguration. Für eine CH-Abstraktion über eine $Ni^{IV}=O$ Spezies ist für $L^2Ni^{IV}=O$ eine geringfügig erhöhte Reaktivität zu erwarten, da hier eine etwas höhere Triebkraft (ca. 7 kJ/mol) vorliegt. Außerdem könnte hier wiederum das Konzept der *two state reactivity*^[30,31] anzubringen sein, da der elektronische *intermediate spin* Grundzustand sowohl im Edukt als auch im Übergangszustand der CH-Abstraktion mit dem angeregten *low spin* Zustand fast entartet ist. Insgesamt weisen die $Ni^{III/IV}=O$ Systeme eine gegenüber den $Fe^{IV}=O$ Verbindungen deutlich höhere Triebkraft auf, da die entsprechenden $Ni^{II/III}-OH$ Komplexe gegenüber den Edukten wesentlich stabiler sind als die $Fe^{III}-OH$ Vertreter. Auch wenn die Reaktionsbarrieren der $Ni^{IV}=O$ Verbindungen um ca. 15 kJ/mol niedriger sind als die der $Ni^{III}=O$ Komplexe, ist davon auszugehen, dass eine Reaktion über die $Ni^{III}=O$ Spezies wahrscheinlicher ist, da bereits das $Ni^{II/III}$ Redoxpotential der beiden isomeren Bispidin-Komplexe sehr stark positive Werte aufweist (SWV, +1.412 V bzw. +1.428 V vs. Fc / Fc^+ , siehe Abschnitt 4.2.6). Zudem gilt für die Ni-Verbindungen, dass die Betrachtung als $Ni^{III}=O$ bzw. $Ni^{IV}=O$ nur eine mögliche, mesomere Grenzform darstellt und diese Spezies nach den Ergebnissen der DFT eher als Ni^{II} -Oxyl- bzw. Ni^{III} -Oxyl-Radikale zu betrachten sind. Diese Beobachtung wird durch das Konzept der *oxo wall* bestätigt (siehe

3.5).^[202-204] Die geringen energetischen Unterschiede der verschiedenen Spinzustände sowohl bei den Ni^{III}=O als auch bei den Ni^{IV}=O Systemen könnten auch hier mittels Methoden wie z.B. CASSCF verifiziert werden. Zum besseren Verständnis der experimentellen Ergebnisse – auch im Hinblick auf die Oxidationsstufe der L^xNi=O Spezies – könnte der gesamte Reaktionspfad der CH-Abstraktion inklusive der Produktbildungen sowie des homolytischen bzw. heterolytischen Zerfalls der *m*CPBA (*meta*-Chlorperbenzoesäure) mittels DFT-Rechnungen untersucht werden.

In Kapitel 4 wurden schließlich die Synthese und die Eigenschaften verschiedener Ni^{II}-Komplexe der Bispidin-Liganden L¹, L² und L³ beschrieben. Die UV-Vis-NIR Spektren der Liganden L¹ und L³ weisen nur geringe Unterschiede auf. Bei den Ni^{III/IV}-Redox-Potentialen bewegen sich die Ni^{II}-Bispidin-Komplexe zwischen +1.476 und +1.312 V (*vs.* Fc / Fc⁺, SWV), wobei die isomeren Komplexe [(L²)Ni^{II}](BF₄)₂ und [(L³)Ni^{II}](BF₄)₂ mit +1.412 V bzw. +1.428 V (SWV, *vs.* Fc / Fc⁺) sehr ähnliche Redox-Potentiale aufweisen. Dies korreliert mit der nahezu identischen Triebkraft des CH-Abstraktionsschrittes (Differenz von nur 0.3 kJ/mol) von Cyclohexan durch die L^xNi^{III}=O Komplexe aus der DFT-Studie in Kapitel 3. Entsprechende Ni^{III/IV}-Potentiale konnten nicht gefunden werden, da die Ni^{III/IV}-Potentiale bereits an der Grenze des Lösungsmittelfensters der angewandten Methode lagen. Die entsprechenden Potentiale konnten nicht in allen Fällen eindeutig zugeordnet werden, was weitere, detailliertere Untersuchungen erfordert. Des Weiteren sind die erhaltenen Potentiale mit literaturbekannten Werten vergleichbar^[64], weshalb – wie bereits postuliert^[64,81,83] – eine Reaktion über eine Ni^{III}-Spezies zu erwarten ist.

Zudem wurde die Fähigkeit der Ni^{II}-Bispidin-Komplexe, in Anwesenheit eines Oxidationsmittels die Oxidation von Kohlenwasserstoffen (Cyclohexan, Adamantan und 9,10-Dihydroanthracen) zu katalysieren, untersucht. Ein erhöhter Umsatz konnte nur unter Verwendung des Oxidationsmittels *m*CPBA beobachtet werden; andere gängige Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, *tert*-Butylhydroperoxid oder Iodosobenzol führten nicht zu einer erhöhten Reaktivität. Auch wenn die erhaltenen TON-Werte (*turnover number*) hinter denen vergleichbarer, literaturbekannter Systeme zurückbleiben^[64,67,81,83], kann der L¹Ni^{II} Komplex als Katalysator für die Oxidation von Cyclohexan sowie Adamantan bezeichnet werden. Der Komplex L³Ni^{II} katalysiert zumindest die Oxidierung von Adamantan, wohingegen die Ni^{II}-Verbindung des Bispidins L² die entsprechenden Reaktionen nicht katalysiert. Die schwache bzw. ausbleibende

katalytische Aktivität der pentadentaten Systeme L^2Ni^{II} und L^3Ni^{II} kann gegenüber dem tetradentaten System von L^1 auf die größere sterische Abschirmung bzw. eine fehlende freie Koordinationsstelle am Ni^{II} -Zentrum zurückgeführt werden. Bezüglich der Oxidation von 9,10-Dihydroanthracen kann keine Aussage getroffen werden, da hier die Blindaktivität mit dem Oxidationsmittel *m*CPBA allein sehr hoch ist.

Es war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, eine auf chemischem Weg erhaltene Ni^{III} -Bispidin-Spezies zu charakterisieren. Alle Versuche, eine entsprechende $L^xNi^{III}=O$ Verbindung spektroskopisch nachzuweisen, schlugen fehl. Es ist jedoch gelungen, eine L^3Ni^{III} -Spezies mittels Spektroelektrochemie zu charakterisieren. Der Komplex $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ kann dabei in einem reversiblen Prozess zur entsprechenden Ni^{III} -Verbindung oxidiert werden, was ihn prinzipiell zu einer Katalyse über eine Ni^{III} -Spezies befähigt.

Die noch offenen Fragen sollten in zukünftigen Arbeiten untersucht werden. Dabei sollten vor allem die beiden pentadentaten Ni^{II} -Bispidin-Komplexe auf ihre Aktivität gegenüber reaktiveren Substraten wie z.B. Cumol, Triphenylphosphan, Thioanisol oder Alkene untersucht werden, da die hier behandelten Substrate Adamantan und Cyclohexan vergleichsweise stabile CH-Bindungen aufweisen. Allerdings muss dabei auch immer die Blindaktivität gegenüber dem bisher verwendeten Oxidationsmittel *m*CPBA beachtet werden. Des Weiteren wäre die Charakterisierung der aktiven Spezies wie die hier vorgeschlagenen $Ni^{III}=O$ bzw. $Ni^{IV}=O$ Verbindungen entscheidend für eine Verifizierung des von Itoh *et al.* vorgeschlagenen Mechanismus.^[81] Dies könnte über spektroskopische Methoden wie UV-Vis-NIR, ESR oder eine Kombination dieser beiden Methoden mit der *Stopped-Flow* Technik gelingen. Der Reaktionspfad über die Homolyse der *m*CPBA könnte über den Nachweis von Ni^I -Spezies im Reaktionsgemisch bzw. von CO_2 im Gasraum über der Lösung verifiziert werden. Sobald die aktive Spezies bekannt ist, sollten Untersuchungen zur Kinetik der Oxidation der verschiedenen Substrate erfolgen, die mit den Ergebnissen aus Kapitel 3 verglichen werden können. Die DFT bietet ein großes Potential zur Vorhersage derivatisierter Bispidin-Liganden für die Stabilisierung von $Ni=O$ Spezies.

6. EXPERIMENTELLER TEIL

6.1. ALLGEMEINE ANGABEN

Methoden und Materialien

Die für die Synthesen und Messungen verwendeten Chemikalien wurden entweder bei der Chemikalienausgabe des chemischen Instituts bzw. dem Theoretikum der Universität Heidelberg erworben oder bei den Firmen Acros (Geel, Belgien), ABCR (Karlsruhe, Deutschland), Fisher (Hampton, USA), Sigma-Aldrich (München, Deutschland) und VWR (Darmstadt, Deutschland) gekauft. Die Chemikalien wurden im höchstmöglich erhältlichen Reinheitsgrad und mit Ausnahme der *m*CPBA ohne weitere Aufreinigung verwendet. Deuterierte Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero (Kastellaun, Deutschland) erworben, absolute Lösungsmittel bereits als solche (wenn möglich über Molsieb) gekauft.

Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss wurden mit gängigen Spritzen-Septum- bzw. Schlenk-Techniken unter Argon-Schutzatmosphäre oder alternativ in einer Glovebox (Labmaster 130, 1250/780) der Firma MBraun (Garching, Deutschland) durchgeführt. Alle verwendeten Gase wurden in möglichst hohen Reinheitsgraden gekauft und bei Bedarf über Kupferoxid und Phosphorpentoxid getrocknet. Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Arbeiten bei Raumtemperatur (RT) und Atmosphärendruck vollzogen.

Elementaranalysen

Alle Elementaranalysen wurden im Chemischen Institut der Universität Heidelberg an einem Elementar (Hanau, Deutschland) vario MICRO cube Instrument durchgeführt.

Massenspektren

Sämtliche Massenspektren wurden im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg an einem Bruker Apex-Qe hybrid 9.4 T FT-ICR-Gerät mit Apollo II MTP-Ionenquelle (im positiven (+)-Modus) gemessen.

UV-Vis-NIR-Messungen

Die UV-Vis-NIR-Spektren wurden entweder an einem TIDAS II der Firma J&M Analytik (Essingen-Dauerwang, Deutschland) oder einer Kombination aus einem Agilent 8453 UV-Vis-NIR-Gerät (Santa Clara, USA) und einer Tieftemperatur-Kühleinheit der Firma Unisoku (Osaka, Japan) gemessen. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ angegeben.

Elektrochemie

Die elektrochemischen Messungen mit den Methoden Cyclovoltammetrie (CV), *square wave voltammetry* (SWV) und *differential pulse voltammetry* (DPV) wurden an einer „CH Instruments (Austin, USA) Electrochemical Workstation CHI660D“ durchgeführt. Dabei wurde, sofern nicht anders vermerkt, mit einer 0.1 M Leitsalzlösung von Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat (TBAHP) in trockenem und entgastem Acetonitril (MeCN) gearbeitet. Als Referenz diente eine Silber- / Silbernitrat-Elektrode (0.01 M AgNO_3 in 0.1 M TBAHP), deren Potential vor jeder Messreihe mit Ferrocen (Fc) überprüft wurde. Alle Redox-Potentiale in dieser Arbeit sind gegen das Redox-Paar Fc/Fc^+ angegeben.

Gaschromatographie

Alle gaschromatographischen Trennungen wurden an einem Varian GC3900 mit einem CP-8410 Autosampler der Firma Agilent (Santa Clara, USA) auf einer BP-10 Säule (30 m, 0.25 mm, 0.25 μm Schichtdicke) der Firma SGE (Victoria, Australien) durchgeführt. Als Trägergas wurde Helium eingesetzt. Detektiert und quantifiziert wurde mit einem Flammenionisations-Detektor (FID).

Spektroelektrochemie

Die Versuche zur Spektroelektrochemie wurden mit einer Kombination der oben genannten Elektrochemie-Station und des TIDAS II-Spektrometers unter Verwendung einer der Spektroelektrochemie-Küvette „SEC-C Thin Layer Quartz Crystal Spectroelectrochemical Cell“ (ALS) durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente hier ein Pt-Netz und als Gegenelektrode ein Pt-Draht; beide Elektroden wurden direkt in den 0.1 cm langen Strahlengang der Küvette eingesetzt.

6.2. AUFREINIGUNG VON *meta*-CHLORPERBENZoesÄURE

Beim Umgang mit reiner *m*CPBA ist besondere Vorsicht geboten, da eine explosionsartige Zersetzung möglich ist!

Sofern nicht anders vermerkt, wurde das Oxidationsmittel *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) vor der Verwendung aufgereinigt. Bei allen Arbeitsschritten ist zu beachten, dass die Zersetzung von *m*CPBA durch Wärme, Licht und den Kontakt zu Glasoberflächen beschleunigt wird; daher sollte die Aufreinigung zügig erfolgen und die *m*CPBA schnellstmöglich zur Lagerung in ein Plastikgefäß überführt werden. Kommerziell ist *m*CPBA nur mit einer Reinheit von ca. 70% verfügbar (die weiteren Hauptbestandteile sind *meta*-Chlorbenzoesäure (*m*CBA) und Wasser). Die Aufreinigung erfolgt nach einem literaturbekannten Prozess^[227], bei dem die *m*CPBA (35 g, 70%ig) in Diethylether (250 mL) gelöst und drei Mal mit einer Pufferlösung (je 150 mL) gewaschen wird. Für die Pufferlösung werden NaOH (410 mL, 0.1 M) und KH₂PO₄ (250 mL, 0.2 M) gemischt und mit destilliertem Wasser auf einen Liter aufgefüllt. Die so erhaltene Lösung sollte einen pH-Wert von 7.5 aufweisen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Auf diese Weise wird eine Reinheit der *m*CPBA von ca. 95% erreicht.

Die Reinheit der *m*CPBA kann mittels iodometrischer Titration bestimmt werden.^[228] Dazu werden drei Äquivalente (je 25 mL) einer methanolischen *m*CPBA-Lösung (100 mL, 0.5%ig, 0.5 g *m*CPBA) titriert. Zur Vorbereitung wird eine KI-Lösung (50 mL, 0.2 M, 1.65 g KI) mit H₂SO₄ (1.0 M) auf einen pH von ca. 1 eingestellt und anschließend langsam ein Äquivalent (25 mL) der *m*CPBA-Lösung zugegeben. Vor der Titration wird diese Lösung für 45 Minuten bei RT gerührt. Es wird mit einer Na₂S₂O₃-Maßlösung (0.1 M) titriert bis die Lösung nur noch schwach gelb gefärbt ist. Nach Zugabe von ca. 2 mL Stärkelösung (0.4 g, 50 mL) wird bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung zu Ende titriert. Dabei entsprechen 1.0 mL Maßlösung 8.63 mg reiner *m*CPBA. Bei einer Reinheit von 100% werden so ca. 15 mL Maßlösung benötigt.

6.3. DURCHFÜHRUNG DER OXIDATIONSREAKTIONEN

Sämtliche Reaktionen zur Bestimmung von TONs der verschiedenen Ni^{II}-Komplexe wurden bei RT unter Argon-Schutzatmosphäre in einem Lösungsmittelgemisch aus trockenem MeCN und trockenem DCM durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wird dem Reaktionsvolumen eine Lösung des internen Standards Nitrobenzol zugegeben und das Gemisch über eine Pipetten-Säule (gefüllt mit Kieselgel und MgSO₄) filtriert, um den Metallkomplex zu entfernen. Durch das Entfernen des Komplexes wird die Reaktion als beendet betrachtet. Anschließend wird mit den Lösungsmitteln MeCN oder DCM gespült. Aus dem so erhaltenen Volumen wird ein Aliquot von 1.0 mL für die GC-Messung entnommen.

Aufgrund verschiedener Löslichkeiten der Substrate Cyclohexan, Adamantan und 9,10-Dihydroanthracen werden die Lösungen unterschiedlich zusammengesetzt.

Cyclohexan

Für die Reaktionen mit dem Substrat Cyclohexan werden folgende Lösungen zusammengegeben: 0.5 mL Ni^{II}-Komplex-Lösung (1.8 mM, in trockenem MeCN), 1.0 mL Oxidationsmittel *m*CPBA (900 mM, in trockenem MeCN) und 0.8 mL Cyclohexan (pur, entspricht ca. 7.5 mmol). Zur besseren Löslichkeit des Cyclohexans werden 0.7 mL DCM zugegeben. Es resultieren daraus ein Gesamtvolumen von 3.0 mL und Konzentrationen von 0.3 mM Ni^{II}-Komplex, 300 mM *m*CPBA und 2500 mM Substrat. Nach 2 h Reaktionszeit wird 1.0 mL Nitrobenzol-Lösung (7.0 mM, in trockenem MeCN) zugegeben, über eine Pipetten-Säule filtriert und mit 1.0 mL trockenem MeCN nachgespült. Es wird ein Fünftel der gefilterten Lösung (1.0 mL) für die GC-Messung entnommen.

Adamantan

Für die Reaktionen mit dem Substrat Adamantan werden folgende Lösungen zusammengegeben: 0.3 mL Ni^{II}-Komplex-Lösung (2.6 mM, in trockenem MeCN), 0.7 mL Oxidationsmittel *m*CPBA (571 mM, in trockenem MeCN) und 3.0 mL Adamantan-Lösung (400 mM, in trockenem DCM). Es resultieren daraus ein Gesamtvolumen von 4.0 mL und Konzentrationen von 0.2 mM Ni^{II}-Komplex, 100 mM *m*CPBA und 300 mM Substrat. Nach

2 h Reaktionszeit werden 4.0 mL Nitrobenzol-Lösung (4.0 mM, in trockenem DCM:MeCN 3:1) zugegeben, über eine Pipetten-Säule filtriert und mit 12.0 mL trockenem DCM nachgespült. Es wird ein Zwanzigstel der gefilterten Lösung (1.0 mL) für die GC-Messung entnommen.

9,10-Dihydroanthracen

Für die Reaktionen mit dem Substrat 9,10-Dihydroanthracen (9,10-DHA) werden folgende Lösungen zusammengegeben: 0.3 mL Ni^{II}-Komplex-Lösung (2.6 mM, in trockenem MeCN), 0.7 mL Oxidationsmittel *m*CPBA (1.14 M, in trockenem MeCN) und 3.0 mL 9,10-DHA-Lösung (533 mM, in trockenem DCM). Es resultieren daraus ein Gesamtvolumen von 4.0 mL und Konzentrationen von 0.2 mM Ni^{II}-Komplex, 200 mM *m*CPBA und 400 mM Substrat. Nach 2 h Reaktionszeit werden 2.0 mL Nitrobenzol-Lösung (4.0 mM, in trockenem DCM:MeCN 3:1) zugegeben, über eine Pipetten-Säule filtriert und mit 14.0 mL trockenem DCM nachgespült. Es wird ein Zwanzigstel der filtrierten Lösung (1.0 mL) für die GC-Messung entnommen.

6.4. PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG DER GC-MESSUNGEN

6.4.1. MESSUNGEN

Die GC-Messungen wurden ausgehend von einer 1.0 mL Probe und 1.0 μ L Injektionsvolumen durchgeführt. Als Messmethode wurden folgende Einstellungen getätigt: Injektortemperatur 250 °C, Detektortemperatur (FID) 280 °C, Gasfluss im Detektor 25 mL/min Helium, 30 mL/min Wasserstoff und 300 mL/min synthetische Luft, Trägergasfluss auf der Säule 0.9 mL/min. Das Heizprogramm der Säule ist in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29: Heizprogramm für den Säulenofen des Varian GC3900. Gültig für alle Messungen.

Heizen mit [°C/min]	Temperatur [°C]	Halten für [min]
0	40	1
15	110	4
49	250	6
10	270	2

Als interner Standard diente Nitrobenzol. Die unter diesen Bedingungen auftretenden Retentionszeiten der zu detektierenden und z.T. zu quantifizierenden Spezies sind in Tabelle 30 aufgelistet.

Tabelle 30: Retentionszeiten der zu analysierenden Spezies bei Verwendung der oben beschriebenen Messmethode am Varian GC3900.

Substanz	Retentionszeit [min]	Substanz	Retentionszeit [min]
Chlorbenzol	5.85	Nitrobenzol	11.00
Cyclohexylchlorid	6.41	1-Adamantanol	12.15
Cyclohexanol	7.07	ϵ -Caprolacton	12.18
Cyclohexanon	7.36	2-Adamantanol	12.50
Adamantan	9.24	2-Adamantanon	12.61

6.4.2. KALIBRIERUNG

Die Kalibrierung des Varian GC3900-Gaschromatographen erfolgte auf einen internen Standard, hier Nitrobenzol, welches eine ausreichende chemische Stabilität gegenüber allen verwendeten Reagenzien und eine von allen anderen Spezies ausreichend verschiedene Retentionszeit im Chromatogramm (siehe Tabelle 30) aufweist. Im Detail wurden zur Kalibrierung die Peak-Flächen der zu quantifizierenden Spezies und des internen Standards herangezogen. Dabei wurde die Menge an eingesetztem Standard nicht verändert und das Verhältnis Q von zu quantifizierender Spezies zu Standard variiert.

Kalibrierung der Oxidationsprodukte von Cyclohexan

Die Kalibrierung auf die durch die Oxidation von Cyclohexan zu erwartenden Spezies Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylchlorid sowie ϵ -Caprolacton wurde anhand sechs verschiedener Verhältnisse Q_{1-6} durchgeführt, wobei zu jedem Verhältnis drei Messpunkte aufgezeichnet wurden. Die Kalibrationsgerade wurde durch den Durchschnitt der je drei Messpunkte gelegt. Kalibriert wurde mit Proben von 1.0 mL Volumen und 1.0 μ L Einspritzvolumen. Die Stoffmengen von internem Standard und zu bestimmender Spezies (Produkt) sowie das entsprechende Verhältnis Q sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

Tabelle 31: Stoffmengen n der zu quantifizierenden Spezies (Produkt) und des internen Standards [μ mol] sowie das entsprechende Stoffmengenverhältnis Q .

Q	0.25	1	5	10	15	20
n (Produkt) [μ mol]	0.20	0.80	4.00	8.00	12.0	16.0
n (Standard) [μ mol]	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80

Die Kalibrationsproben wurden mit zwei Produkt-Maßlösungen verschiedener Konzentration (4 mM Produktlösung 1 und 20 mM Produktlösung 2) und einer Standard-Maßlösung (8 mM Nitrobenzol) vorbereitet. Es wurde jeweils nur eine Produktlösung 1 und 2 für alle zu quantifizierenden Spezies hergestellt, wodurch in einer Messung alle der vier oben genannten Oxidationsprodukte auf einmal kalibriert werden können. Durch Mischen von Produkt- und Standard-Maßlösung und Auffüllen mit Lösungsmittel auf 1.0 mL wurden so die Proben in gewünschter Zusammensetzung erhalten. Die Volumina an Maßlösung und Lösungsmittel sind in Tabelle 32 zusammengetragen.

Tabelle 32: Zusammensetzung der Kalibrationsproben für die Stoffmengenverhältnisse Q . Angaben in μL .
^aProduktlösung 1, ^bProduktlösung 2.

Q	0.25	1	5	10	15	20
Standardlösung [μL]	100	100	100	100	100	100
Produktlösung [μL]	50 ^a	200 ^a	200 ^b	400 ^b	600 ^b	800 ^b
Lösungsmittel [μL]	850	700	700	500	300	100

Kalibrierung der Oxidationsprodukte von Adamantan

Die Kalibrierung auf die durch die Oxidation von Adamantan zu erwartenden Spezies verläuft analog der Methode von Cyclohexan. Die Oxidationsprodukte sind hier 1-Adamantanol, 2-Adamantanol und 2-Adamantanon. Zudem kann aufgrund der passenden Retentionszeit auch das Edukt Adamantan quantifiziert werden. Bei der Kalibrierung wurden hier sieben verschiedene Verhältnisse Q_{1-7} verwendet. Auch hier wurde mit zwei Produkt-Maßlösungen verschiedener Konzentrationen (2 mM Produktlösung 1 und 26.7 mM Produktlösung 2) sowie einer Standard-Maßlösung (4 mM) gearbeitet. Die Stoffmengenzusammensetzung und -verhältnisse sowie die Zusammensetzung der Kalibrationsproben sind in Tabelle 33 und Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 33: Stoffmengen n der zu quantifizierenden Spezies (Produkt) und des internen Standards [μmol] sowie das entsprechende Stoffmengenverhältnis Q .

Q	0.5	1	10	20	30	40	50
n (Produkt) [μmol]	0.20	0.40	4.00	8.0	12.0	16.0	20.0
n (Standard) [μmol]	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40

Tabelle 34: Zusammensetzung der Kalibrationsproben für die Stoffmengenverhältnisse Q . Angaben in μL .
^aProduktlösung 1, ^bProduktlösung 2.

Q	0.5	1	10	20	30	40	50
Standardlösung [μL]	100	100	100	100	100	100	100
Produktlösung [μL]	100 ^a	200 ^a	150 ^b	300 ^b	450 ^b	600 ^b	750 ^b
Lösungsmittel [μL]	800	700	750	600	450	300	150

6.5. PRAKTISCHE DURCHFÜHRUNG DER QM-RECHNUNGEN

Alle Rechnungen wurden mit dem Softwarepaket Gaussian09 (Rev. D.01)^[175] der Gaussian Inc. auf dem Rechencluster bwForCluster JUSTUS^[229] der Universität Ulm durchgeführt. Alle Strukturen wurden als *open shell* Systeme in der Gasphase mit DFT-Methoden unter Verwendung des hybriden Funktionals B3LYP^[156,185] und des Basissatzes def2-TZVP von Ahlrich *et al.*^[169,171] optimiert. Zur Verifizierung von Minima oder Sattelpunkten erster Ordnung (für Übergangszustände) auf der Potentialenergiehyperfläche wurden für alle Strukturen Frequenzrechnungen durchgeführt. Lösungsmittelleffekte wurden durch *single points* oder Geometrieoptimierungen mit dem *polarized continuum model* (PCM)^[186-189] und MeCN als Lösungsmittel untersucht. Grundsätzlich werden in dieser Arbeit alle Energien in kJ/mol angegeben.

Beispielhafte Input-Zeilen der verschiedenen Rechnungsarten (Geometrieoptimierungen, Frequenzanalysen etc.) sind im Folgenden zusammengefasst:

Geometrieoptimierung (Gasphase):

```
#p opt=tight scf=(tight,xqc) ub3lyp/def2TZVP 5d 7f ginput gfoldprint
```

Frequenzanalyse (Gasphase):

```
#p freq scf=(tight,xqc) ub3lyp/def2TZVP 5d 7f ginput gfoldprint
```

Suche nach einem Übergangszustand 1. Ordnung (Gasphase):

```
#p opt=(tight,ts,noigentest,calcfc) scf=(tight,xqc) ub3lyp/def2TZVP 5d 7f ginput
gfoldprint
```

IRC (*intrinsic reaction coordinate*) Rechnungen (Gasphase); das Einlesen des Checkpoint-Files einer vorangegangenen Frequenzrechnung ist entscheidend für das Auslesen der Kraftkonstanten (imaginären Frequenzen).

```
#p guess=check IRC=(HPC,readcartesianFC,report=cartesians) ub3lyp 5d 7f def2tzvp
ginput gfoldprint scf=(tight,xqc)
```

Zur Analyse der Systeme mit Lösungsmittelmodell wurde in der Input-Zeile aller Rechnungstypen die folgende Zeile hinzugefügt (bspw. MeCN als Lösungsmittel):

```
scrf=(pcm,solvent=acetonitrile)
```


6.6. SYNTHESSEN

6.6.1. LIGANDSYNTHESSEN

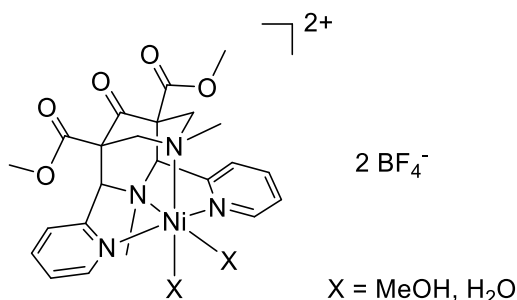
Die Synthese sämtlicher in dieser Arbeit verwendeter Liganden ist bereits in der Literatur bekannt und wird nicht weiter behandelt. Es ist für die entsprechenden Liganden folgende Literatur heranzuziehen: L^1 [230], L^2 [55] und L^3 [55,230].

6.6.2. KOMPLEXSYNTHESSEN

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1):

Sofern nicht anders vermerkt, wurden sämtliche Komplexsynthesen nach AAV1 durchgeführt. Es werden äquimolare Mengen des Liganden und des Metallsalzes gelöst (i.d.R. in Methanol) und unter Rühren und bei Raumtemperatur (RT, 25 °C) zusammengegeben (eine Schutzgasatmosphäre ist nicht erforderlich). Die Komplexbildung ist an einem charakteristischen Farbumschlag erkennbar. Es wird für 12 h gerührt und im Vakuum eingeeengt. Kristallisiert der Komplex unter diesen Bedingungen aus, wird nach vollständiger Kristallisation filtriert, mit dem genannten Lösungsmittel gewaschen und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet. Ist unter den genannten Bedingungen keine Kristallisation zu beobachten, wird das Lösungsmittel komplett im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend in dem bei der jeweiligen Komplexsynthese angegebenen Lösungsmittelgemisch umkristallisiert.

Die angegebenen molaren Massen der Komplexe wurden mittels der Elementaranalysen bestimmt.

Synthese von $[(L^1)Ni^{II}(MeOH)(H_2O)_2](BF_4)_2$:

Nach AAV1 wird L^1 (5.53 g, 12.61 mmol) mit $Ni(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$ (4.29 g, 12.61 mmol) umgesetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Rühren bei RT für weitere 12 h wird das Produkt als blaues Pulver (8.46 g, 11.45 mmol, 91%) erhalten.

$[Ni^{II}(L^1)(BF_4)_2] \cdot MeOH \cdot 2 H_2O$: 738.86 g/mol (JS059)

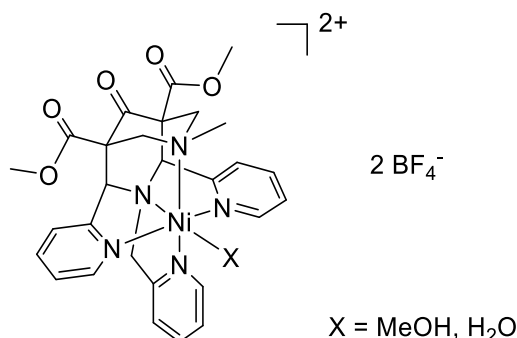
Elementaranalyse (33956): $C_{24}H_{34}B_2F_8N_4NiO_8$

gefunden [%]	C 38.83	H 4.78	N 7.78
berechnet [%]	C 39.01	H 4.64	N 7.58

HR-MS (ESI+): m/z : 527.14512 $[Ni(L^1)(MeO)]^+$ (6.9% rel. Int.), berechnet: 527.14351.

UV-Vis-NIR-Spektrum, 25 °C, MeCN (λ_{max} (ϵ)): 529 nm (12.6), 591 nm (7.5), 792 nm (16.5), 831 nm (17.5), 948 nm (11.6).

Elektrochemie, 25 °C, MeCN, vs. Fc / Fc^+ [V]: (CV nicht eindeutig zugeordnet), SWV +1.476, +1.276, +1.112, -1.404, -1.716; DPV +1.536, +1.304, +1.096, -1.384, -1.716.

Synthese von $[(L^2)Ni^{II}(MeOH)(H_2O)_2](BF_4)_2$:

Nach AAV1 wird L^2 (0.35 g, 0.68 mmol) mit $Ni(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$ (0.23 g, 0.68 mmol) umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wird in einem Lösungsmittelgemisch aus MeCN und 1,4-Dioxan (3:1) umkristallisiert. Das Produkt wird in Form violetter Kristalle (0.47 g, 0.58 mmol, 85%) erhalten.

$[Ni^{II}(L^2)(BF_4)_2] \cdot MeOH \cdot 2 H_2O$: 815.94 g/mol (JS068)

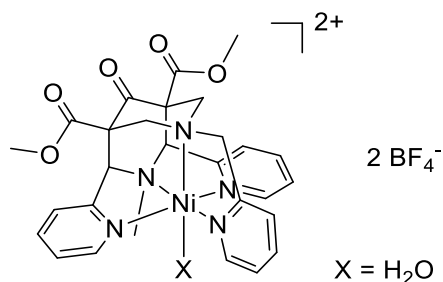
Elementaranalyse (39293): $C_{29}H_{37}B_2F_8N_5NiO_8$

gefunden [%]	C 42.47	H 4.52	N 8.43
berechnet [%]	C 42.69	H 4.57	N 8.58

HR-MS (ESI+): m/z : 636.19755 $[Ni(L^2)(MeOH)(MeO)]^+$ (100% rel. Int.), berechnet: 636.19627.

UV-Vis-NIR-Spektrum, 25 °C, MeCN (λ_{max} (ϵ)): 426 nm (11.7), 531 nm (16.3), 797 nm (19.2), 879 nm (20.5), 968 nm (13.9).

Elektrochemie, 25 °C, MeCN, vs. Fc/Fc^+ [V]: CV ($E_{1/2}$) +1.366, -1.841; SWV +1.412, -1.852; DPV +1.392, -1.856.

Synthese von $[(L^3)Ni^{II}(H_2O)_3](BF_4)_2$:

Nach AAV1 wird L^3 (0.77 g, 1.49 mmol) mit $Ni(BF_4)_2 \cdot 6 H_2O$ (0.51 g, 1.49 mmol) umgesetzt. Nach Einengen des Reaktionsgemischs und anschließender Etherdiffusion wird das Produkt als violetter Feststoff (1.06 g, 1.32 mmol, 89%) erhalten.

$[Ni^{II}(L^3)(BF_4)_2] \cdot 3 H_2O$: 801.92 g/mol (JS012)

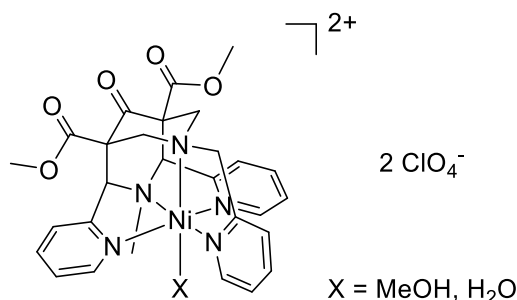
Elementaranalyse (32811): $C_{28}H_{35}B_2F_8N_5NiO_8$

gefunden [%]	C 42.07	H 4.36	N 8.60
berechnet [%]	C 41.94	H 4.40	N 8.73

HR-MS (ESI⁺): m/z: 610.16041 $[Ni(L^3)(H_2O)F]^+$ (100% rel. Int.), berechnet: 610.16064.

UV-Vis-NIR-Spektrum, 25 °C, MeCN (λ_{max} (ϵ)): 533 nm (18.5), 590 nm (12.6), 793 nm (21.9), 841 nm (23.6), 904 nm (21.4).

Elektrochemie, 25 °C, MeCN, vs. Fc/Fc^+ [V]: CV ($E_{1/2}$) +1.410, -1.697; SWV +1.428, -1.712; DPV +1.420, -1.700.

Synthese von $[\text{L}^3\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$:

Nach AAV1 wird L^3 (1.55 g, 3.00 mmol) mit $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1.10 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das Produkt wird als violetter Feststoff (2.27 g, 2.75 mmol, 92%) erhalten.

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^3)(\text{ClO}_4)_2] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 823.21 g/mol (JS020)

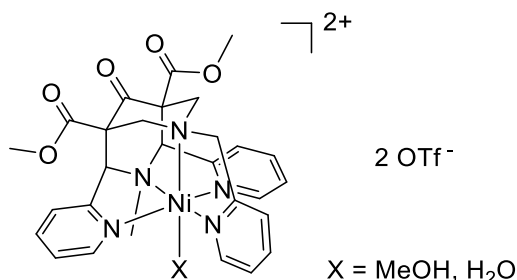
Elementaranalyse (34308): $\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{NiO}_{15}$

gefunden [%]	C 42.21	H 4.86	N 8.35
berechnet [%]	C 42.31	H 4.29	N 8.51

HR-MS (ESI+): m/z : 704.12652 $[\text{Ni}(\text{L}^3)(\text{MeOH})(\text{ClO}_4)]^+$ (100% rel. Int.), berechnet: 704.12639.

UV-Vis-NIR-Spektrum, 25 °C, MeCN (λ_{max} (ϵ)): 529 nm (16.3), 586 nm (10.1), 793 nm (21.3), 828 nm (22.6), 947 nm (15.1).

Elektrochemie, 25 °C, MeCN, vs. Fc / Fc^+ [V]: CV ($E_{1/2}$) +1.306, -1.757; SWV +1.312, -1.776; DPV +1.308, -1.772.

Synthese von $[(L^3)Ni^{II}(MeOH)(H_2O)_2](OTf)_2$:

Nach AAV1 wird L^3 (0.81 g, 1.58 mmol) mit $Ni(OTf)_2$ (0.56 g, 1.58 mmol) in Nitromethan umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das violette Rohprodukt in einem Lösungsmittelgemisch aus DCM und Cyclohexan (3:1) umkristallisiert. Das Produkt wird in Form violetter Kristalle (1.16 g, 1.23 mmol, 78%) erhalten.

$[Ni^{II}(L^3)(OTf)_2] \cdot MeOH \cdot 2 H_2O$: 940.46 g/mol (JS044_1/JS044_2)

Elementaranalyse (36161): $C_{31}H_{37}F_6N_5NiO_{14}S_2$

gefunden [%]	C 39.36	H 4.09	N 7.52
berechnet [%]	C 39.59	H 3.97	N 7.45

HR-MS (ESI⁺): m/z: 740.11444 $[Ni(L^3)(OTf)(H_2O)]^+$ (100% rel. Int.), berechnet: 740.11426.

UV-Vis-NIR-Spektrum, 25 °C, MeCN (λ_{max} (ϵ)): 530 nm (20.1), 589 nm (13.3), 794 nm (24.2), 833 nm (25.7), 897 nm (23.2).

Elektrochemie, 25 °C, MeCN, vs. Fc/Fc^+ [V]: CV ($E_{1/2}$) +1.327, -1.772; SWV +1.312, -1.752; DPV +1.308, -1.756.

7. ANHANG

7.1. ELEKTROCHEMIE

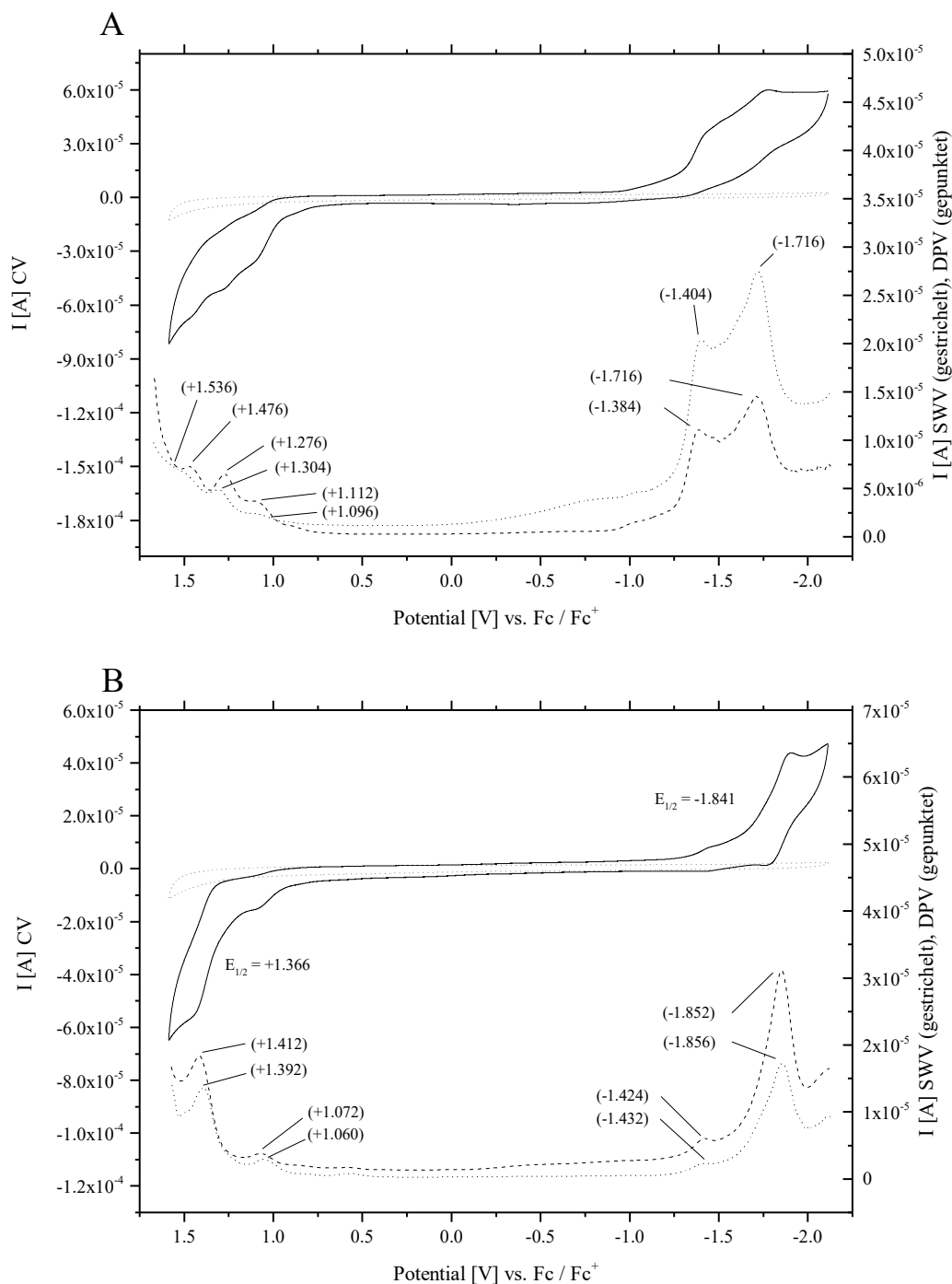


Abbildung 35: CV (durchgezogen, mit gepunkteter Grundlinie), SWV (gestrichelt) und DPV (gepunktet) von $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ (A) und $[(L^2)Ni^{II}](BF_4)_2$ (B) in trockenem MeCN (0.1 M TBAHP) bei 25 °C. GC-Arbeits-, Pt-Gegen- und 0.01 M Ag/AgNO₃-Referenzelektrode. Potentiale gegeben gegen Fc / Fc^+ .

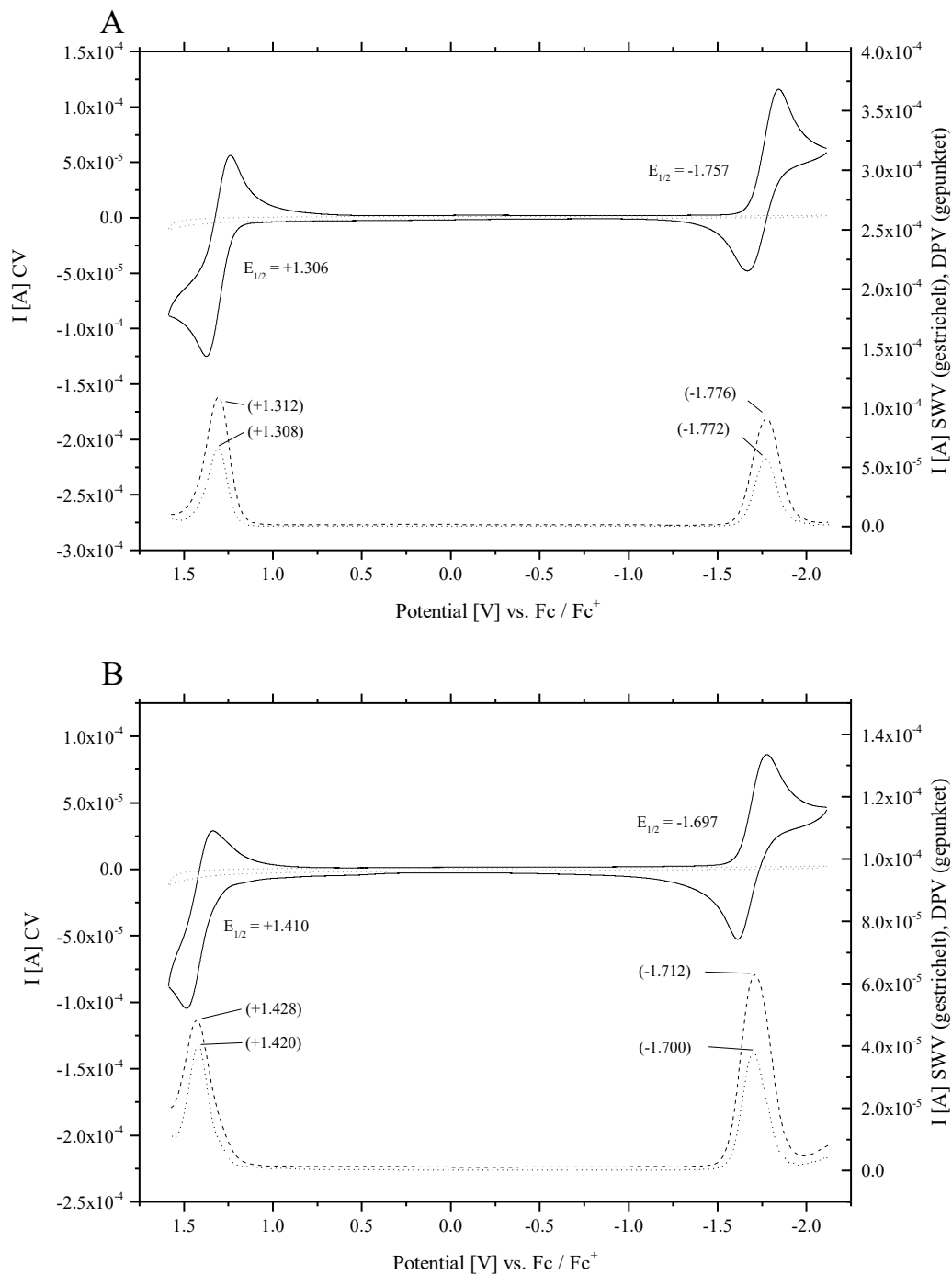


Abbildung 36: CV (durchgezogen, mit gepunkteter Grundlinie), SWV (gestrichelt) und DPV (gepunktet) von $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ (A) und $[(L^3)Ni^{II}](BF_4)_2$ (B) in trockenem MeCN (0.1 M TBAHP) bei 25 °C. GC-Arbeits-, Pt-Gegen- und 0.01 M Ag/AgNO₃-Referenzelektrode. Potentiale gegeben gegen Fc / Fc^+ .

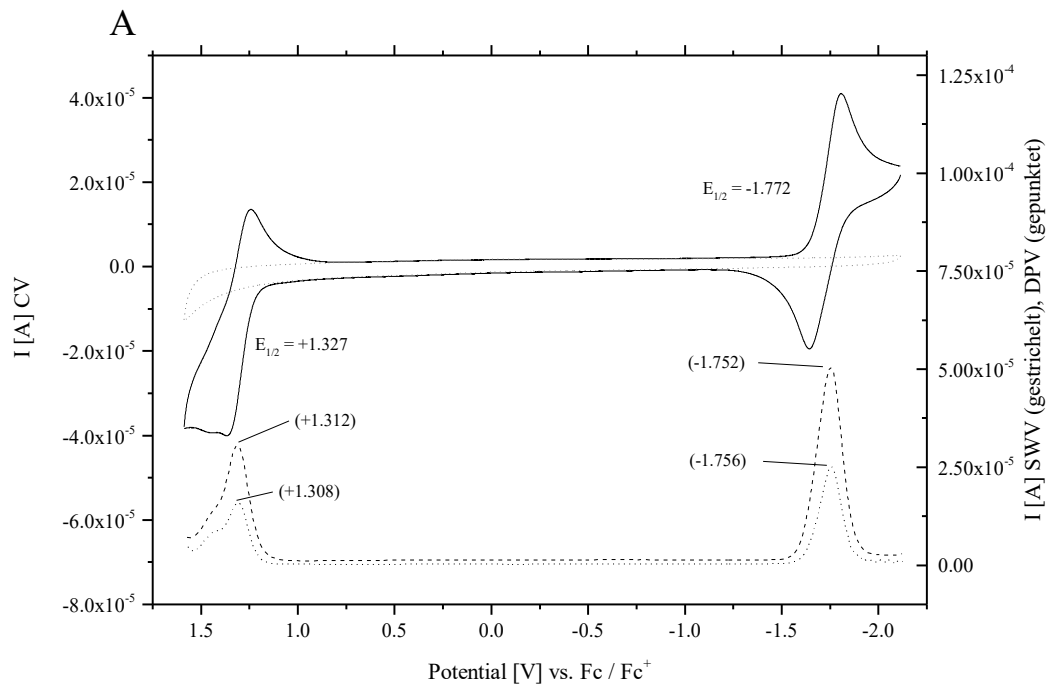


Abbildung 37: CV (durchgezogen, mit gepunkteter Grundlinie), SWV (gestrichelt) und DPV (gepunktet) von $[(L^3)Ni^{II}](OTf)_2$ (A) in trockenem MeCN (0.1 M TBAHP) bei 25 °C. GC-Arbeits-, Pt-Gegen- und 0.01 M Ag/AgNO₃-Referenzelektrode. Potentiale gegeben gegen Fc / Fc^+ .

7.2. UV-Vis-NIR-SPEKTROSKOPIE

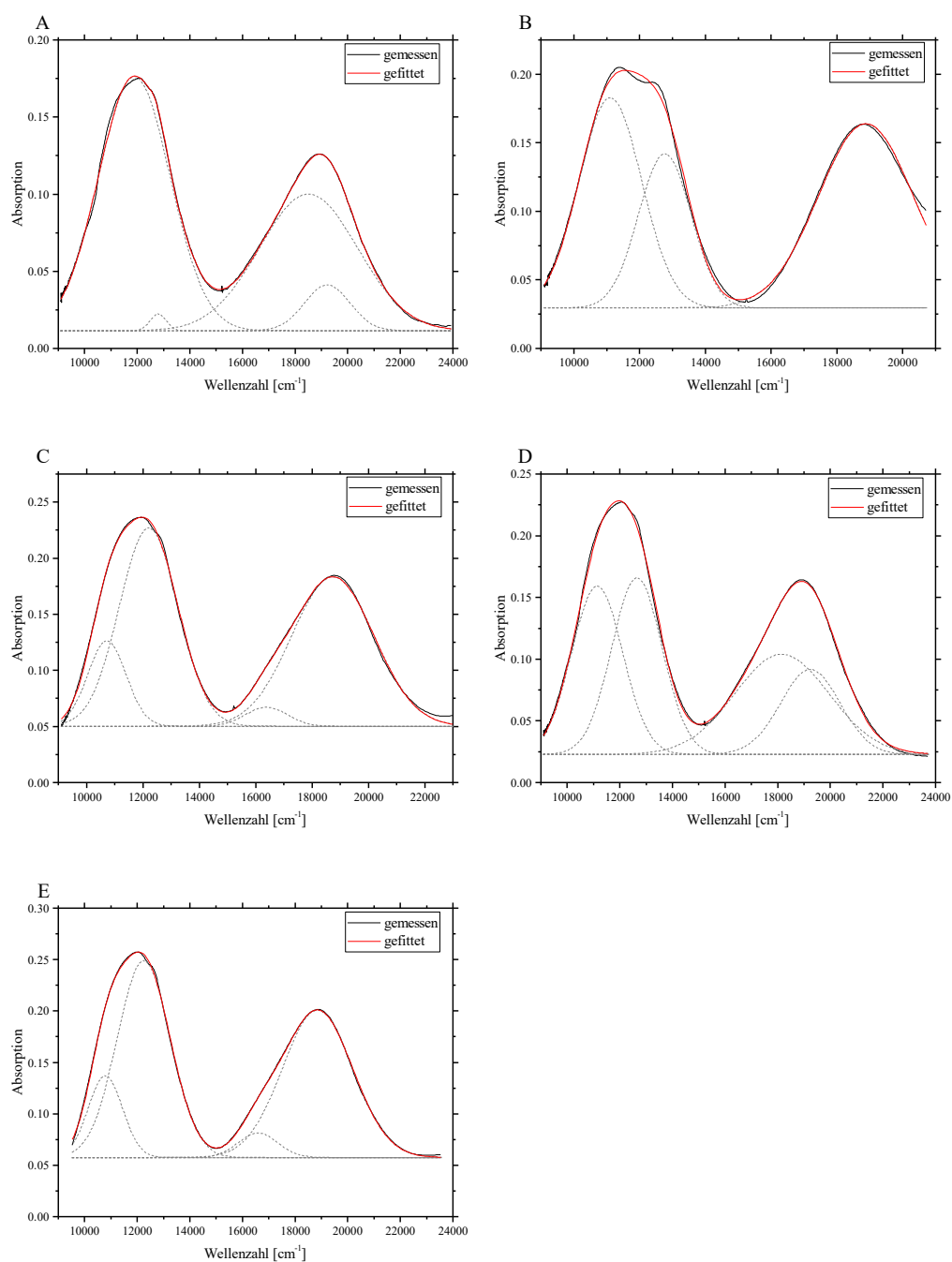


Abbildung 38: UV-Vis-NIR-Spektren (schwarze Linien) und Gaußkurven-Analyse (rote Linie) der Komplexe $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ (A), $[(L^1)Ni^{II}](BF_4)_2$ (B), $[(L^3)Ni^{II}](BF_4)_2$ (C), $[(L^3)Ni^{II}](ClO_4)_2$ (D) und $[(L^3)Ni^{II}](OTf)_2$ (E). 10 mM Komplex gemessen in trockenem MeCN bei 25 °C (Pfadlänge 1 cm).

7.3. UMSÄTZE DER OXIDATIONSREAKTIONEN

Tabelle 35: Umsätze [μmol] aus den Oxidationsreaktionen von Cyclohexan für die Produkte Cyclohexanol und Cyclohexanon. Die gegebenen Stoffmengen wurden nach 2 h Reaktionszeit (unter Argon) bei 298.15 K per GC-Messung erhalten. Die Konzentrationen der Reaktionspartner sind: 0.3 mM Ni^{II} -Komplex, 300 mM *m*CPBA und 2500 mM Cyclohexan. Es wurden jeweils drei unabhängige Messungen durchgeführt.

	Cyclohexanol	Cyclohexanon	Gesamt
Blindprobe	3.0 ± 0.6	1.8 ± 0.4	4.9 ± 0.9
$[(\text{L}^1)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$	53.3 ± 18.4	14.4 ± 3.7	67.7 ± 22.0
$[(\text{L}^2)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$	3.5 ± 0.5	1.9 ± 0.3	5.4 ± 0.7
$[(\text{L}^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$	3.0 ± 0.6	2.0 ± 0.1	5.1 ± 0.7

Tabelle 36: Umsätze [μmol] aus den Oxidationsreaktionen von Adamantan für die Produkte 1-Adamantanol, 2-Adamantanol und 2-Adamantanon. Die gegebenen Stoffmengen wurden nach 2 h Reaktionszeit (unter Argon) bei 298.15 K per GC-Messung erhalten. Die Konzentrationen der Reaktionspartner sind: 0.2 mM Ni^{II} -Komplex, 100 mM *m*CPBA und 300 mM Adamantan. Es wurden jeweils drei unabhängige Messungen durchgeführt.

	1-Adamantanol	2-Adamantanol	2-Adamantanon	Gesamt
Blindprobe	0.9 ± 0.3	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.1 ± 0.3
$[(\text{L}^1)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$	33.2 ± 4.3	7.5 ± 1.3	2.6 ± 0.6	43.3 ± 6.1
$[(\text{L}^2)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{BF}_4)_2$	0.8 ± 0.2	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.0 ± 0.3
$[(\text{L}^3)\text{Ni}^{\text{II}}](\text{ClO}_4)_2$	3.7 ± 1.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	3.9 ± 1.0

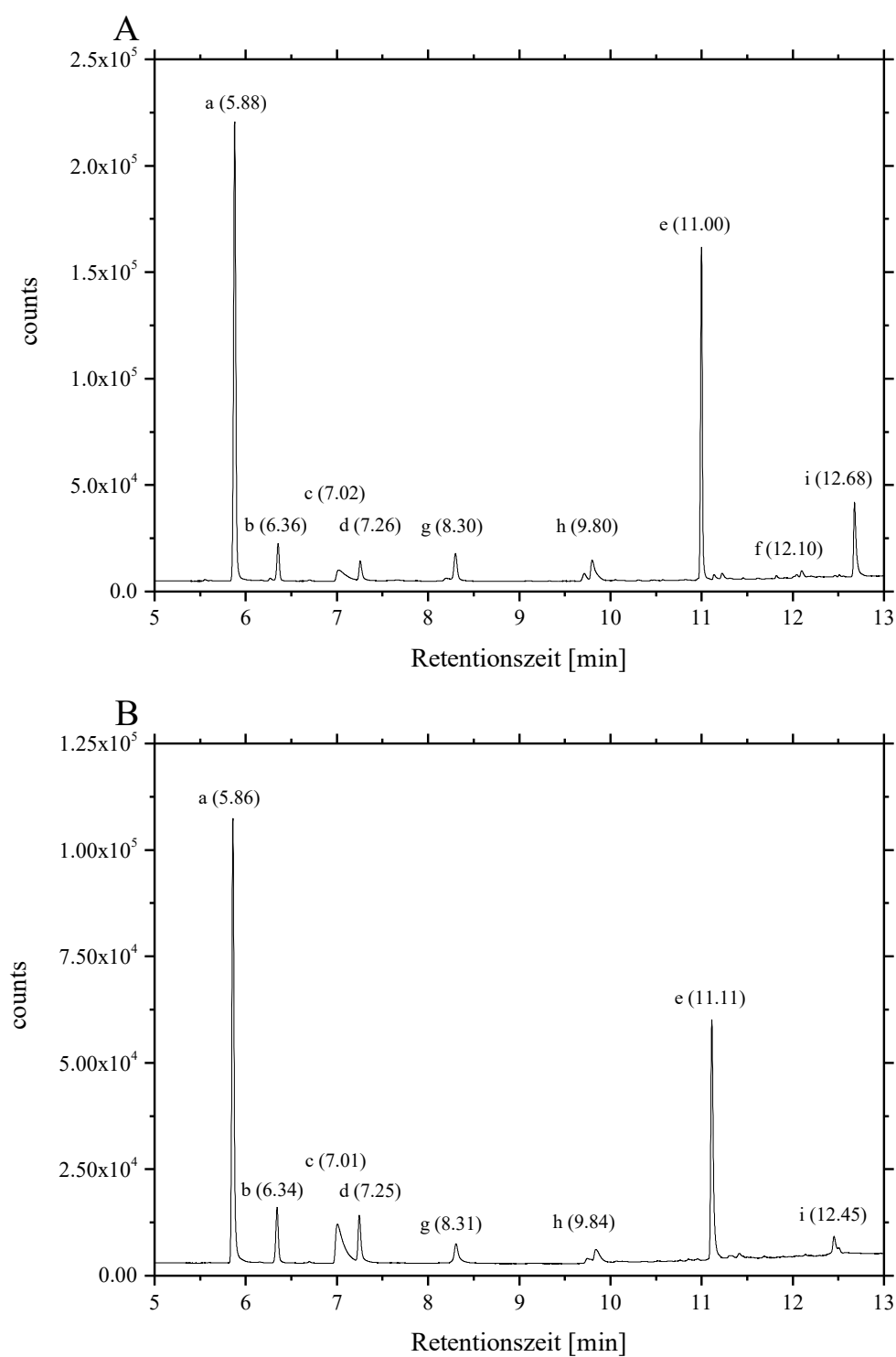


Abbildung 39: Chromatogramm des Reaktionsgemisches von $[(L^3Ni^{II})(ClO_4)_2]$ (A) bzw. $[(L^2Ni^{II})(BF_4)_2]$ (B), *m*CPBA und Cyclohexan nach 2 h Reaktionszeit. Es ist ein Ausschnitt mit Retentionszeiten von 5 bis 13 Minuten gezeigt. Die Peaks sind den Verbindungen Chlorbenzol (a), Cyclohexylchlorid (b), Cyclohexanol (c), Cyclohexanon (d), dem internen Standard Nitrobenzol (e), ϵ -Caprolacton (f), *o*-, *m*-, *p*-Dichlorbenzol (g) und *o*-, *m*-, *p*-Chlorphenol (h, i) zuzuordnen (Retentionszeiten in Klammern, [min]).

7.4. DATEN ZU DEN DFT-STUDIEN

7.4.1. XYZ-KOORDINATEN

Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen $L^2Fe^{IV}=O$, S = 1, Gasphase

Fe	1.201323000	-0.202256000	0.892217000	H	2.101084000	-5.228564000	1.016211000
N	2.822218000	-0.302027000	-0.269594000	H	0.616050000	-5.690755000	-0.943410000
C	4.071300000	-0.463014000	0.199814000	H	-0.704225000	-3.812286000	-1.923706000
C	5.162240000	-0.516512000	-0.646834000	H	1.095855000	0.883523000	-2.644143000
C	4.956063000	-0.399305000	-2.016782000	H	0.923706000	-0.849560000	-2.712657000
C	3.663720000	-0.233989000	-2.492456000	H	-0.721132000	1.724552000	-1.835557000
C	2.610668000	-0.190079000	-1.588393000	O	-3.684682000	0.471168000	-0.903615000
C	1.184001000	-0.025352000	-2.047271000	H	-1.073125000	-1.313483000	-2.015150000
N	0.193452000	0.023957000	-0.915943000	H	-1.255222000	-2.088442000	1.677397000
C	-0.421413000	1.399797000	-0.839495000	H	-2.608045000	-1.014125000	1.966953000
C	-1.693257000	1.454425000	0.059868000	H	0.094494000	0.629952000	3.674444000
C	-2.615208000	0.318151000	-0.391251000	H	-1.532994000	-0.077036000	3.812790000
C	-1.986411000	-1.048793000	-0.097312000	H	-0.109968000	-1.118879000	3.566336000
C	-0.716312000	-1.177007000	-0.994115000	H	-0.786068000	2.062582000	1.948048000
C	-1.674529000	-1.121911000	1.411534000	H	-2.344945000	1.296689000	2.103762000
N	-0.732999000	-0.048488000	1.843619000	H	0.192871000	4.059839000	-1.445404000
C	-0.560230000	-0.161336000	3.323079000	H	1.837617000	5.480102000	-0.221233000
C	-1.398269000	1.253979000	1.561197000	H	3.142198000	4.469251000	1.657500000
N	0.930950000	-2.139803000	0.481000000	H	2.796255000	2.050360000	2.186033000
C	1.629502000	-3.143207000	1.027384000	O	2.035873000	-0.379418000	-2.273920000
C	1.529795000	-4.439452000	0.547516000	C	-2.447469000	2.794248000	-0.100836000
C	0.701104000	-4.691405000	-0.537031000	C	-2.999382000	-2.133479000	-0.532972000
C	-0.028338000	-3.646319000	-1.097115000	O	-2.949115000	3.354246000	0.833015000
C	0.100549000	-2.377441000	-0.556929000	O	-2.936511000	-2.685632000	-1.599853000
N	1.364726000	1.789806000	0.729750000	O	-3.920138000	-2.323646000	-0.392360000
C	0.631221000	2.326921000	-0.267380000	O	-2.486110000	3.194403000	-1.366037000
C	0.785903000	3.651520000	-0.638983000	C	-5.016563000	-3.224720000	0.056795000
C	1.701296000	4.441718000	0.051033000	H	-5.655262000	-3.230094000	0.933093000
C	2.430925000	3.884273000	1.091361000	H	-5.544949000	-2.839343000	-0.8111731000
C	2.245311000	2.545112000	1.397843000	H	-4.625813000	-4.217995000	-0.150742000
H	4.165913000	-0.546448000	1.273199000	C	-3.326477000	4.351716000	-1.650639000
H	6.152982000	-0.647221000	-0.234718000	H	-2.974409000	5.213018000	-1.087617000
H	5.790287000	-0.436681000	-2.704927000	H	-3.235164000	4.513752000	-2.719246000
H	3.470488000	-0.141969000	-3.553369000	H	-4.354242000	4.124936000	-1.378059000
H	2.269985000	-2.881338000	1.858342000				

 $L^2Fe^{IV}=O$, S = 2, Gasphase

Fe	1.208624000	-0.309299000	1.013177000	H	1.649606000	-5.510502000	0.875478000
N	2.903182000	-0.511353000	-0.235515000	H	0.174873000	-5.730830000	-1.132327000
C	4.155584000	-0.739844000	0.192396000	H	-0.969302000	-3.700181000	-2.020495000
C	5.218448000	-0.829252000	-0.686370000	H	1.169908000	0.762567000	-2.582602000
C	4.973470000	-0.673499000	-2.046966000	H	0.914417000	-0.960508000	-2.607263000
C	3.676800000	-0.437061000	-2.481800000	H	-0.572857000	1.707270000	-1.806845000
C	2.656139000	-0.363498000	-1.542386000	O	-3.635401000	0.731120000	-0.921223000
C	1.224620000	-0.135111000	-1.965674000	H	-1.126811000	-1.198277000	-1.981296000
N	0.232019000	-0.010485000	-0.829835000	H	-1.476406000	-1.989757000	1.714616000
C	-0.302358000	1.405792000	-0.794843000	H	-2.784601000	-0.845600000	1.943895000
C	-1.591456000	1.565750000	0.072357000	H	-0.035149000	0.633578000	3.768057000
C	-2.586122000	0.500763000	-0.395981000	H	-1.715140000	0.056679000	3.862305000
C	-2.066622000	-0.908845000	-0.086803000	H	-0.373383000	-1.094882000	3.657293000
C	-0.782718000	-1.128746000	-0.948987000	H	-0.701657000	2.113356000	1.986315000
C	-1.829949000	-1.000252000	1.435383000	H	-2.337128000	1.512313000	2.087379000
N	-0.853767000	0.011824000	1.916218000	H	0.485324000	3.976059000	-1.558827000
C	-0.739533000	-0.105524000	3.396664000	H	2.207109000	5.363919000	-0.410049000
C	-1.376438000	1.361320000	1.587589000	H	3.426866000	4.404240000	1.549415000
N	0.733723000	-2.309764000	0.514255000	H	2.915843000	2.056699000	2.238090000
C	1.338527000	-3.397196000	1.009685000	O	2.006168000	-0.546918000	2.398434000

C	1.152506000	-4.650463000	0.448860000	C	-2.230474000	2.959507000	-0.131779000
C	0.329316000	-4.767802000	-0.663230000	C	-3.143172000	-1.909691000	-0.570462000
C	-0.303051000	-3.636421000	-1.172257000	O	-2.692889000	3.586685000	0.779080000
C	-0.086098000	-2.416860000	-0.551329000	O	-3.097775000	-2.432212000	-1.653342000
N	1.480634000	1.788593000	0.783591000	O	-4.094822000	-2.062722000	0.329823000
C	0.794974000	2.301615000	-0.256656000	O	-2.223759000	3.325810000	-1.408341000
C	1.039956000	3.584481000	-0.717622000	C	-5.244314000	-2.872435000	-0.056265000
C	1.999716000	4.357929000	-0.069235000	H	-5.899415000	-2.861843000	0.807801000
C	2.683384000	3.828085000	1.016531000	H	-5.726733000	-2.421897000	-0.920211000
C	2.403312000	2.528889000	1.410153000	H	-4.920194000	-3.883427000	-0.291140000
H	4.279772000	-0.848442000	1.261573000	C	-2.964414000	4.538684000	-1.733858000
H	6.214967000	-1.015652000	-0.311300000	H	-2.545175000	5.385506000	-1.195309000
H	5.783719000	-0.735897000	-2.761622000	H	-2.855886000	4.659445000	-2.806336000
H	3.460452000	-0.314800000	-3.535250000	H	-4.008497000	4.405860000	-1.461318000
H	1.978341000	-3.240940000	1.868242000				

$L^2Fe^{IV}=O$, $S = 1$, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	1.182653000	-0.250196000	0.897069000	H	1.892391000	-5.299490000	0.958061000
N	2.798147000	-0.409059000	-0.250636000	H	0.393917000	-5.683417000	-1.007475000
C	4.035197000	-0.625250000	0.225799000	H	-0.840958000	-3.745592000	-1.974879000
C	5.125738000	-0.718917000	-0.615397000	H	1.141352000	0.863899000	-2.625426000
C	4.931260000	-0.584932000	-1.985221000	H	0.896550000	-0.857420000	-2.709480000
C	3.652002000	-0.362967000	-2.467417000	H	-0.650440000	1.758643000	-1.830646000
C	2.597160000	-0.280102000	-1.568472000	O	-3.700390000	0.630368000	-0.849272000
C	1.186776000	-0.051469000	-2.036534000	H	-1.113966000	-1.235642000	-2.035515000
N	0.190240000	0.029013000	-0.907548000	H	-1.349645000	-2.043449000	1.650513000
C	-0.371026000	1.424009000	-0.833689000	H	-2.657400000	-0.919368000	1.952024000
C	-1.645567000	1.523176000	0.066280000	H	0.097477000	0.597953000	3.673898000
C	-2.614366000	0.429235000	-0.379362000	H	-1.560942000	-0.038664000	3.797468000
C	-2.034166000	-0.960528000	-0.116163000	H	-0.186899000	-1.142608000	3.546313000
C	-0.764801000	-1.128640000	-1.009816000	H	-0.697675000	2.079806000	1.946774000
C	-1.729898000	-1.059296000	1.395644000	H	-2.292285000	1.385786000	2.118896000
N	-0.749643000	-0.027379000	1.836826000	H	0.378872000	4.044419000	-1.453949000
C	-0.589179000	-0.161615000	3.314949000	H	2.094038000	5.380709000	-0.238635000
C	-1.354476000	1.304257000	1.567274000	H	3.348169000	4.311336000	1.642323000
N	0.833903000	-2.168496000	0.463963000	H	2.876802000	1.922902000	2.185820000
C	1.495079000	-3.201637000	0.996946000	O	1.998176000	-0.470406000	2.287578000
C	1.347978000	-4.486471000	0.500445000	C	-2.346330000	2.887093000	-0.096456000
C	0.512820000	-4.694523000	-0.586565000	C	-3.087925000	-1.995343000	-0.562987000
C	-0.174764000	-3.617008000	-1.134989000	O	-2.859777000	3.467425000	0.824482000
C	-0.001102000	-2.362990000	-0.578257000	O	-3.130342000	-2.450970000	-1.677572000
N	1.424171000	1.732042000	0.740647000	O	-3.938004000	-2.271054000	0.411212000
C	0.717049000	2.303301000	-0.256599000	O	-2.339592000	3.299536000	-1.355614000
C	0.941879000	3.613173000	-0.639177000	C	-5.021660000	-3.182101000	0.098732000
C	1.900459000	4.355119000	0.043881000	H	-5.592456000	-3.269789000	1.016690000
C	2.601220000	3.765706000	1.084566000	H	-5.631989000	-2.766401000	-0.699757000
C	2.345989000	2.441062000	1.400360000	H	-4.617526000	-4.146471000	-0.200460000
H	4.120951000	-0.719127000	1.297859000	C	-3.048988000	4.530804000	-1.644550000
H	6.106630000	-0.893117000	-0.197958000	H	-2.603170000	5.353124000	-1.089521000
H	5.766374000	-0.652739000	-2.668881000	H	-2.937079000	4.679560000	-2.712953000
H	3.464583000	-0.256048000	-3.527001000	H	-4.096972000	4.420949000	-1.375509000
H	2.145865000	-2.975568000	1.828996000				

$L^2Fe^{IV}=O$, $S = 2$, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	1.185669000	-0.341439000	1.020614000	H	1.479639000	-5.544837000	0.809898000
N	2.868668000	-0.603247000	-0.206724000	H	0.015080000	-5.697233000	-1.210472000
C	4.105903000	-0.882478000	0.232339000	H	-1.057619000	-3.624229000	-2.083083000
C	5.168050000	-1.020640000	-0.638473000	H	1.225241000	0.769178000	-2.542115000
C	4.937800000	-0.863432000	-2.001385000	H	0.885999000	-0.934513000	-2.621752000
C	3.657713000	-0.574724000	-2.447124000	H	-0.523796000	1.727775000	-1.807813000
C	2.635603000	-0.450379000	-1.514878000	O	-3.648293000	0.864394000	-0.869960000
C	1.227182000	-0.146447000	-1.952184000	H	-1.155402000	-1.126206000	-1.998659000
N	0.225584000	-0.002230000	-0.821747000	H	-1.542637000	-1.940555000	1.689122000
C	-0.266796000	1.425511000	-0.793715000	H	-2.817012000	-0.761072000	1.932776000
C	-1.553514000	1.623612000	0.075899000	H	-0.044065000	0.623733000	3.768444000
C	-2.584170000	0.594707000	-0.384586000	H	-1.742925000	0.099874000	3.844469000
C	-2.101338000	-0.829723000	-0.103041000	H	-0.440426000	-1.095365000	3.642289000
C	-0.820608000	-1.081381000	-0.963771000	H	-0.636618000	2.131745000	1.985581000
C	-1.869705000	-0.940193000	1.421336000	H	-2.295344000	1.583996000	2.096646000
N	-0.867736000	0.039842000	1.909834000	H	0.634723000	3.950055000	-1.582177000
C	-0.768026000	-0.091310000	3.389355000	H	2.421431000	5.262406000	-0.449713000

C	-1.342780000	1.407175000	1.591424000	H	3.599910000	4.262048000	1.514761000
N	0.640817000	-2.322541000	0.499235000	H	2.977758000	1.953861000	2.228630000
C	1.215823000	-3.429931000	0.979820000	O	1.963519000	-0.609949000	2.415291000
C	1.003153000	-4.668094000	0.396095000	C	-2.145838000	3.033931000	-0.129932000
C	0.186369000	-4.747588000	-0.722318000	C	-3.204105000	-1.791585000	-0.595458000
C	-0.412311000	-3.593519000	-1.217909000	O	-2.623569000	3.677361000	0.767859000
C	-0.170296000	-2.392751000	-0.574365000	O	-3.254256000	-2.205295000	-1.726131000
N	1.522352000	1.744959000	0.785887000	O	-4.083507000	-2.054897000	0.355720000
C	0.859284000	2.281966000	-0.256470000	O	-2.091807000	3.411733000	-1.399015000
C	1.164153000	3.544656000	-0.732442000	C	-5.209775000	-2.893190000	-0.006192000
C	2.163484000	4.274041000	-0.094727000	H	-5.805632000	-2.973185000	0.896411000
C	2.823511000	3.721912000	0.992887000	H	-5.776620000	-2.421224000	-0.805403000
C	2.481830000	2.442960000	1.401776000	H	-4.854515000	-3.870728000	-0.324247000
H	4.217546000	-0.991121000	1.301782000	C	-2.698734000	4.686935000	-1.728039000
H	6.152406000	-1.245842000	-0.254776000	H	-2.207073000	5.484373000	-1.175494000
H	5.748643000	-0.964562000	-2.709944000	H	-2.549291000	4.806126000	-2.795557000
H	3.449096000	-0.447620000	-3.500466000	H	-3.758520000	4.660429000	-1.485230000
H	1.856982000	-3.304397000	1.841084000				

L²Fe^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 2, Gasphase

Fe	0.754757000	-0.105510000	0.142046000	H	-1.793876000	1.816709000	-2.559490000
N	1.295950000	-0.556301000	2.176923000	H	1.021987000	-0.395819000	-2.989833000
C	2.562910000	-0.729492000	2.589840000	H	-0.103746000	0.719406000	-3.797710000
C	2.871644000	-1.025189000	3.903540000	H	1.117246000	1.336132000	-2.659244000
C	1.831949000	-1.146206000	4.820033000	H	-0.864926000	-1.673380000	-2.216061000
C	0.526513000	-0.967721000	4.388460000	H	-1.938212000	-0.554085000	-3.019524000
C	0.290443000	-0.670539000	3.050567000	H	-2.463998000	-4.017054000	0.838022000
C	-1.125602000	-0.462737000	2.558156000	H	-0.821169000	-5.861585000	0.513229000
N	-1.269465000	-0.170841000	1.093820000	H	1.514991000	-5.291722000	-0.173473000
C	-1.986803000	-1.312391000	0.429167000	H	2.118981000	-2.883609000	-0.449191000
C	-2.528492000	-0.973936000	-0.997193000	O	2.317266000	-0.073177000	-0.506334000
C	-3.313576000	0.333660000	-0.881634000	C	4.602337000	0.165811000	-1.839441000
C	-2.386715000	1.498029000	-0.513679000	C	5.457824000	-1.061840000	-1.610018000
C	-1.835680000	1.211350000	0.920616000	H	4.238407000	0.217738000	-2.871262000
C	-1.302621000	1.598379000	-1.607731000	C	6.806581000	-0.897833000	-2.354961000
N	-0.512383000	0.348863000	-1.740421000	H	5.661208000	-1.184162000	-0.541086000
C	0.439099000	0.513555000	-2.870737000	H	4.953772000	-1.966807000	-1.956410000
C	-1.438353000	-0.762204000	-2.069230000	C	7.509534000	0.396398000	-1.949646000
N	0.484033000	1.920545000	0.835241000	H	7.433343000	-1.766691000	-2.142962000
C	1.490795000	2.778578000	1.045758000	H	6.620970000	-0.897247000	-3.433145000
C	1.307093000	3.970446000	1.727444000	C	6.615351000	1.617146000	-2.159601000
C	0.041871000	4.268625000	2.215617000	H	7.809578000	0.337685000	-0.897904000
C	-1.004113000	3.379078000	1.991037000	H	8.430473000	0.511224000	-2.526691000
C	-0.750699000	2.211698000	1.286077000	C	5.266409000	1.458432000	-1.414860000
N	0.230419000	-2.200498000	0.005039000	H	7.106746000	2.527354000	-1.809130000
C	-1.036101000	-2.494174000	0.352802000	H	6.419639000	1.754460000	-3.227217000
C	-1.443710000	-3.804261000	0.551042000	H	5.461699000	1.443186000	-0.337395000
C	-0.523999000	-4.831664000	0.364675000	H	4.627223000	2.319492000	-1.624105000
C	0.774905000	-4.520319000	-0.012934000	H	3.597312000	0.044133000	-1.217142000
C	1.117579000	-3.187318000	-0.174196000	C	-3.482728000	-2.077448000	-1.509222000
H	3.324162000	-0.623129000	1.829293000	C	-3.262246000	2.771756000	-0.446659000
H	3.902370000	-1.157585000	4.200949000	O	-3.463805000	-2.462015000	-2.645165000
H	2.036552000	-1.377244000	5.857258000	O	-4.313898000	-2.497537000	-0.561367000
H	-0.301310000	-1.056038000	5.080303000	O	-3.737194000	3.179549000	0.580732000
H	2.456685000	2.484835000	0.656598000	O	-3.436953000	3.301065000	-1.644455000
H	2.141264000	4.641839000	1.875888000	C	-5.366898000	-3.408069000	-0.988243000
H	-0.133788000	5.184350000	2.765015000	H	-5.989610000	-2.915780000	-1.731307000
H	-2.005071000	3.592890000	2.336957000	H	-4.930025000	-4.310179000	-1.410712000
H	-1.711906000	-1.349306000	2.806230000	H	-5.935467000	-3.627687000	-0.090859000
H	-1.571521000	0.353607000	3.128892000	C	-4.355038000	4.427600000	-1.735731000
H	-2.858595000	-1.588054000	1.024063000	H	-4.365628000	4.699422000	-2.785578000
O	-4.490592000	0.442382000	-1.067541000	H	-5.342023000	4.116899000	-1.401625000
H	-2.685611000	1.349493000	1.590694000	H	-3.993198000	5.248915000	-1.121608000
H	-0.623854000	2.422937000	-1.401809000				

L²Fe^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 2, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	0.754094000	-0.105083000	0.087184000	H	-1.882991000	1.747823000	-2.579299000
N	1.352094000	-0.475586000	2.109180000	H	0.932467000	-0.441133000	-3.046926000
C	2.634691000	-0.593819000	2.490250000	H	-0.211977000	0.672782000	-3.832299000
C	2.987532000	-0.801068000	3.808688000	H	1.035900000	1.295364000	-2.726664000
C	1.977614000	-0.885587000	4.761801000	H	-0.903941000	-1.722880000	-2.178463000

C	0.656972000	-0.762757000	4.362525000	H	-2.004655000	-0.633711000	-2.996744000
C	0.374613000	-0.558150000	3.016537000	H	-2.414502000	-4.017193000	0.970841000
C	-1.059079000	-0.437628000	2.556746000	H	-0.754022000	-5.846654000	0.673287000
N	-1.248049000	-0.165245000	1.091154000	H	1.562603000	-5.268407000	-0.072130000
C	-1.977013000	-1.319718000	0.471736000	H	2.127561000	-2.866337000	-0.439808000
C	-2.554792000	-1.010592000	-0.951085000	O	2.313170000	-0.095634000	-0.599001000
C	-3.341833000	0.293260000	-0.852278000	C	4.529654000	0.078061000	-1.895842000
C	-2.421827000	1.465190000	-0.509051000	C	5.382717000	-1.112914000	-1.518168000
C	-1.830548000	1.204415000	0.917067000	H	4.189745000	0.034968000	-2.935002000
C	-1.366520000	1.555611000	-1.636171000	C	6.772468000	-0.990053000	-2.181834000
N	-0.570126000	0.312374000	-1.765626000	H	5.513923000	-1.145698000	-0.431763000
C	0.355247000	0.470624000	-2.919517000	H	4.904498000	-2.047463000	-1.818085000
C	-1.486904000	-0.815316000	-2.051567000	C	7.435278000	0.346638000	-1.843394000
N	0.474846000	1.933010000	0.737655000	H	7.399460000	-1.824879000	-1.858610000
C	1.479246000	2.802035000	0.897394000	H	6.660317000	-1.078824000	-3.267284000
C	1.306466000	4.003022000	1.565784000	C	6.540193000	1.531338000	-2.211302000
C	0.058170000	4.295757000	2.095466000	H	7.657068000	0.379912000	-0.770954000
C	-0.984902000	3.391977000	1.924520000	H	8.393612000	0.428432000	-2.363529000
C	-0.744478000	2.218916000	1.228394000	C	5.150962000	1.412683000	-1.547001000
N	0.236383000	-2.196109000	0.021207000	H	7.003315000	2.474257000	-1.909963000
C	-1.019264000	-2.494955000	0.399572000	H	6.414436000	1.571551000	-3.298102000
C	-1.406247000	-3.800984000	0.648882000	H	5.270718000	1.493242000	-0.461694000
C	-0.474323000	-4.819769000	0.481195000	H	4.510710000	2.237246000	-1.866894000
C	0.812676000	-4.504164000	0.071422000	H	3.479095000	-0.009576000	-1.284429000
C	1.135037000	-3.173650000	-0.140772000	C	-3.517201000	-2.126357000	-1.410632000
H	3.370759000	-0.513381000	1.703247000	C	-3.302391000	2.731309000	-0.439914000
H	4.029330000	-0.891336000	4.080163000	O	-3.559427000	-2.527559000	-2.545067000
H	2.217599000	-1.044442000	5.804479000	O	-4.294935000	-2.549732000	-0.423402000
H	-0.149606000	-0.824296000	5.080408000	O	-3.879887000	3.076366000	0.560067000
H	2.434338000	2.511577000	0.482101000	O	-3.370999000	3.348111000	-1.608985000
H	2.139349000	4.682517000	1.674100000	C	-5.291038000	-3.547633000	-0.758031000
H	-0.106547000	5.216103000	2.639121000	H	-5.974212000	-3.148934000	-1.504579000
H	-1.969779000	3.594172000	2.318525000	H	-4.804563000	-4.443720000	-1.136934000
H	-1.580235000	-1.359272000	2.817789000	H	-5.811562000	-3.753493000	0.171004000
H	-1.547502000	0.347904000	3.133408000	C	-4.226296000	4.515251000	-1.683762000
H	-2.828503000	-1.585160000	1.096562000	H	-4.140124000	4.865893000	-2.706518000
O	-4.521476000	0.395728000	-1.055396000	H	-5.252187000	4.235053000	-1.455238000
H	-2.659411000	1.343406000	1.611190000	H	-3.880049000	5.272496000	-0.983977000
H	-0.693778000	2.391052000	-1.463782000				

L²Fe^{III}-OH, S = 0.5, Gasphase

Fe	1.193844000	0.089100000	-0.861231000	H	2.544832000	5.018595000	-0.962237000
N	2.833079000	0.103550000	0.284233000	H	1.087804000	5.599170000	0.985366000
C	4.092049000	0.198309000	-0.173162000	H	-0.402676000	3.839261000	1.942955000
C	5.176709000	0.206839000	0.684888000	H	1.031064000	-1.021166000	2.599517000
C	4.952648000	0.116259000	2.053655000	H	0.937369000	0.713965000	2.739343000
C	3.648960000	0.019801000	2.518423000	H	-0.871395000	-1.662276000	1.833184000
C	2.606425000	0.015797000	1.601843000	O	-3.730703000	-0.166629000	0.887707000
C	1.169506000	-0.093177000	2.043665000	H	-0.981302000	1.360744000	2.006978000
N	0.186258000	-0.056464000	0.898302000	H	-1.074539000	2.151277000	-1.694865000
C	-0.551289000	-1.374403000	0.832258000	H	-2.523817000	1.206708000	-1.979501000
C	-1.828001000	-1.326034000	-0.057907000	H	-0.061254000	-0.719958000	-3.699005000
C	-2.648592000	-0.111335000	0.381933000	H	-1.571754000	0.185618000	-3.810395000
C	-1.900548000	1.192481000	0.082367000	H	-0.040592000	1.057852000	-3.595853000
C	-0.630581000	1.214899000	0.985389000	H	-0.980782000	-2.029219000	-1.935504000
C	-1.583086000	1.229094000	-1.426191000	H	-2.470390000	-1.133857000	-2.101437000
N	-0.742941000	0.070652000	-1.853332000	H	-0.178953000	-4.073353000	1.446512000
C	-0.589774000	0.158107000	-3.332013000	H	1.374457000	-5.628194000	0.266958000
C	-1.522026000	-1.165557000	-1.560198000	H	2.813375000	-4.729217000	-1.570577000
N	1.097212000	2.044775000	-0.463189000	H	2.679766000	-2.297467000	-2.110116000
C	1.888851000	2.983117000	-0.995408000	O	2.217454000	0.283739000	-2.333088000
C	1.899820000	4.280453000	-0.506326000	H	1.890961000	-0.098815000	-3.155243000
C	1.086485000	4.598991000	0.572258000	C	-2.691965000	-2.595670000	0.119740000
C	0.261656000	3.619657000	1.119620000	C	-2.816546000	2.362541000	0.513039000
C	0.283795000	2.349131000	0.569235000	C	-4.713920000	3.643180000	-0.090501000
N	1.211143000	-1.914266000	-0.717026000	H	-5.347949000	3.704759000	-0.968057000
C	0.419049000	-2.389912000	0.267149000	H	-5.277147000	3.311837000	0.778414000
C	0.460044000	-3.719717000	0.649433000	H	-4.232886000	4.596654000	0.114205000
C	1.326753000	-4.584036000	-0.012955000	C	-3.701601000	-4.047938000	1.692828000
C	2.129171000	-4.089241000	-1.031211000	H	-4.708073000	-3.728566000	1.433680000
C	2.055262000	-2.741618000	-1.347415000	H	-3.437741000	-4.939843000	1.129282000
H	4.193614000	0.269339000	-1.246615000	H	-3.610115000	-4.213274000	2.760913000

H	6.176877000	0.284928000	0.282306000	O	-2.717895000	2.897489000	1.585715000
H	5.781074000	0.121575000	2.749734000	O	-3.704211000	2.644324000	-0.421591000
H	3.441407000	-0.050524000	3.578282000	O	-3.238372000	-3.125645000	-0.806580000
H	2.512476000	2.661946000	-1.818398000	O	-2.764078000	-2.972396000	1.390669000

L²Fe^{III}-OH, S = 1.5, Gasphase

Fe	1.209653000	0.508481000	-0.969780000	H	1.175267000	5.602558000	-0.958821000
N	2.900428000	0.784308000	0.436392000	H	-0.493510000	5.748298000	0.901478000
C	4.172673000	1.061115000	0.118363000	H	-1.477150000	3.639474000	1.803425000
C	5.184278000	1.043429000	1.063293000	H	0.993789000	-0.553149000	2.705148000
C	4.864297000	0.709480000	2.374719000	H	0.773158000	1.167516000	2.530370000
C	3.546219000	0.416942000	2.697600000	H	-0.318633000	-1.792584000	1.718836000
C	2.586923000	0.475205000	1.693735000	O	-3.527095000	-1.124435000	1.005119000
C	1.121285000	0.275923000	2.008539000	H	-1.246859000	1.132663000	1.949243000
N	0.213705000	0.060295000	0.813648000	H	-1.816660000	1.844144000	-1.692623000
C	-0.144334000	-1.411364000	0.713716000	H	-3.007204000	0.569277000	-1.891475000
C	-1.450091000	-1.710115000	-0.090080000	H	-0.115065000	-0.577860000	-3.781512000
C	-2.537881000	-0.769676000	0.433592000	H	-1.834379000	-0.176327000	-3.878376000
C	-2.208631000	0.692053000	0.108894000	H	-0.647966000	1.114896000	-3.638904000
C	-0.923404000	1.065949000	0.910532000	H	-0.577847000	-2.131603000	-2.035554000
C	-2.051534000	0.816082000	-1.419362000	H	-2.282832000	-1.748231000	-2.072893000
N	-0.984850000	-0.070960000	-1.923255000	H	0.883026000	-3.950649000	1.194553000
C	-0.888581000	0.081723000	-3.390656000	H	2.731811000	-5.041217000	-0.071331000
C	-1.330520000	-1.471731000	-1.609363000	H	3.872486000	-3.754319000	-1.888864000
N	0.562801000	2.341717000	-0.519315000	H	3.150600000	-1.400241000	-2.316221000
C	1.098673000	3.467792000	-1.010542000	O	2.113842000	0.913205000	-2.442773000
C	0.729139000	4.714283000	-0.533897000	H	1.711399000	0.932444000	-3.318976000
C	-0.199240000	4.789544000	0.494960000	C	-1.914387000	-3.168654000	0.136262000
C	-0.746980000	3.617775000	1.007362000	C	-3.373513000	1.554951000	0.651816000
C	-0.355401000	2.400770000	0.471314000	C	-5.597839000	2.257736000	0.249573000
N	1.673839000	-1.439853000	-0.883362000	H	-6.292155000	2.161710000	-0.577844000
C	1.031549000	-2.126508000	0.085912000	H	-5.977702000	1.762645000	1.139914000
C	1.400090000	-3.422854000	0.405717000	H	-5.383047000	3.302097000	0.462971000
C	2.431611000	-4.028158000	-0.304716000	C	-2.398872000	-4.815906000	1.766064000
C	3.070017000	-3.317354000	-1.311258000	H	-3.467312000	-4.785004000	1.566846000
C	2.673438000	-2.014509000	-1.565309000	H	-1.936808000	-5.612498000	1.187413000
H	4.365380000	1.296556000	-0.920580000	H	-2.205789000	-4.934670000	2.826840000
H	6.199034000	1.280047000	0.775309000	O	-3.335743000	2.088546000	1.730495000
H	5.631814000	0.676843000	3.136820000	O	-4.383161000	1.585903000	-0.195444000
H	3.268632000	0.157489000	3.711145000	O	-2.342807000	-3.846822000	-0.754130000
H	1.835680000	3.342178000	-1.791228000	O	-1.807223000	-3.532028000	1.410448000

L²Fe^{III}-OH, S = 2.5, Gasphase

Fe	1.277946000	-0.326869000	1.096702000	H	1.670058000	-5.534687000	0.759778000
N	2.912305000	-0.495580000	-0.295122000	H	0.151240000	-5.717318000	-1.220947000
C	4.183786000	-0.714409000	0.084968000	H	-1.005479000	-3.667548000	-2.044713000
C	5.218636000	-0.779937000	-0.827620000	H	1.113803000	0.772628000	-2.611397000
C	4.926962000	-0.609364000	-2.177289000	H	0.875934000	-0.950319000	-2.627569000
C	3.614089000	-0.383415000	-2.562910000	H	-0.607471000	1.725240000	-1.802017000
C	2.622296000	-0.334579000	-1.589965000	O	-3.664194000	0.723325000	-0.905394000
C	1.177282000	-0.120164000	-1.986841000	H	-1.155649000	-1.209984000	-1.984164000
N	0.198395000	-0.003360000	-0.854788000	H	-1.486626000	-2.001088000	1.703337000
C	-0.329657000	1.402266000	-0.797814000	H	-2.802476000	-0.865833000	1.939450000
C	-1.615186000	1.559631000	0.076261000	H	-0.095363000	0.632323000	3.783624000
C	-2.609232000	0.494459000	-0.390155000	H	-1.767967000	0.044463000	3.853717000
C	-2.083241000	-0.914238000	-0.090158000	H	-0.427677000	-1.105231000	3.666929000
C	-0.800115000	-1.123454000	-0.956330000	H	-0.721468000	2.104100000	1.987201000
C	-1.846089000	-1.011355000	1.430962000	H	-2.358300000	1.504937000	2.090939000
N	-0.875702000	0.002668000	1.918825000	H	0.416519000	3.962049000	-1.576417000
C	-0.786119000	-0.114031000	3.398949000	H	2.144475000	5.381830000	-0.478413000
C	-1.398006000	1.352273000	1.590212000	H	3.418470000	4.450977000	1.462393000
N	0.742676000	-2.324608000	0.482600000	H	2.946911000	2.108308000	2.179654000
C	1.356379000	-3.425397000	0.940837000	O	2.212820000	-0.588375000	2.603445000
C	1.161517000	-4.667819000	0.361494000	H	2.342273000	-0.695672000	3.548287000
C	0.315170000	-4.764158000	-0.735228000	C	-2.256409000	2.953333000	-0.118572000
C	-0.324431000	-3.622263000	-1.207167000	C	-3.161380000	-1.914191000	-0.572639000
C	-0.095283000	-2.412985000	-0.567723000	C	-5.256372000	-2.884599000	-0.050765000
N	1.478899000	1.806824000	0.763792000	H	-5.906111000	-2.883434000	0.817496000
C	0.769002000	2.303785000	-0.265267000	H	-5.745393000	-2.426626000	-0.907108000
C	0.991923000	3.586135000	-0.741977000	H	-4.933523000	-3.893111000	-0.298005000
C	1.955043000	4.377300000	-0.123165000	C	-3.020855000	4.530500000	-1.707148000

C	2.667758000	3.864044000	0.951955000	H	-4.059214000	4.401277000	-1.411776000
C	2.407495000	2.566439000	1.361227000	H	-2.588402000	5.377917000	-1.179954000
H	4.345913000	-0.834780000	1.147421000	H	-2.935633000	4.648940000	-2.782019000
H	6.228962000	-0.959056000	-0.487687000	O	-3.127920000	-2.428221000	-1.659704000
H	5.713242000	-0.652153000	-2.919620000	O	-4.105846000	-2.077975000	0.335309000
H	3.360044000	-0.249599000	-3.606589000	O	-2.698543000	3.585650000	0.799653000
H	2.018099000	-3.288729000	1.785771000	O	-2.276514000	3.317385000	-1.395530000

L²Fe^{III}-OH, S = 0.5, Lösungsmittel MeCN

Fe	1.178650000	-0.138946000	0.860927000	H	2.313246000	-5.117081000	0.930249000
N	2.813917000	-0.214244000	-0.276427000	H	0.845650000	-5.617886000	-1.030636000
C	4.064138000	-0.366734000	0.186340000	H	-0.547585000	-3.785901000	-1.991115000
C	5.150363000	-0.410414000	-0.666280000	H	1.074186000	1.009351000	-2.586517000
C	4.936190000	-0.293317000	-2.034493000	H	0.909682000	-0.715329000	-2.745900000
C	3.642217000	-0.136820000	-2.504559000	H	-0.801009000	1.710263000	-1.825114000
C	2.596086000	-0.100997000	-1.592450000	O	-3.758550000	0.329898000	-0.831799000
C	1.171466000	0.072111000	-2.040374000	H	-1.025448000	-1.287729000	-2.030504000
N	0.182652000	0.062631000	-0.896364000	H	-1.165059000	-2.115757000	1.659698000
C	-0.499791000	1.405837000	-0.825172000	H	-2.573530000	-1.120176000	1.964420000
C	-1.782211000	1.400611000	0.065124000	H	-0.051110000	0.683757000	3.703124000
C	-2.654664000	0.225920000	-0.371698000	H	-1.589853000	-0.178057000	3.792943000
C	-1.954464000	-1.106767000	-0.105068000	H	-0.082734000	-1.090402000	3.562452000
C	-0.680667000	-1.169439000	-1.004878000	H	-0.901631000	2.052850000	1.944886000
C	-1.638233000	-1.172164000	1.405872000	H	-2.428116000	1.214815000	2.113148000
N	-0.756269000	-0.052059000	1.843142000	H	0.002857000	4.083592000	-1.435583000
C	-0.605298000	-0.169944000	3.320773000	H	1.628663000	5.555088000	-0.254399000
C	-1.482096000	1.216607000	1.568216000	H	3.022523000	4.583914000	1.581168000
N	0.999233000	-2.083318000	0.449332000	H	2.766718000	2.167873000	2.123105000
C	1.744909000	-3.057698000	0.977604000	O	2.179740000	-0.383346000	2.345425000
C	1.701902000	-4.349820000	0.477980000	H	1.885101000	0.093917000	3.129355000
C	0.883485000	-4.623505000	-0.607457000	C	-2.592448000	2.700750000	-0.113183000
C	0.107338000	-3.605059000	-1.151914000	C	-2.915321000	-2.229852000	-0.548392000
C	0.180248000	-2.343492000	-0.589553000	C	-4.702272000	-3.620242000	0.127500000
N	1.280743000	1.858838000	0.730163000	H	-5.236263000	-3.788435000	1.056328000
C	0.510926000	2.374594000	-0.251063000	H	-5.373485000	-3.251599000	-0.644839000
C	0.616549000	3.699345000	-0.633857000	H	-4.208879000	-4.529966000	-0.206862000
C	1.527259000	4.516297000	0.027992000	C	-3.427008000	4.261125000	-1.683067000
C	2.304364000	3.981903000	1.043986000	H	-4.462421000	4.078536000	-1.404996000
C	2.164566000	2.640148000	1.360735000	H	-3.040843000	5.124042000	-1.145105000
H	4.157430000	-0.452458000	1.258428000	H	-3.332740000	4.399715000	-2.754577000
H	6.143237000	-0.534926000	-0.259133000	O	-2.940414000	-2.664372000	-1.671991000
H	5.766586000	-0.324190000	-2.726691000	O	-3.710149000	-2.609538000	0.437591000
H	3.439526000	-0.044076000	-3.562769000	O	-3.145680000	3.253516000	0.801670000
H	2.378270000	-2.772081000	1.805070000	O	-2.625572000	3.091852000	-1.378975000

L²Fe^{III}-OH, S = 1.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	1.124159000	-0.684008000	0.960141000	H	0.390932000	-5.718205000	0.897595000
N	2.784644000	-1.111782000	-0.437512000	H	-1.275945000	-5.618660000	-0.966836000
C	4.020982000	-1.513389000	-0.112493000	H	-1.942365000	-3.394720000	-1.865364000
C	5.051411000	-1.523941000	-1.036463000	H	1.022052000	0.412988000	-2.727146000
C	4.788551000	-1.089636000	-2.330738000	H	0.668763000	-1.280533000	-2.497222000
C	3.506567000	-0.675487000	-2.661261000	H	-0.088265000	1.827065000	-1.702629000
C	2.523453000	-0.716193000	-1.680318000	O	-3.391087000	1.587172000	-0.940418000
C	1.085529000	-0.401490000	-2.007451000	H	-1.362985000	-0.931660000	-1.987525000
N	0.200665000	-0.083039000	-0.815323000	H	-2.052822000	-1.638074000	1.634953000
C	0.032038000	1.416935000	-0.702792000	H	-3.069771000	-0.227047000	1.867222000
C	-1.229939000	1.867170000	0.109775000	H	-0.067767000	0.498744000	3.778834000
C	-2.431574000	1.087832000	-0.418229000	H	-1.828651000	0.331870000	3.857079000
C	-2.286072000	-0.407973000	-0.142037000	H	-0.824022000	-1.103133000	3.602096000
C	-1.050912000	-0.928044000	-0.944170000	H	-0.310036000	2.130799000	2.062792000
C	-2.153994000	-0.583406000	1.387409000	H	-2.054247000	1.971980000	2.098015000
N	-0.986697000	0.149723000	1.909563000	H	1.406776000	3.790462000	-1.175305000
C	-0.920256000	-0.043054000	3.374571000	H	3.376486000	4.608076000	0.109627000
C	-1.144683000	1.586804000	1.627141000	H	4.307955000	3.173675000	1.935152000
N	0.244863000	-2.406221000	0.472958000	H	3.263611000	0.943620000	2.348577000
C	0.614896000	-3.596236000	0.960710000	O	1.973909000	-1.223365000	2.424612000
C	0.074900000	-4.775235000	0.476042000	H	1.510252000	-1.229085000	3.271442000
C	-0.851096000	-4.714080000	-0.553971000	C	-1.506454000	3.371733000	-0.096906000
C	-1.227301000	-3.475387000	-1.060530000	C	-3.545901000	-1.098758000	-0.707444000
C	-0.670459000	-2.330318000	-0.517228000	C	-5.768119000	-1.749028000	-0.237584000
N	1.822107000	1.193243000	0.903368000	H	-6.409384000	-1.717390000	0.636499000

C	1.286815000	1.966174000	-0.064720000	H	-6.184988000	-1.153262000	-1.046419000
C	1.833280000	3.197852000	-0.379642000	H	-5.612912000	-2.773602000	-0.567687000
C	2.933852000	3.649072000	0.340818000	C	-1.618409000	5.119913000	-1.688362000
C	3.457071000	2.856005000	1.350559000	H	-2.667991000	5.318582000	-1.484181000
C	2.882770000	1.620254000	1.597435000	H	-0.989929000	5.792625000	-1.108852000
H	4.171144000	-1.818458000	0.914487000	H	-1.406660000	5.210505000	-2.748196000
H	6.037185000	-1.855417000	-0.743154000	O	-3.629581000	-1.480055000	-1.848165000
H	5.574159000	-1.070910000	-3.074098000	O	-4.508822000	-1.176209000	0.194883000
H	3.269810000	-0.332613000	-3.659130000	O	-1.889256000	4.092809000	0.787071000
H	1.357613000	-3.579185000	1.744696000	O	-1.307272000	3.744077000	-1.354618000

L²Fe^{III}-OH, S = 2.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	1.280799000	-0.291288000	1.114131000	H	1.743593000	-5.488451000	0.720222000
N	2.904777000	-0.453743000	-0.277206000	H	0.238171000	-5.677109000	-1.269363000
C	4.171446000	-0.683962000	0.109389000	H	-0.933585000	-3.636929000	-2.088196000
C	5.203521000	-0.782863000	-0.801541000	H	1.139941000	0.845792000	-2.568618000
C	4.912365000	-0.639896000	-2.154450000	H	0.874910000	-0.867862000	-2.655965000
C	3.604756000	-0.404480000	-2.545726000	H	-0.638495000	1.730875000	-1.805476000
C	2.614771000	-0.316182000	-1.573386000	O	-3.711546000	0.685248000	-0.852439000
C	1.180904000	-0.070286000	-1.979183000	H	-1.131737000	-1.191358000	-1.998056000
N	0.190915000	0.022723000	-0.852344000	H	-1.461259000	-2.009548000	1.689277000
C	-0.359516000	1.415317000	-0.800599000	H	-2.793869000	-0.897073000	1.933338000
C	-1.650485000	1.549285000	0.077237000	H	-0.105019000	0.626042000	3.779141000
C	-2.629528000	0.469919000	-0.377386000	H	-1.777401000	0.029846000	3.845746000
C	-2.073911000	-0.926912000	-0.101335000	H	-0.434323000	-1.113911000	3.650328000
C	-0.784015000	-1.107850000	-0.968683000	H	-0.746787000	2.101340000	1.979299000
C	-1.836941000	-1.025669000	1.423075000	H	-2.380060000	1.483829000	2.101504000
N	-0.886841000	0.002458000	1.912902000	H	0.368821000	3.979164000	-1.590452000
C	-0.793891000	-0.120651000	3.393135000	H	2.089059000	5.408003000	-0.502383000
C	-1.423075000	1.344894000	1.592101000	H	3.374921000	4.490304000	1.437548000
N	0.769381000	-2.295080000	0.467672000	H	2.916324000	2.150588000	2.166458000
C	1.396655000	-3.388081000	0.919796000	O	2.262514000	-0.544064000	2.613911000
C	1.221700000	-4.627736000	0.328003000	H	2.097087000	-0.890724000	3.495488000
C	0.383035000	-4.727475000	-0.772510000	C	-2.318860000	2.924813000	-0.123881000
C	-0.270461000	-3.591755000	-1.237161000	C	-3.132128000	-1.939837000	-0.588958000
C	-0.062835000	-2.387500000	-0.584623000	C	-5.072951000	-3.146179000	0.012370000
N	1.445977000	1.840305000	0.756544000	H	-5.645415000	-3.277251000	0.924215000
C	0.726987000	2.330751000	-0.268308000	H	-5.680590000	-2.687529000	-0.764471000
C	0.941177000	3.610822000	-0.751589000	H	-4.674869000	-4.096697000	-0.335393000
C	1.904037000	4.406217000	-0.139475000	C	-3.003914000	4.531483000	-1.717313000
C	2.622702000	3.900890000	0.933861000	H	-4.049663000	4.458402000	-1.427546000
C	2.371369000	2.603974000	1.349917000	H	-2.528877000	5.361649000	-1.199153000
H	4.329305000	-0.786648000	1.173641000	H	-2.907126000	4.640794000	-2.792025000
H	6.210510000	-0.968157000	-0.457043000	O	-3.180534000	-2.345029000	-1.722927000
H	5.696687000	-0.712064000	-2.895828000	O	-3.985149000	-2.258452000	0.370983000
H	3.347884000	-0.291833000	-3.590239000	O	-2.804541000	3.554218000	0.780417000
H	2.054838000	-3.250175000	1.766329000	O	-2.320833000	3.293983000	-1.397370000

L³Fe^{IV}=O, S = 1, Gasphase

Fe	1.317084000	0.234996000	-0.577031000	H	-1.390279000	0.034851000	-3.393401000
N	1.413087000	-1.757966000	-0.878174000	H	0.269082000	-0.614556000	-3.350668000
C	2.530843000	-2.491726000	-0.951219000	H	0.016216000	1.120425000	-3.227096000
C	2.528040000	-3.782169000	-1.453055000	H	-2.171537000	1.318026000	-1.638239000
C	1.334943000	-4.316947000	-1.918855000	H	-0.965638000	-1.506251000	2.372258000
C	0.175764000	-3.551453000	-1.853058000	H	0.265336000	-2.179422000	1.313957000
C	0.247261000	-2.274349000	-1.321373000	O	-3.742529000	-0.591803000	0.651154000
C	-0.948473000	-1.366371000	-1.142869000	H	-1.318040000	0.820901000	2.530206000
N	-0.482135000	0.033884000	-1.469834000	H	-0.348081000	1.955400000	1.617458000
C	-0.394131000	0.151334000	-2.962112000	H	-1.908959000	3.822519000	-1.644554000
C	-1.323246000	1.185721000	-0.967420000	H	-0.333705000	5.750445000	-1.480834000
N	0.210312000	-0.066890000	1.347543000	H	2.012026000	5.325328000	-0.722585000
C	-0.477736000	-1.390731000	1.402157000	H	2.694991000	2.994504000	-0.211566000
C	-1.539156000	-1.520607000	0.292200000	H	0.951825000	0.830610000	3.122778000
C	-2.572756000	-0.405082000	0.488797000	H	1.166374000	-0.896235000	3.058996000
C	-1.902683000	0.970112000	0.463762000	H	3.459559000	0.130468000	3.970816000
C	-0.826636000	0.981882000	1.567661000	H	5.789708000	0.501226000	3.187903000
C	-0.441600000	2.412852000	-0.982278000	H	6.200389000	0.787409000	0.729395000
C	-0.889634000	3.680093000	-1.314375000	H	4.252355000	0.674182000	-0.820879000
C	-0.008067000	4.751794000	-1.221103000	O	2.220408000	0.470909000	-1.904218000
C	1.294851000	4.520610000	-0.802936000	C	-2.954091000	2.046587000	0.816561000
C	1.681396000	3.224328000	-0.505501000	C	-2.293142000	-2.869356000	0.365096000

N	0.828565000	2.195645000	-0.583243000	C	-4.912995000	3.154364000	0.080967000
C	1.218360000	0.010548000	2.453197000	H	-5.530105000	2.700851000	0.852705000
C	2.637997000	0.210800000	1.991595000	H	-4.563729000	4.130447000	0.409702000
C	3.675062000	0.255315000	2.917533000	H	-5.453029000	3.223181000	-0.857137000
C	4.972537000	0.463027000	2.479597000	C	-3.297351000	-4.434795000	1.828670000
C	5.204931000	0.621848000	1.117084000	H	-3.340640000	-4.559603000	2.904994000
C	4.134389000	0.563090000	0.247911000	H	-4.287763000	-4.265344000	1.413386000
N	2.871520000	0.360749000	0.678380000	H	-2.832215000	-5.294116000	-1.351615000
H	3.444036000	-2.024178000	-0.614065000	O	-2.998784000	2.556640000	1.901747000
H	3.451054000	-4.343437000	-1.491650000	O	-2.675807000	-3.449098000	-0.615876000
H	1.304615000	-5.314914000	-2.336106000	O	-2.476070000	-3.248443000	1.617049000
H	-0.772772000	-3.935952000	-2.199065000	O	-3.774961000	2.285898000	-0.196498000
H	-1.740815000	-1.651747000	-1.834902000				

L³Fe^{IV}=O, S = 2, Gasphase

Fe	1.122932000	0.966700000	-0.519939000	H	-1.394571000	-0.425496000	-3.403626000
N	1.977823000	-0.946022000	-1.145296000	H	0.374289000	-0.241709000	-3.363193000
C	3.278400000	-1.135221000	-1.402708000	H	-0.648356000	1.172576000	-3.165295000
C	3.743520000	-2.270588000	-2.043859000	H	-2.662323000	0.252002000	-1.538933000
C	2.824846000	-3.229156000	-2.451138000	H	-0.037683000	-1.709007000	2.323942000
C	1.473837000	-3.026138000	-2.195517000	H	1.298310000	-1.674593000	1.184238000
C	1.085599000	-1.869921000	-1.535197000	O	-3.020304000	-2.179311000	0.827111000
C	-0.354216000	-1.551929000	-1.187843000	H	-1.494867000	0.201574000	2.576548000
N	-0.571090000	-0.097220000	-1.465660000	H	-1.209410000	1.661314000	1.656788000
C	-0.561940000	0.112916000	-2.943749000	H	-3.620697000	2.536413000	-1.548650000
C	-1.812319000	0.526234000	-0.911836000	H	-3.174248000	4.988046000	-1.475895000
N	0.237501000	0.149868000	1.349296000	H	-0.885015000	5.778784000	-0.847568000
C	0.273518000	-1.346367000	1.342315000	H	0.864998000	4.081552000	-0.356626000
C	-0.672708000	-1.957886000	0.284920000	H	0.554683000	1.532301000	2.907210000
C	-2.095087000	-1.463649000	0.579238000	H	1.106544000	-0.081527000	3.288521000
C	-2.157444000	0.063267000	0.536877000	H	3.311734000	0.904887000	4.049561000
C	-1.172205000	0.577397000	1.602401000	H	5.483559000	1.893089000	3.348015000
C	-1.627581000	2.032409000	-0.947974000	H	5.757764000	2.653569000	0.977581000
C	-2.647888000	2.914477000	-1.266618000	H	3.854253000	2.322927000	-0.604010000
C	-2.393877000	4.281088000	-1.226423000	O	1.858785000	1.673510000	-1.773634000
C	-1.124647000	4.725242000	-0.880000000	C	-3.573120000	0.518914000	0.957246000
C	-0.148003000	3.786048000	-0.594396000	C	-0.702869000	-3.502939000	0.369298000
N	-0.402863000	2.471283000	-0.614279000	C	-5.858652000	0.548558000	0.344576000
C	1.065427000	0.661588000	2.489630000	H	-6.147255000	-0.131646000	-1.142221000
C	2.446215000	1.103290000	2.097114000	H	-5.993979000	1.578449000	0.666699000
C	3.467239000	1.227005000	3.028485000	H	-6.415887000	0.341364000	-0.562573000
C	4.676781000	1.783739000	2.634947000	C	-0.687142000	-5.356582000	1.840396000
C	4.835710000	2.203923000	1.318437000	H	-0.526533000	-5.491824000	2.904365000
C	3.788059000	2.030642000	0.435205000	H	-1.689251000	-5.665486000	1.553093000
N	2.617965000	1.484621000	0.818647000	H	0.053858000	-5.899682000	1.258766000
H	3.955873000	-0.350571000	-1.097172000	O	-3.797009000	0.972158000	2.046035000
H	4.801611000	-2.387409000	-2.232027000	O	-0.890914000	-4.196407000	-0.593304000
H	3.152465000	-4.119544000	-2.2971638000	O	-0.539913000	-3.924248000	1.612362000
H	0.730256000	-3.750333000	-2.495065000	O	-4.462372000	0.315667000	-0.003699000
H	-1.014597000	-2.151050000	-1.817745000				

L³Fe^{IV}=O, S = 1, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	-1.322739000	-0.124422000	-0.595358000	H	1.420018000	-0.150035000	-3.383333000
N	-1.256148000	1.860317000	-0.885192000	H	-0.179211000	0.634299000	-3.357592000
C	-2.310289000	2.682067000	-0.926810000	H	-0.067704000	-1.119956000	-3.226979000
C	-2.200715000	3.981790000	-1.391025000	H	2.076266000	-1.481661000	-1.622647000
C	-0.970500000	4.428407000	-1.849588000	H	1.074523000	1.441114000	2.365053000
C	0.121247000	3.568863000	-1.815466000	H	-0.075558000	2.222818000	1.294419000
C	-0.053289000	2.289372000	-1.318256000	O	3.772648000	0.296443000	0.723768000
C	1.068770000	1.290438000	-1.151313000	H	1.206286000	-0.892187000	2.540992000
N	0.496839000	-0.068039000	-1.471464000	H	0.157417000	-1.945684000	1.615264000
C	0.413922000	-0.184283000	-2.964216000	H	1.613647000	-3.954907000	-1.634666000
C	1.237390000	-1.279506000	-0.959608000	H	-0.104027000	-5.750122000	-1.451821000
N	-0.210506000	0.115064000	1.327768000	H	-2.406304000	-5.140162000	-0.684239000
C	0.591026000	1.371234000	1.389528000	H	-2.907020000	-2.765259000	-0.189399000
C	1.669338000	1.403308000	0.285264000	H	-0.996473000	-0.610729000	3.166849000
C	2.594078000	0.208604000	0.513906000	H	-1.164737000	1.108982000	2.942419000
C	1.813725000	-1.103197000	0.482163000	H	-3.467950000	0.011331000	3.936431000
C	0.722190000	-1.020305000	1.571539000	H	-5.808088000	-0.254070000	3.140570000
C	0.262123000	-2.432269000	-0.976875000	H	-6.224450000	-0.442282000	0.673357000
C	0.610731000	-3.730684000	-1.302342000	H	-4.272936000	-0.370045000	-0.866055000

C	-0.351772000	-4.728413000	-1.198967000	O	-2.226166000	-0.291884000	-1.936972000
C	-1.629817000	-4.395127000	-0.777491000	C	2.775556000	-2.252886000	0.845262000
C	-1.916620000	-3.071128000	-0.490205000	C	2.535920000	2.677803000	0.355297000
N	-0.987310000	-2.113895000	-0.582247000	C	4.550739000	-3.609168000	0.068606000
C	-1.233562000	0.151912000	2.424744000	H	5.235268000	-3.270736000	0.842935000
C	-2.648740000	-0.036738000	1.958276000	H	4.068559000	-4.535502000	0.372631000
C	-3.688208000	-0.075391000	2.881201000	H	5.066982000	-3.733465000	-0.877012000
C	-4.989284000	-0.222555000	2.434809000	C	3.462878000	4.299935000	1.803594000
C	-5.225645000	-0.328359000	1.068588000	H	3.392287000	4.511842000	2.864858000
C	-4.152642000	-0.288093000	0.203784000	H	4.486553000	4.063707000	1.522186000
N	-2.886061000	-0.146337000	0.642726000	H	3.095449000	5.137644000	1.215350000
H	-3.254561000	2.283938000	-0.587932000	O	2.816773000	-2.743746000	1.943487000
H	-3.073075000	4.618586000	-1.401998000	O	3.088156000	3.148944000	-0.606086000
H	-0.858776000	5.432157000	-2.235851000	O	2.617263000	3.141466000	1.590965000
H	1.093475000	3.882088000	-2.165196000	O	3.548794000	-2.589951000	-0.176331000
H	1.876609000	1.509531000	-1.847457000				

L³Fe^{IV}=O, S = 2, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	-1.037217000	-1.054198000	-0.527525000	H	1.410515000	0.504404000	-3.388500000
N	-2.009703000	0.803248000	-1.153936000	H	-0.345948000	0.226494000	-3.360801000
C	-3.321482000	0.909010000	-1.391019000	H	0.753595000	-1.131977000	-3.149515000
C	-3.865771000	2.019764000	-2.013107000	H	2.698449000	-0.063367000	-1.519895000
C	-3.016794000	3.038424000	-2.421503000	H	-0.104279000	1.692056000	2.319989000
C	-1.653051000	2.920636000	-2.184240000	H	-1.412675000	1.579885000	1.159087000
C	-1.185209000	1.786942000	-1.539516000	O	2.855735000	2.385248000	0.885604000
C	0.271930000	1.570562000	-1.191499000	H	1.471023000	-0.105672000	2.589458000
N	0.589979000	0.136905000	-1.459365000	H	1.308979000	-1.577201000	1.654127000
C	0.605150000	-0.078024000	-2.936348000	H	3.820235000	-2.276711000	-1.497741000
C	1.866710000	-0.395269000	-0.898766000	H	3.546710000	-4.749804000	-1.395440000
N	-0.231678000	-0.170337000	1.333212000	H	1.312095000	-5.692527000	-0.778908000
C	-0.373372000	1.318044000	1.331783000	H	-0.558558000	-4.119843000	-0.329250000
C	0.543766000	1.999091000	0.287128000	H	-0.472917000	-1.577458000	2.883267000
C	1.985918000	1.606607000	0.605543000	H	-1.135567000	-0.002739000	3.262988000
C	2.159803000	0.091881000	0.558341000	H	-3.260582000	-1.150543000	4.001920000
C	1.197859000	-0.498769000	1.608640000	H	-5.360526000	-2.268761000	3.274671000
C	1.788512000	-1.909561000	-0.929364000	H	-5.570014000	-3.017991000	0.894084000
C	2.873457000	-2.718578000	-1.223178000	H	-3.683315000	-2.552662000	-0.666032000
C	2.714571000	-4.098131000	-1.166824000	O	-1.706169000	-1.799699000	-1.800893000
C	1.476977000	-4.626131000	-0.828310000	C	3.601534000	-0.245597000	0.988617000
C	0.430960000	-3.756938000	-0.568860000	C	0.458809000	3.537903000	0.371313000
N	0.593947000	-2.429620000	-0.609075000	C	5.871748000	-0.229943000	0.326061000
C	-1.035861000	-0.740729000	2.466881000	H	6.171446000	0.451004000	1.119463000
C	-2.375305000	-1.272420000	2.056206000	H	6.037463000	-1.259935000	0.633509000
C	-3.391519000	-1.473101000	2.978657000	H	6.403071000	-0.009955000	-0.593460000
C	-4.557724000	-2.101490000	2.569565000	C	0.029554000	5.378457000	1.790418000
C	-4.681344000	-2.516411000	1.248125000	H	-0.288240000	5.497324000	2.820509000
C	-3.642449000	-2.267397000	0.375139000	H	1.014918000	5.811909000	1.635555000
N	-2.515808000	-1.649064000	0.773764000	H	-0.689080000	5.827424000	1.108506000
H	-3.944645000	0.083507000	-1.080505000	O	3.878100000	-0.627433000	2.096503000
H	-4.931597000	2.069896000	-2.182160000	O	0.742148000	4.258562000	-0.551211000
H	-3.407232000	3.910931000	-2.927295000	O	0.084638000	3.946108000	1.573049000
H	-0.960737000	3.689864000	-2.492099000	O	4.470749000	-0.027778000	0.013090000
H	0.892038000	2.210625000	-1.820515000				

L³Fe^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 2, Gasphase

Fe	0.714878000	-0.024942000	0.567584000	H	-1.485006000	4.414390000	-0.788129000
N	0.659743000	-1.841148000	-0.643634000	H	-0.081484000	5.909677000	0.626448000
C	1.604943000	-2.788613000	-0.582333000	H	1.607573000	4.881756000	2.160350000
C	1.686336000	-3.811931000	-1.510067000	H	1.844233000	2.405005000	2.174691000
C	0.768216000	-3.839059000	-2.551838000	H	-1.337392000	0.099520000	3.508948000
C	-0.206087000	-2.851149000	-2.622911000	H	-0.550459000	-2.545491000	4.883128000
C	-0.236023000	-1.867464000	-1.643902000	H	1.757977000	-3.264534000	5.467249000
C	-1.274172000	-0.761907000	-1.614235000	H	3.664712000	-2.453183000	4.059267000
N	-0.580958000	0.496100000	-1.193318000	H	3.152480000	-1.012048000	2.087032000
C	0.293310000	0.949590000	-2.314030000	O	2.339918000	0.268330000	0.176701000
C	-1.445389000	1.647416000	-0.789125000	C	4.844197000	0.866891000	-0.464004000
N	-1.467156000	-0.415541000	1.483322000	C	4.849272000	1.675433000	-1.744095000
C	-2.115520000	-1.532448000	0.745167000	H	5.144220000	1.471611000	0.398584000
C	-2.485402000	-1.148229000	-0.705921000	C	6.309756000	1.990092000	-2.153315000
C	-3.397294000	0.083433000	-0.652092000	H	4.375590000	1.103913000	-2.548859000
C	-2.700152000	1.246923000	0.049464000	H	4.289062000	2.605452000	-1.625796000

C	-2.370433000	0.763431000	1.472947000	C	7.142341000	0.713873000	-2.258501000
C	-0.586915000	2.630463000	-0.012634000	H	6.301405000	2.530815000	-3.102197000
C	-0.753905000	4.004357000	-0.105576000	H	6.752568000	2.661187000	-1.411166000
C	0.032418000	4.835080000	0.684034000	C	7.099212000	-0.098208000	-0.965129000
C	0.972882000	4.269760000	1.534999000	H	6.773089000	0.101849000	-3.088456000
C	1.101228000	2.891512000	1.557157000	H	8.177563000	0.967703000	-2.499489000
N	0.329435000	2.091740000	0.809047000	C	5.640881000	-0.417576000	-0.552939000
C	-1.255833000	-0.804729000	2.900541000	H	7.649621000	-1.035369000	-1.072964000
C	0.094793000	-1.400167000	3.189362000	H	7.583916000	0.461972000	-0.159859000
C	0.294160000	-2.228554000	4.285832000	H	5.200281000	-1.078934000	-1.305954000
C	1.583274000	-2.624128000	4.612522000	H	5.637667000	-0.953551000	0.399473000
C	2.643983000	-2.180238000	3.831099000	H	3.717857000	0.589713000	-0.209517000
C	2.372271000	-1.378706000	2.738959000	C	-3.697079000	2.421275000	0.169145000
N	1.120260000	-1.000526000	2.417930000	C	-3.290397000	-2.264562000	-1.412213000
H	2.317919000	-2.710653000	0.225938000	C	-4.930785000	4.041115000	-1.036173000
H	2.462173000	-4.559568000	-1.422253000	H	-5.884933000	3.570766000	-0.810829000
H	0.813090000	-4.613891000	-3.305989000	H	-4.725873000	4.828215000	-0.313965000
H	-0.940294000	-2.841653000	-3.414919000	H	-4.917862000	4.424022000	-2.051014000
H	-1.683412000	-0.638108000	-2.619258000	C	-4.974679000	-3.901452000	-1.134042000
H	-0.311958000	1.192833000	-3.191734000	H	-5.520625000	-4.307185000	-0.289280000
H	1.001763000	0.168151000	-2.571529000	H	-5.644686000	-3.402950000	-1.830343000
H	0.856410000	1.827376000	-2.009619000	H	-4.412729000	-4.678259000	-1.647292000
H	-1.823965000	2.139187000	-1.687117000	O	-4.244127000	2.693594000	1.202043000
H	-3.034332000	-1.824329000	1.260137000	O	-3.877415000	3.037080000	-0.992992000
H	-1.450567000	-2.394490000	0.753684000	O	-3.233418000	-2.451935000	-2.598186000
O	-4.514174000	0.113853000	-1.080530000	O	-4.058628000	-2.925007000	-0.561362000
H	-3.310959000	0.523433000	1.977863000	H	-2.050104000	-1.474351000	3.242253000
H	-1.908334000	1.567650000	2.039557000				

$L^3Fe^{IV}=O$ Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 2, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	0.726138000	-0.085211000	0.537888000	H	-1.328717000	4.499914000	-0.655657000
N	0.551528000	-1.842039000	-0.775009000	H	0.194623000	5.889801000	0.736219000
C	1.449323000	-2.834012000	-0.786465000	H	1.891836000	4.747665000	2.178219000
C	1.445951000	-3.821524000	-1.756580000	H	2.012786000	2.262585000	2.126822000
C	0.491854000	-3.763122000	-2.762321000	H	-1.134884000	-0.001492000	3.506224000
C	-0.433032000	-2.727344000	-2.757109000	H	-0.570071000	-2.809383000	4.708263000
C	-0.378435000	-1.786765000	-1.740123000	H	1.680030000	-3.791416000	5.119005000
C	-1.360901000	-0.640332000	-1.630777000	H	3.589299000	-3.079078000	3.661305000
N	-0.602187000	0.559702000	-1.177346000	H	3.135010000	-1.463603000	1.820971000
C	0.267067000	1.015906000	-2.302915000	O	2.359267000	0.128353000	0.073335000
C	-1.408400000	1.727762000	-0.719483000	C	4.785760000	0.856201000	-0.384048000
N	-1.427257000	-0.427844000	1.478061000	C	4.812490000	1.688586000	-1.647243000
C	-2.152860000	-1.482826000	0.725249000	H	5.003568000	1.448720000	0.509731000
C	-2.557052000	-1.021041000	-0.696862000	C	6.271540000	2.053166000	-2.000742000
C	-3.417889000	0.231929000	-0.539392000	H	4.381452000	1.117726000	-2.475892000
C	-2.642350000	1.341518000	0.162985000	H	4.216639000	2.595786000	-1.530161000
C	-2.268138000	0.791226000	1.553928000	C	7.150523000	0.804893000	-2.095125000
C	-0.482959000	2.657938000	0.041846000	H	6.284821000	2.607414000	-2.942599000
C	-0.593321000	4.038645000	-0.012504000	H	6.669345000	2.723644000	-1.231989000
C	0.261980000	4.810779000	0.764124000	C	7.083973000	-0.031421000	-0.815920000
C	1.207134000	4.182655000	1.562606000	H	6.823463000	0.194568000	-2.944262000
C	1.275816000	2.799872000	1.546121000	H	8.185641000	1.093276000	-2.297623000
N	0.443705000	2.059223000	0.804756000	C	5.626468000	-0.399273000	-0.460795000
C	-1.185159000	-0.888130000	2.871038000	H	7.670378000	-0.947545000	-0.922038000
C	0.108093000	-1.627594000	3.056329000	H	7.522974000	0.532693000	0.013428000
C	0.274174000	-2.540320000	4.088951000	H	5.230959000	-1.062347000	-1.236768000
C	1.530409000	-3.080380000	4.317742000	H	5.598430000	-0.947266000	0.483308000
C	2.592243000	-2.691920000	3.509634000	H	3.634627000	0.517521000	-0.184891000
C	2.351504000	-1.796055000	2.486241000	C	-3.587163000	2.544225000	0.359459000
N	1.130090000	-1.283637000	2.258057000	C	-3.418309000	-2.074661000	-1.425229000
H	2.191724000	-2.827631000	-0.002915000	C	-4.706469000	4.320849000	-0.728328000
H	2.187590000	-4.606543000	-1.724984000	H	-5.692388000	3.952881000	-0.453189000
H	0.471577000	-4.506669000	-3.547507000	H	-4.372326000	5.067368000	-0.011226000
H	-1.185387000	-2.644562000	-3.527120000	H	-4.712589000	4.726820000	-1.734096000
H	-1.794171000	-0.450680000	-2.614178000	C	-4.888677000	-3.904545000	-1.156017000
H	-0.348720000	1.311189000	-3.155757000	H	-5.251922000	-4.482480000	-0.313148000
H	0.935576000	0.214536000	-2.600494000	H	-5.710615000	-3.413888000	-1.672530000
H	0.868249000	1.861350000	-1.982579000	H	-4.334494000	-4.534533000	-1.848079000
H	-1.800781000	2.251621000	-1.591245000	O	-4.112959000	2.801353000	1.411876000
H	-3.062550000	-1.751132000	1.266613000	O	-3.767148000	3.218670000	-0.768183000
H	-1.533548000	-2.375147000	0.671893000	O	-3.551939000	-2.092796000	-2.622794000
O	-4.567965000	0.311810000	-0.877557000	O	-4.006277000	-2.908815000	-0.582065000

H	-3.192125000	0.574130000	2.095944000
H	-1.736515000	1.550544000	2.120120000

H	-2.024529000	-1.486641000	3.231607000
---	--------------	--------------	-------------

L³Fe^{III}-OH, S = 0.5, Gasphase

Fe	1.215684000	-0.489198000	0.515088000
N	1.699104000	1.439235000	0.902592000
C	2.929197000	1.950729000	1.022866000
C	3.156171000	3.199887000	1.577496000
C	2.074348000	3.932951000	2.043435000
C	0.795317000	3.397676000	1.932915000
C	0.643330000	2.148037000	1.355299000
C	-0.696625000	1.476340000	1.151412000
N	-0.499056000	0.007998000	1.459105000
C	-0.424385000	-0.129705000	2.948464000
C	-1.539047000	-0.961672000	0.959374000
N	0.194464000	-0.017754000	-1.347699000
C	-0.218782000	1.418669000	-1.392162000
C	-1.238024000	1.748894000	-0.283444000
C	-2.468336000	0.855490000	-0.486259000
C	-2.079718000	-0.624357000	-0.461948000
C	-1.031917000	-0.839460000	-1.569706000
C	-0.887871000	-2.328456000	0.948855000
C	-1.558143000	-3.504511000	1.240192000
C	-0.882373000	-4.714673000	1.117671000
C	0.444508000	-4.709397000	0.711717000
C	1.059665000	-3.494223000	0.455910000
N	0.407838000	-2.328169000	0.567597000
C	1.147160000	-0.288570000	-2.476482000
C	2.555382000	-0.573117000	-2.035521000
C	3.585312000	-0.666520000	-2.963905000
C	4.856082000	-1.015607000	-2.535100000
C	5.064415000	-1.259078000	-1.181905000
C	4.001194000	-1.133966000	-0.308741000
N	2.765932000	-0.795679000	-0.728841000
H	3.747714000	1.336715000	0.678764000
H	4.166546000	3.576653000	1.652836000
H	2.220416000	4.904948000	2.495961000
H	-0.073033000	3.938399000	2.280702000
H	-1.429704000	1.894051000	1.841596000

H	-1.356504000	0.226568000	3.391559000
H	0.413929000	0.443183000	3.329825000
H	-0.282304000	-1.172932000	3.214938000
H	-2.393165000	-0.951110000	1.636794000
H	-0.674334000	1.629483000	-2.361531000
H	0.665662000	2.043828000	-1.301545000
O	-3.578357000	1.265345000	-0.657516000
H	-1.481142000	-0.578780000	-2.530658000
H	-0.754503000	-1.887631000	-1.626603000
H	-2.590423000	-3.473129000	-1.559907000
H	-1.385652000	-5.645814000	1.342439000
H	1.004348000	-5.627795000	0.603476000
H	2.098620000	-3.440557000	0.162320000
H	0.785193000	-1.153702000	-3.035467000
H	1.134862000	0.548082000	-3.177394000
H	3.386286000	-0.474478000	-4.010188000
H	5.669976000	-1.096858000	-3.243504000
H	6.038155000	-1.535240000	-0.802102000
H	4.101374000	-1.287303000	0.756290000
O	2.228863000	-0.893625000	1.948521000
H	1.952361000	-1.675482000	2.442776000
C	-3.320858000	-1.474694000	-0.812674000
C	-1.717415000	3.217894000	-0.351968000
C	-2.372177000	4.962722000	-1.811277000
H	-2.369731000	5.104939000	-2.886360000
H	-3.384508000	4.982899000	-1.415222000
H	-1.759548000	5.711275000	-1.314612000
C	-5.455444000	-2.180935000	-0.071954000
H	-5.966632000	-1.630323000	-0.857756000
H	-5.302527000	-3.212633000	-0.380673000
H	-6.004113000	-2.125167000	0.861931000
O	-2.000802000	3.849340000	0.630367000
O	-1.798897000	3.638245000	-1.601884000
O	-3.466639000	-1.967234000	-1.897385000
O	-4.170314000	-1.548878000	0.202218000

L³Fe^{III}-OH, S = 1.5, Gasphase

Fe	1.319703000	-0.590824000	0.709279000
N	1.756517000	1.338416000	1.010774000
C	2.999924000	1.816284000	1.157327000
C	3.241053000	3.089814000	1.640665000
C	2.160989000	3.881834000	2.004794000
C	0.871291000	3.381290000	1.865036000
C	0.696318000	2.103041000	1.358644000
C	-0.660546000	1.470524000	1.140597000
N	-0.514717000	0.002704000	1.464456000
C	-0.489130000	-0.138087000	2.955886000
C	-1.546383000	-0.959082000	0.930574000
N	0.105156000	-0.032942000	-1.433625000
C	-0.223169000	1.410643000	-1.428047000
C	-1.208503000	1.763376000	-0.291652000
C	-2.469955000	0.907121000	-0.465326000
C	-2.130483000	-0.584162000	-0.467747000
C	-1.138534000	-0.809743000	-1.624010000
C	-0.904349000	-2.330424000	0.878972000
C	-1.618479000	-3.505195000	1.055309000
C	-0.971120000	-4.725354000	0.897195000
C	0.378686000	-4.741052000	0.570447000
C	1.042913000	-3.535503000	0.430865000
N	0.414984000	-2.359487000	0.579314000
C	1.052903000	-0.348355000	-2.523729000
C	2.488909000	-0.545902000	-2.097481000
C	3.493491000	-0.533486000	-3.061043000
C	4.792588000	-0.850369000	-2.700810000
C	5.060068000	-1.172011000	-1.374785000
C	4.023412000	-1.140631000	-0.462753000
N	2.758087000	-0.828170000	-0.814804000

H	-1.434778000	0.215116000	3.373137000
H	0.333063000	0.437847000	3.369208000
H	-0.346674000	-1.181302000	3.223886000
H	-2.391445000	-0.976666000	1.619284000
H	-0.678436000	1.698402000	-2.380026000
H	0.695878000	1.985449000	-1.322764000
O	-3.570318000	1.354004000	-0.607727000
H	-1.633130000	-0.538011000	-2.562042000
H	-0.894081000	-1.866864000	-1.697293000
H	-2.666835000	-3.462704000	1.315332000
H	-1.514435000	-5.651393000	1.032528000
H	0.916985000	-5.669049000	0.438209000
H	2.099616000	-3.491664000	0.209432000
H	0.734131000	-1.280278000	-2.997088000
H	1.006127000	0.411497000	-3.309073000
H	3.248474000	-0.288474000	-4.086381000
H	5.582363000	-0.849858000	-3.440610000
H	6.055859000	-1.436225000	-1.047107000
H	4.174395000	-1.359782000	0.585206000
O	2.403631000	-1.097858000	2.105691000
H	2.316970000	-1.814709000	2.741375000
C	-3.417439000	-1.384974000	-0.769853000
C	-1.658165000	3.243228000	-0.342806000
C	-2.322811000	5.007611000	-1.772083000
H	-2.345802000	5.157064000	-2.845918000
H	-3.323957000	5.044122000	-1.349578000
H	-1.683845000	5.741709000	-1.287068000
C	-5.552428000	-1.996834000	0.052668000
H	-6.079177000	-1.392816000	-0.682141000
H	-5.463359000	-3.020449000	-0.304127000

H	3.809358000	1.150522000	0.900411000	H	-6.048814000	-1.955877000	1.016164000
H	4.258655000	3.439362000	1.743688000	O	-1.901713000	3.879313000	0.648622000
H	2.317007000	4.875297000	2.404605000	O	-1.769276000	3.671845000	-1.586538000
H	0.007292000	3.969122000	2.138269000	O	-3.630001000	-1.868442000	-1.846784000
H	-1.378875000	1.917803000	1.829179000	O	-4.228736000	-1.430241000	0.280000000

L³Fe^{III}-OH, S = 2.5, Gasphase

Fe	-1.143564000	-1.082905000	-0.595869000	H	1.377892000	0.450595000	-3.387770000
N	-2.019345000	0.812348000	-1.224544000	H	-0.373573000	0.151634000	-3.359891000
C	-3.320630000	0.952097000	-1.516104000	H	0.746476000	-1.190521000	-3.142407000
C	-3.818730000	2.080788000	-2.142554000	H	2.664704000	-0.177743000	-1.539287000
C	-2.933077000	3.090087000	-2.496603000	H	-0.029766000	1.745216000	2.322033000
C	-1.582141000	2.941895000	-2.205208000	H	-1.352283000	1.571302000	1.178429000
C	-1.158518000	1.788923000	-1.560777000	O	2.928851000	2.324345000	0.800242000
C	0.287775000	1.529576000	-1.190240000	H	1.594324000	-0.099102000	2.597728000
N	0.564048000	0.079638000	-1.450729000	H	1.355525000	-1.585669000	1.707911000
C	0.579682000	-0.138374000	-2.928654000	H	3.772117000	-2.392161000	-1.397158000
C	1.837063000	-0.477314000	-0.893746000	H	3.481583000	-4.860411000	-1.229619000
N	-0.164966000	-0.159146000	1.403025000	H	1.227477000	-5.772032000	-0.635994000
C	-0.306866000	1.322127000	1.353113000	H	-0.643731000	-4.174065000	-0.284394000
C	0.593811000	1.969918000	0.276843000	H	-0.449399000	-1.603754000	2.892404000
C	2.043707000	1.556271000	0.561008000	H	-0.952529000	-0.001349000	3.379367000
C	2.190909000	0.035644000	0.537868000	H	-3.153906000	-0.819900000	4.155487000
C	1.260148000	-0.505103000	1.638253000	H	-5.384575000	-1.739826000	3.549505000
C	1.728507000	-1.991172000	-0.893100000	H	-5.760209000	-2.545772000	1.207217000
C	2.813941000	-2.819597000	-1.136592000	H	-3.895620000	-2.328241000	-0.435687000
C	2.647698000	-4.196498000	-1.042759000	O	-2.012895000	-2.004120000	-1.893609000
C	1.398082000	-4.707633000	-0.716641000	H	-1.861094000	-2.665373000	-2.574574000
C	0.354342000	-3.822062000	-0.510736000	C	3.641952000	-0.329048000	0.923979000
N	0.517978000	-2.493041000	-0.591100000	C	0.551565000	3.515477000	0.338078000
C	-0.953083000	-0.700677000	2.538573000	C	0.448823000	5.391744000	1.775256000
C	-2.360454000	-1.095160000	2.182979000	H	0.281990000	5.538303000	2.836791000
C	-3.355874000	-1.159469000	3.148290000	H	1.435788000	5.740987000	1.481806000
C	-4.597856000	-1.677737000	2.808908000	H	-0.315842000	5.891235000	1.185098000
C	-4.812727000	-2.121748000	1.508920000	C	5.909076000	-0.207273000	0.255140000
C	-3.786369000	-2.008510000	0.591377000	H	6.169524000	0.498032000	1.040656000
N	-2.582938000	-1.496122000	0.919643000	H	6.123007000	-1.222255000	0.582164000
H	-3.969166000	0.128892000	-1.252800000	H	6.430107000	0.029196000	-0.666327000
H	-4.874952000	2.154385000	-2.360521000	O	0.712839000	4.202741000	-0.634772000
H	-3.285307000	3.978507000	-3.004329000	O	0.366064000	3.951122000	1.572626000
H	-0.865174000	3.706623000	-2.465296000	O	3.924780000	-0.763974000	2.006009000
H	0.929397000	2.143283000	-1.826128000	O	4.493101000	-0.073023000	-0.061135000

L³Fe^{III}-OH, S = 0.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	-1.220073000	-0.438492000	-0.526619000	H	1.398663000	0.179317000	-3.376875000
N	-1.637619000	1.498087000	-0.902446000	H	-0.360331000	0.476770000	-3.332170000
C	-2.848832000	2.055018000	-0.995102000	H	0.259391000	-1.170220000	-3.206433000
C	-3.034476000	3.322627000	-1.522505000	H	2.376044000	-1.011799000	-1.625014000
C	-1.932631000	4.022478000	-1.989722000	H	0.716557000	1.615610000	2.361670000
C	-0.673778000	3.439035000	-1.904943000	H	-0.591807000	2.092081000	1.294136000
C	-0.561590000	2.176706000	-1.349114000	O	3.615840000	1.157735000	0.711510000
C	0.758059000	1.464055000	-1.153665000	H	1.421572000	-0.609028000	2.540529000
N	0.516499000	0.005992000	-1.455227000	H	0.662945000	-1.891278000	1.619125000
C	0.447432000	-0.134030000	-2.945689000	H	2.485642000	-3.535359000	-1.574100000
C	1.519905000	-0.996975000	-0.952581000	H	1.214683000	-5.665496000	-1.354502000
N	-0.205457000	0.013899000	1.333829000	H	-1.169895000	-5.573100000	-0.600878000
C	0.263422000	1.430518000	1.387420000	H	-2.192516000	-3.359176000	-0.152411000
C	1.303047000	1.722838000	0.284448000	H	-0.813955000	-1.023155000	3.084494000
C	2.492245000	0.787452000	0.508278000	H	-1.205620000	0.675966000	3.095967000
C	2.053945000	-0.675715000	0.479632000	H	-3.395890000	-0.517502000	3.981181000
C	0.981857000	-0.855403000	1.573067000	H	-5.672318000	-1.148174000	3.196783000
C	0.823798000	-2.340580000	-0.949580000	H	-6.035685000	-1.514616000	0.742112000
C	1.455878000	-3.533833000	-1.248065000	H	-4.102530000	-1.210823000	-0.802166000
C	0.741240000	-4.720783000	-1.125240000	O	-2.215247000	-0.801390000	-1.989659000
C	-0.580920000	-4.674542000	-0.712483000	H	-1.996631000	-1.643950000	-2.408102000
C	-1.158603000	-3.441841000	-0.453565000	C	3.266672000	-1.554892000	0.843598000
N	-0.470962000	-2.299279000	-0.568840000	C	1.831579000	3.170267000	0.353105000
C	-1.179404000	-0.208350000	2.458986000	C	2.306745000	4.984718000	1.790809000
C	-2.568650000	-0.544050000	2.006343000	H	2.159917000	5.188446000	2.845851000
C	-3.596498000	-0.682415000	2.931506000	H	3.363894000	5.002926000	1.535592000
C	-4.860295000	-1.034753000	2.491542000	H	1.760310000	5.697857000	1.177960000

C	-5.066652000	-1.238674000	1.131873000	C	5.311100000	-2.452631000	0.066333000
C	-4.005374000	-1.078402000	0.264705000	H	5.900066000	-1.942022000	0.824786000
N	-2.776285000	-0.735315000	0.696163000	H	5.071266000	-3.461677000	0.393786000
H	-3.684315000	1.468220000	-0.645152000	H	5.833420000	-2.467766000	-0.883967000
H	-4.030243000	3.738457000	-1.572595000	O	2.268682000	3.754160000	-0.605554000
H	-2.047244000	5.007081000	-2.421894000	O	1.776537000	3.651340000	1.584053000
H	0.207628000	3.950541000	-2.261865000	O	3.435590000	-2.004201000	1.947591000
H	1.501188000	1.855600000	-1.846603000	O	4.089740000	-1.711853000	-0.182672000

L³Fe^{III}-OH, S = 1.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	-1.270181000	-0.652945000	-0.711797000	H	1.470202000	0.238676000	-3.354897000
N	-1.794030000	1.246980000	-1.022825000	H	-0.303429000	0.406959000	-3.372882000
C	-3.055266000	1.677377000	-1.149651000	H	0.422414000	-1.191066000	-3.208331000
C	-3.348475000	2.945078000	-1.618726000	H	2.449938000	-0.880804000	-1.597495000
C	-2.304130000	3.779752000	-1.986901000	H	0.577858000	1.738423000	2.373172000
C	-0.995663000	3.327937000	-1.864856000	H	-0.788912000	1.962220000	1.293925000
C	-0.767834000	2.055339000	-1.371154000	O	3.500996000	1.520744000	0.683319000
C	0.614781000	1.484919000	-1.150715000	H	1.626512000	-0.444212000	-2.588553000
N	0.535874000	0.012546000	-1.458362000	H	0.963882000	-1.811865000	1.708900000
C	0.531387000	-0.142226000	-2.950776000	H	2.825081000	-3.351637000	-1.298619000
C	1.604162000	-0.896484000	-0.911621000	H	1.765973000	-5.580494000	-1.004361000
N	-0.109170000	-0.026945000	1.425639000	H	-0.657748000	-5.696985000	-5.696985000
C	0.150992000	1.428373000	1.416438000	H	-1.926957000	-3.577649000	-0.154767000
C	1.134945000	1.816960000	0.286111000	H	-0.699393000	-1.290173000	2.992529000
C	2.424985000	1.022212000	0.493152000	H	-1.060049000	0.390558000	3.281985000
C	2.157798000	-0.480174000	0.491619000	H	-3.263057000	-0.428108000	4.039352000
C	1.162604000	-0.746035000	1.639286000	H	-5.559672000	-1.106124000	3.366666000
C	1.021106000	-2.292829000	-0.852677000	H	-5.973279000	-1.721115000	0.968289000
C	1.782205000	-3.434517000	-1.030082000	H	-4.078851000	-1.560186000	-0.636089000
C	1.185198000	-4.679010000	-0.865977000	O	-2.283460000	-1.204043000	-2.167753000
C	-0.158271000	-4.749822000	-0.529421000	H	-2.168850000	-2.067184000	-2.580043000
C	-0.873145000	-3.573683000	-0.389995000	C	3.481106000	-1.207190000	0.806558000
N	-0.296221000	-2.375238000	-0.551412000	C	1.514564000	3.312567000	0.326900000
C	-1.055912000	-0.379510000	2.507493000	C	1.819983000	5.194464000	1.721975000
C	-2.470037000	-0.655443000	2.063268000	H	1.673413000	5.401767000	2.776408000
C	-3.485859000	-0.690385000	3.014075000	H	2.864441000	5.315936000	1.444092000
C	-4.761438000	-1.071447000	2.637569000	H	1.191816000	5.837206000	1.109365000
C	-4.996829000	-1.409401000	1.309834000	C	5.594986000	-1.834624000	-0.050164000
C	-3.952003000	-1.329908000	0.411966000	H	6.138647000	-1.264655000	0.699829000
N	-2.711033000	-0.953415000	0.780168000	H	5.495902000	-2.870672000	0.265672000
H	-3.837396000	0.984783000	-0.880945000	H	6.084727000	-1.769639000	-1.015659000
H	-4.379234000	3.256557000	-1.702599000	O	1.882616000	3.921624000	-0.645999000
H	-2.501345000	4.770028000	-2.373910000	O	1.424282000	3.810816000	1.548654000
H	-0.159710000	3.949109000	-2.148120000	O	3.743431000	-1.644049000	1.897028000
H	1.315384000	1.953051000	-1.841891000	O	4.282490000	-1.252262000	-0.249054000

L³Fe^{III}-OH, S = 2.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Fe	-0.958408000	-1.279050000	-0.548889000	H	1.386224000	0.496757000	-3.369388000
N	-2.058066000	0.491321000	-1.266309000	H	-0.321392000	0.001710000	-3.348152000
C	-3.363298000	0.467651000	-1.562726000	H	0.938637000	-1.198928000	-3.082435000
C	-3.992422000	1.517464000	-2.209032000	H	2.709555000	0.145782000	-1.490725000
C	-3.237000000	2.621436000	-2.576251000	H	-0.292613000	1.747164000	2.277710000
C	-1.880562000	2.642355000	-2.279247000	H	-1.552696000	1.395736000	1.108425000
C	-1.324658000	1.560202000	-1.615456000	O	2.596270000	2.673440000	0.840537000
C	0.135740000	1.498013000	-1.225186000	H	1.533407000	0.116146000	2.631573000
N	0.595557000	0.092861000	-1.432747000	H	1.503496000	-1.397135000	1.746810000
C	0.654104000	-0.166699000	-2.904090000	H	4.109207000	-1.894566000	-1.356334000
C	1.925359000	-0.265343000	-0.854462000	H	4.162221000	-4.374850000	-1.162386000
N	-0.166946000	-0.169558000	1.397164000	H	2.060310000	-5.581317000	-0.535008000
C	-0.490457000	1.279241000	1.311568000	H	-0.009500000	-4.253546000	-0.180444000
C	0.348077000	2.014439000	0.237383000	H	-0.348520000	-1.646037000	2.869640000
C	1.822471000	1.793962000	0.574524000	H	-0.961914000	-0.082205000	3.375227000
C	2.164879000	0.308409000	0.582687000	H	-3.141489000	-0.966365000	4.105003000
C	1.280634000	-0.336997000	1.669627000	H	-5.299068000	-2.036800000	3.475965000
C	2.033664000	-1.776250000	-0.841243000	H	-5.563082000	-2.945800000	1.156781000
C	3.221976000	-2.446441000	-1.082805000	H	-3.673717000	-2.672632000	-0.445337000
C	3.246147000	-3.831550000	-0.974812000	O	-1.674507000	-2.282590000	-1.897675000
C	2.082952000	-4.505707000	-0.631996000	H	-1.341622000	-3.098364000	-2.286593000
C	0.926758000	-3.771980000	-0.429194000	C	3.639566000	0.153208000	1.007764000
N	0.905192000	-2.436384000	-0.535591000	C	0.108735000	3.538977000	0.256994000
C	-0.913124000	-0.774643000	2.531939000	C	-0.514377000	5.386482000	1.592255000

C	-2.286607000	-1.258667000	2.163467000	H	-0.861959000	5.516514000	2.611403000
C	-3.299432000	-1.351619000	3.107395000	H	0.430615000	5.901923000	1.436116000
C	-4.497789000	-1.954039000	2.754110000	H	-1.256887000	5.741472000	0.881224000
C	-4.651943000	-2.455400000	1.467096000	C	5.888249000	0.423794000	0.326224000
C	-3.611332000	-2.308950000	0.570615000	H	6.107586000	1.142269000	1.112759000
N	-2.458027000	-1.707072000	0.910382000	H	6.180134000	-0.575862000	0.640778000
H	-3.912565000	-0.418157000	-1.282565000	H	6.385131000	0.698715000	-0.597843000
H	-5.048826000	1.456830000	-2.426597000	O	0.338999000	4.248195000	-0.689448000
H	-3.692624000	3.452942000	-3.096518000	O	-0.325539000	3.958415000	1.434882000
H	-1.259316000	3.480494000	-2.556816000	O	3.970681000	-0.170721000	2.119169000
H	0.705069000	2.168021000	-1.871723000	O	4.471970000	0.451902000	0.019705000

Nickel(III)-Oxo-Verbindungen

L²Ni^{III}=O, S = 0.5, Gasphase

Ni	-1.200417000	0.320450000	1.014945000	H	-1.625271000	5.529380000	0.772736000
N	-2.870759000	0.526779000	-0.255094000	H	-0.150398000	5.708618000	-1.237698000
C	-4.121042000	0.763739000	0.162055000	H	0.994812000	3.659987000	-2.080884000
C	-5.183383000	0.850676000	-0.720820000	H	-1.154082000	-0.772918000	-2.608005000
C	-4.933176000	0.682097000	-2.078435000	H	-0.884360000	0.946271000	-2.639190000
C	-3.636195000	0.436305000	-2.502521000	H	0.594656000	-1.756271000	-1.803489000
C	-2.620069000	0.366886000	-1.553426000	O	3.665559000	-0.764886000	-0.873950000
C	-1.183053000	0.124357000	-1.985426000	H	1.178278000	1.206511000	-1.993374000
N	-0.185568000	-0.003815000	-0.882844000	H	1.484459000	1.980080000	1.699584000
C	0.314068000	-1.411138000	-0.806347000	H	2.799198000	0.841239000	1.948055000
C	1.594702000	-1.575562000	0.082813000	H	-0.055873000	-0.596053000	3.708328000
C	2.600595000	-0.522795000	-0.376343000	H	1.626483000	-0.032117000	3.900020000
C	2.086288000	0.889104000	-0.089133000	H	0.300325000	1.121145000	3.592574000
C	0.810241000	1.110370000	-0.969741000	H	0.682157000	-2.097989000	1.989877000
C	1.841480000	0.986931000	1.438187000	H	2.332553000	-1.525972000	2.102853000
N	0.862959000	-0.009949000	1.906877000	H	-0.518343000	-3.950402000	-1.613095000
C	0.681172000	0.127424000	3.368003000	H	-2.277608000	-5.325863000	-0.506763000
C	1.373619000	-1.356364000	1.600516000	H	-3.490587000	-4.381656000	1.463035000
N	-0.691812000	2.326233000	0.491699000	H	-2.912688000	-2.045819000	2.210079000
C	-1.298024000	3.417604000	0.960271000	O	-2.196047000	0.604373000	2.613429000
C	-1.122461000	4.661406000	0.369213000	C	2.224175000	-2.969277000	-0.108580000
C	-0.300540000	4.756571000	-0.745286000	C	3.175171000	1.872711000	-0.564224000
C	0.333018000	3.615659000	-1.227706000	O	2.670879000	-3.615513000	0.799035000
C	0.116888000	2.410211000	-0.573365000	O	3.185085000	2.372977000	-1.658820000
N	-1.473589000	-1.798979000	0.775555000	O	4.105986000	2.058352000	0.363964000
C	-0.799095000	-2.300161000	-0.266807000	O	2.240957000	-3.343631000	-1.389333000
C	-1.067323000	-3.568058000	-0.763488000	C	5.247544000	2.862567000	-0.018970000
C	-2.048359000	-4.333684000	-0.140325000	H	5.888797000	2.883059000	0.856164000
C	-2.727191000	-3.811874000	0.951683000	H	5.754975000	2.399541000	-0.862563000
C	-2.414128000	-2.527313000	1.376707000	H	4.924930000	3.866291000	-0.288123000
H	-4.242901000	0.881204000	1.232131000	C	2.953844000	-4.569142000	-1.681768000
H	-6.180988000	1.044439000	-0.352315000	H	2.499876000	-5.404472000	-1.152030000
H	-5.739501000	0.741428000	-2.797877000	H	2.874677000	-4.698958000	-2.756472000
H	-3.413241000	0.302544000	-3.553520000	H	3.994405000	-4.468107000	-1.380940000
H	-1.933616000	3.261525000	1.824115000				

L²Ni^{III}=O, S = 1.5, Gasphase

Ni	-1.198470000	0.322109000	1.027147000	H	-1.625597000	5.528992000	0.775267000
N	-2.868649000	0.528032000	-0.254781000	H	-0.158473000	5.706850000	-1.241104000
C	-4.118813000	0.766221000	0.162007000	H	0.985508000	3.658051000	-2.085341000
C	-5.181765000	0.853615000	-0.719992000	H	-1.156395000	-0.772864000	-2.610718000
C	-4.932674000	0.684271000	-2.077701000	H	-0.885700000	0.945974000	-2.642323000
C	-3.636076000	0.437487000	-2.501898000	H	0.590492000	-1.760494000	-1.804654000
C	-2.619325000	0.367670000	-1.553301000	O	3.661632000	-0.766323000	-0.881369000
C	-1.183303000	0.124271000	-1.987639000	H	1.176763000	1.210374000	-1.995437000
N	-0.185127000	-0.004359000	-0.887901000	H	1.486157000	1.979935000	1.696602000
C	0.311348000	-1.411491000	-0.808350000	H	2.799239000	0.839064000	1.943806000
C	1.592362000	-1.576007000	0.079931000	H	-0.040998000	-0.596499000	-0.3716051000
C	2.598134000	-0.523755000	-0.380890000	H	1.645308000	-0.038249000	3.891763000
C	2.085035000	0.888367000	-0.092559000	H	0.319711000	1.119916000	3.600573000
C	0.808642000	1.110491000	-0.972108000	H	0.681181000	-2.098015000	1.987602000
C	1.841509000	0.986419000	1.434649000	H	2.331443000	-1.525644000	2.099208000
N	0.862540000	-0.009582000	1.906381000	H	-0.529726000	-3.945382000	-1.617578000
C	0.694784000	0.125440000	3.370440000	H	-2.289309000	-5.319931000	-0.510547000

C	1.372237000	-1.356536000	1.597455000	H	-3.494433000	-4.378287000	1.465470000
N	-0.689106000	2.326325000	0.496171000	H	-2.908224000	-2.046824000	2.217806000
C	-1.294695000	3.417963000	0.964898000	O	-2.171720000	0.600203000	2.600410000
C	-1.123175000	4.661051000	0.371183000	C	2.221494000	-2.970071000	-0.110465000
C	-0.305675000	4.755447000	-0.746566000	C	3.174274000	1.871886000	-0.567295000
C	0.327086000	3.614353000	-1.229503000	O	2.669606000	-3.614857000	0.797565000
C	0.114970000	2.409522000	-0.572678000	O	3.183272000	2.374665000	-1.660676000
N	-1.472595000	-1.798527000	0.780098000	O	4.106633000	2.054498000	0.360101000
C	-0.802551000	-2.298355000	-0.265950000	O	2.236453000	-3.346449000	-1.390533000
C	-1.075439000	-3.564248000	-0.765309000	C	5.248355000	2.858550000	-0.022609000
C	-2.056563000	-4.329424000	-0.141790000	H	5.890713000	2.876789000	0.851770000
C	-2.730965000	-3.809062000	0.953596000	H	5.754403000	2.396811000	-0.867741000
C	-2.413128000	-2.526611000	1.381419000	H	4.926225000	3.863062000	-0.289389000
H	-4.240364000	0.884752000	1.231823000	C	2.948669000	-4.572563000	-1.682000000
H	-6.178904000	1.048357000	-0.350728000	H	2.495305000	-5.406930000	-1.150237000
H	-5.739307000	0.743866000	-2.796778000	H	2.867876000	-4.704111000	-2.756371000
H	-3.413401000	0.303191000	-3.552931000	H	3.989699000	-4.471244000	-1.382883000
H	-1.927003000	3.262907000	1.831292000				

L²Ni^{III}=O, S = 0.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	1.187633000	-0.323484000	1.028193000	H	1.543176000	-5.556914000	0.698456000
N	0.649694000	-2.335759000	0.485638000	H	0.074158000	-5.677010000	-1.322374000
N	0.190736000	0.014503000	-0.860637000	H	-1.024468000	-3.593060000	-2.134942000
N	1.494314000	1.800546000	0.777401000	H	1.203617000	0.791670000	-2.558655000
C	4.107822000	-0.840661000	0.194109000	H	0.876049000	-0.911420000	-2.641990000
C	5.164002000	-0.975694000	-0.687920000	H	-0.568634000	1.758651000	-1.805336000
N	-0.879382000	0.036975000	1.908722000	O	-3.686332000	0.826263000	-0.828035000
N	2.863115000	-0.568420000	-0.219584000	H	-1.179508000	-1.152488000	-1.999720000
C	4.914780000	-0.821043000	-2.048044000	H	-1.517337000	-1.947318000	1.691500000
C	3.626236000	-0.539251000	-2.471214000	H	-2.820623000	-0.795574000	1.940509000
C	2.615311000	-0.419262000	-1.520726000	H	0.001808000	0.622645000	3.727046000
C	1.195788000	-0.121409000	-1.961566000	H	-1.685135000	0.071262000	3.882664000
C	-0.298620000	1.424973000	-0.802834000	H	-0.371327000	-1.098921000	3.605866000
C	-1.583506000	1.608332000	0.080258000	H	-0.661465000	2.120909000	1.983499000
C	-2.604710000	0.568753000	-0.367008000	H	-2.323429000	1.571824000	2.102967000
C	-2.101543000	-0.847350000	-0.096521000	H	0.566600000	3.934483000	-1.640790000
C	-0.822026000	-1.078354000	-0.971964000	H	2.349438000	5.298422000	-0.563726000
C	-1.864574000	-0.951020000	1.432292000	H	3.562529000	4.357727000	1.410845000
C	-0.730090000	-0.099195000	3.372967000	H	2.957553000	2.056071000	2.191110000
C	-1.367949000	1.391026000	1.599139000	O	2.127971000	-0.621645000	2.686504000
C	1.238830000	-3.447285000	0.927568000	C	-2.189498000	3.010201000	-0.123182000
C	1.050173000	-4.676270000	0.311620000	C	-3.196368000	-1.819106000	-0.581104000
C	0.232238000	-4.738776000	-0.807479000	O	-2.632138000	3.675874000	0.778518000
C	-0.380848000	-3.578617000	-1.267366000	O	-3.283181000	-2.202920000	-1.721003000
C	-0.153573000	-2.390999000	-0.586376000	O	-4.042111000	-2.139959000	0.388425000
C	0.822361000	2.303199000	-0.267764000	O	-2.193082000	3.373193000	-1.400960000
C	1.108115000	3.558850000	-0.784102000	C	-5.153188000	-2.994633000	0.028679000
C	2.105269000	4.317083000	-0.179481000	H	-5.715619000	-3.132903000	0.945983000
C	2.783097000	3.797672000	0.913856000	H	-5.763423000	-2.508223000	-0.729309000
C	2.451250000	2.525037000	1.357249000	H	-4.783640000	-3.947132000	-0.345030000
H	4.237051000	-0.949420000	1.262984000	C	-2.811193000	4.643330000	-1.715158000
H	6.155147000	-1.196276000	-0.317830000	H	-2.290341000	5.448769000	-1.201638000
H	5.715705000	-0.919102000	-2.768841000	H	-2.717993000	4.748679000	-2.790845000
H	3.400959000	-0.414314000	-3.522116000	H	-3.857568000	4.627714000	-1.417883000
H	1.879122000	-3.329764000	1.792255000				

L²Ni^{III}=O, S = 1.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	1.185705000	-0.327141000	1.040344000	H	1.534257000	-5.558824000	0.702473000
N	0.643027000	-2.336997000	0.489568000	H	0.073456000	-5.676025000	-1.324524000
N	0.190406000	0.014422000	-0.864307000	H	-1.020893000	-3.590710000	-2.139192000
N	1.495977000	1.797093000	0.781446000	H	1.205803000	0.789649000	-2.560906000
C	4.103809000	-0.847726000	0.194646000	H	0.875440000	-0.912764000	-2.644325000
C	5.160742000	-0.983774000	-0.686309000	H	-0.562339000	1.762784000	-1.806294000
N	-0.878940000	0.037627000	1.908296000	O	-3.681348000	0.832974000	-0.835832000
N	2.859755000	-0.573528000	-0.219735000	H	-1.179969000	-1.153833000	-2.001827000
C	4.913243000	-0.828093000	-2.046638000	H	-1.521717000	-1.945190000	1.688646000
C	3.625508000	-0.544281000	-2.470630000	H	-2.821615000	-0.789602000	1.936694000
C	2.613759000	-0.423358000	-1.520964000	H	-0.012948000	0.623315000	3.734774000
C	1.195482000	-0.123225000	-1.963371000	H	-1.703926000	0.078909000	3.873798000
C	-0.294203000	1.425569000	-0.804397000	H	-0.391792000	-1.097077000	3.613379000
C	-1.579155000	1.610929000	0.077747000	H	-0.657462000	2.121693000	1.981483000

C	-2.601714000	0.573357000	-0.371378000	H	-2.320039000	1.574551000	2.099775000
C	-2.101863000	-0.843761000	-0.099713000	H	0.582208000	3.930212000	-1.642651000
C	-0.822456000	-1.077431000	-0.974177000	H	2.367390000	5.289544000	-0.563470000
C	-1.865983000	-0.948093000	1.428895000	H	3.572108000	4.347712000	1.415720000
C	-0.743905000	-0.096437000	3.375309000	H	2.956441000	2.049520000	2.198360000
C	-1.364628000	1.392974000	1.596350000	O	2.111181000	-0.621566000	2.659397000
C	1.229761000	-3.449267000	0.932621000	C	-2.182518000	3.014144000	-0.124688000
C	1.043220000	-4.677544000	0.314566000	C	-3.198526000	-1.813704000	-0.583996000
C	0.229883000	-4.738440000	-0.807934000	O	-2.625712000	3.679033000	0.777361000
C	-0.380737000	-3.577436000	-1.269020000	O	-3.284722000	-2.199932000	-1.723082000
C	-0.155724000	-2.390524000	-0.586036000	O	-4.046593000	-2.130049000	0.385058000
C	0.828689000	2.300191000	-0.266556000	O	-2.183249000	3.379251000	-1.401790000
C	1.120345000	3.554039000	-0.784054000	C	-5.159319000	-2.982737000	0.025726000
C	2.118697000	4.309741000	-0.178193000	H	-5.723687000	-3.117027000	0.942432000
C	2.791852000	3.789699000	0.917713000	H	-5.766961000	-2.496789000	-0.734635000
C	2.454025000	2.519070000	1.362411000	H	-4.791669000	-3.937241000	-0.344743000
H	4.231327000	-0.957128000	1.263564000	C	-2.798270000	4.651151000	-1.714879000
H	6.151167000	-1.205899000	-0.315182000	H	-2.277374000	5.454556000	-1.198240000
H	5.714730000	-0.926859000	-2.766727000	H	-2.702044000	4.758633000	-2.790088000
H	3.401188000	-0.418371000	-3.521633000	H	-3.845465000	4.636748000	-1.420423000
H	1.866530000	-3.332733000	1.800060000				

$L^2Ni^{III}=O$ Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 0.5, Gasphase

Ni	-0.707736000	-0.381335000	0.186744000	H	1.998447000	-0.500873000	-2.985533000
N	0.055164000	-2.345321000	0.078278000	H	-1.311736000	0.921224000	-2.639963000
N	1.249733000	-0.100964000	1.133965000	H	-0.059892000	0.398086000	-3.794978000
N	-0.821705000	1.704933000	0.767526000	H	-1.024228000	-0.791148000	-2.859593000
C	-2.478546000	-1.169508000	2.561422000	H	0.226536000	2.275253000	-1.461440000
C	-2.787396000	-1.441882000	3.883317000	H	1.499191000	1.844337000	-2.582711000
N	0.448091000	0.208915000	-1.734941000	H	1.374975000	3.736303000	2.287377000
N	-1.242784000	-0.824343000	2.183014000	H	-0.700826000	5.073553000	2.623708000
C	-1.775968000	-1.352789000	4.833776000	H	-2.859049000	4.193071000	1.716324000
C	-0.496497000	-1.000792000	4.430904000	H	-2.843882000	1.982017000	0.551021000
C	-0.265193000	-0.743514000	3.082452000	O	-2.373710000	-0.922409000	-0.580657000
C	1.126100000	-0.377139000	2.595754000	C	-4.524180000	0.290664000	-1.149786000
C	1.577742000	1.339131000	0.919110000	C	-5.553803000	-0.824556000	-1.090584000
C	2.092891000	1.668526000	-0.523006000	H	-4.707133000	1.035268000	-0.365534000
C	3.188036000	0.659337000	-0.858367000	C	-6.934179000	-0.333863000	-1.559214000
C	2.621191000	-0.758484000	-0.936292000	H	-5.224521000	-1.645446000	-1.736258000
C	2.115439000	-1.141291000	0.495190000	H	-5.620336000	-1.231452000	-0.078473000
C	1.523885000	-0.751136000	-2.030928000	C	-6.856352000	0.308931000	-2.946472000
C	-0.540107000	0.180921000	-2.832833000	H	-7.642063000	-1.166800000	-1.564144000
C	1.024353000	1.558647000	-1.637226000	H	-7.320414000	0.399381000	-0.842001000
C	-0.696044000	-3.438402000	-0.069856000	C	-5.817872000	1.433072000	-2.984980000
C	-0.181927000	-4.708999000	0.149853000	H	-6.589872000	-0.456583000	-3.684122000
C	1.142099000	-4.832074000	0.547901000	H	-7.836726000	0.692869000	-3.239506000
C	1.920452000	-3.688529000	0.697101000	C	-4.437175000	0.941069000	-2.519656000
C	1.339908000	-2.453197000	0.442302000	H	-5.741103000	1.843190000	-3.999973000
C	0.344634000	2.176864000	1.232559000	H	-6.147370000	2.254980000	-2.343728000
C	0.423358000	3.384775000	1.912925000	H	-4.057541000	0.207977000	-3.239638000
C	-0.736424000	4.129236000	2.096334000	H	-3.728294000	1.774499000	-2.512260000
C	-1.935807000	3.643183000	1.597716000	H	-3.442890000	-0.217885000	-0.871325000
C	-1.935090000	2.418424000	0.944469000	C	2.700585000	3.083752000	-0.581792000
H	-3.197504000	-1.226473000	1.752707000	C	3.793513000	-1.694822000	-1.294812000
H	-3.795040000	-1.719139000	4.160137000	O	2.515913000	3.839135000	-1.496239000
H	-1.981069000	-1.558325000	5.876431000	O	4.463824000	-2.262060000	-0.471588000
H	0.310797000	-0.929834000	5.148909000	O	3.988579000	-1.760031000	-2.606620000
H	-1.722265000	-3.252522000	-0.364724000	O	3.472168000	3.345469000	0.475812000
H	-0.812272000	-5.577641000	0.018824000	C	4.212558000	4.588111000	0.428085000
H	1.569865000	-5.807332000	0.741111000	H	4.881806000	4.582717000	-0.429641000
H	2.959929000	-3.750915000	0.985575000	H	3.529207000	5.431806000	0.352505000
H	1.472895000	0.492619000	3.158472000	H	4.775965000	4.623604000	1.355190000
H	1.805136000	-1.189489000	2.863637000	C	5.140606000	-2.516742000	-3.048989000
H	2.382289000	1.635570000	1.594944000	H	5.135067000	-2.439044000	-4.131335000
O	4.336343000	0.940786000	-1.065753000	H	6.047028000	-2.082765000	-2.632264000
H	3.019342000	-1.291338000	1.089120000	H	5.050060000	-3.554166000	-2.733332000
H	1.090923000	-1.742994000	-2.138050000				

$L^2Ni^{III}=O$ Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 1.5, Gasphase

Ni	-0.729790000	-0.445360000	0.119950000	H	2.053424000	-0.195046000	-2.993693000
N	0.165137000	-2.377021000	-0.124281000	H	-1.309967000	1.069352000	-2.627681000

N	1.212622000	-0.159562000	1.125115000	H	-0.013408000	0.671524000	-3.781956000
N	-0.939944000	1.564295000	0.870295000	H	-0.956116000	-0.613893000	-2.956225000
C	-2.468607000	-1.577738000	2.382349000	H	0.131938000	2.379096000	-1.293323000
C	-2.762374000	-2.030615000	3.657165000	H	1.445061000	2.097716000	-2.416388000
N	0.451710000	0.353978000	-1.727786000	H	1.141691000	3.578093000	2.566024000
N	-1.258460000	-1.106475000	2.060523000	H	-0.997806000	4.789452000	2.973760000
C	-1.759694000	-1.998690000	4.620429000	H	-3.103750000	3.874792000	1.978391000
C	-0.504495000	-1.521502000	4.274919000	H	-2.972391000	1.764623000	0.654743000
C	-0.289137000	-1.079518000	2.972417000	O	-2.306154000	-1.044913000	-0.774292000
C	1.074285000	-0.553877000	2.557628000	C	-4.479435000	0.212253000	-1.065388000
C	1.475463000	1.306329000	1.032376000	C	-5.418934000	-0.917961000	-1.445253000
C	2.003927000	1.777810000	-0.364434000	H	-4.750158000	0.643409000	-0.094549000
C	3.150550000	0.849592000	-0.756328000	C	-6.804363000	-0.380263000	-1.845249000
C	2.652027000	-0.580910000	-0.958392000	H	-4.988316000	-1.467065000	-2.289251000
C	2.144351000	-1.099848000	0.429368000	H	-5.511777000	-1.632228000	-0.623792000
C	1.573296000	-0.535689000	-2.070323000	C	-6.697377000	0.681127000	-2.943192000
C	-0.508220000	0.370162000	-2.850243000	H	-7.440419000	-1.205903000	-2.174846000
C	0.964463000	1.714288000	-1.508937000	H	-7.291121000	0.056295000	-0.965858000
C	-0.521057000	-3.495109000	-0.366218000	C	-5.751893000	1.815635000	-2.540351000
C	0.055137000	-4.749734000	-0.220453000	H	-6.327570000	0.213760000	-3.862861000
C	1.374551000	-4.831038000	0.202983000	H	-7.686625000	1.082735000	-3.176520000
C	2.086309000	-3.661350000	0.449295000	C	-4.365787000	1.273434000	-2.144478000
C	1.444484000	-2.443756000	0.264066000	H	-5.649198000	2.536136000	-3.356170000
C	0.197847000	2.056054000	1.385011000	H	-6.182100000	2.361560000	-1.693095000
C	0.211399000	3.212466000	2.153772000	H	-3.894461000	0.833236000	-3.029953000
C	-0.983511000	3.886369000	2.377661000	H	-3.722374000	2.098186000	-1.822161000
C	-2.153351000	3.381165000	1.830614000	H	-3.362121000	-0.340940000	-0.895867000
C	-2.087593000	2.210449000	1.088404000	C	2.547115000	3.218261000	-0.290711000
H	-3.183288000	-1.590042000	1.568515000	C	3.873473000	-1.429789000	-1.367611000
H	-3.750691000	-2.403681000	3.887023000	O	2.342554000	4.040619000	-1.140891000
H	-1.951860000	-2.347186000	5.626906000	O	4.557632000	-2.028958000	-0.579161000
H	0.297467000	-1.494652000	5.001856000	O	4.093161000	-1.379532000	-2.676315000
H	-1.549405000	-3.345240000	-0.673823000	O	3.289906000	3.421957000	0.799966000
H	-0.524381000	-5.638913000	-0.426986000	C	3.974706000	4.694840000	0.871440000
H	1.849817000	-5.793709000	0.340362000	H	4.653084000	4.793376000	0.026665000
H	3.120996000	-3.688657000	0.759642000	H	3.255235000	5.511408000	0.859024000
H	1.316506000	0.303131000	3.190043000	H	4.525445000	4.673746000	1.806569000
H	1.821695000	-1.314264000	2.795250000	C	5.288752000	-2.041182000	-3.153618000
H	2.250798000	1.584813000	1.748969000	H	5.299355000	-1.873665000	-4.225715000
O	4.287633000	1.199130000	-0.917104000	H	6.164915000	-1.601071000	-2.682206000
H	3.045296000	-1.245171000	1.029250000	H	5.243463000	-3.104491000	-2.926918000
H	1.184075000	-1.533455000	-2.258700000				

$L^2Ni^{III}=O$ Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 0.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.675539000	-0.451353000	0.107204000	H	2.217048000	-0.573351000	-2.918454000
N	0.202553000	-2.384265000	0.144758000	H	-1.180117000	0.649647000	-2.828700000
N	1.206000000	-0.027935000	1.121585000	H	0.191604000	0.214861000	-3.880587000
N	-0.913624000	1.665710000	0.576454000	H	-0.725138000	-1.039767000	-2.998568000
C	-2.564110000	-1.097433000	2.453590000	H	0.205677000	2.157458000	-1.614557000
C	-2.942074000	-1.218668000	3.778993000	H	1.557005000	1.754755000	-2.657424000
N	0.563305000	0.100557000	-1.788798000	H	1.109884000	3.825406000	2.163515000
N	-1.315316000	-0.775802000	2.096956000	H	-1.032153000	5.079620000	2.356773000
C	-1.986012000	-0.992588000	4.764195000	H	-3.101673000	4.082699000	1.361027000
C	-0.693932000	-0.660989000	4.388792000	H	-2.935303000	1.857675000	0.260582000
C	-0.391221000	-0.564400000	3.032984000	O	-2.276725000	-1.095090000	-0.773933000
C	1.022928000	-0.250497000	2.590639000	C	-4.526873000	0.001983000	-1.127817000
C	1.485451000	1.414808000	0.867569000	C	-5.485583000	-1.174201000	-1.197411000
C	2.055382000	1.709198000	-0.564210000	H	-4.726197000	0.617166000	-0.243959000
C	3.217627000	0.752877000	-0.805724000	C	-6.908556000	-0.709061000	-1.550751000
C	2.739789000	-0.696593000	-0.827327000	H	-5.140300000	-1.874887000	-1.966094000
C	2.170152000	-1.038886000	0.590943000	H	-5.491793000	-1.721123000	-0.251212000
C	1.708279000	-0.807565000	-1.978122000	C	-6.920302000	0.122431000	-2.836347000
C	-0.338438000	-0.026294000	-2.951334000	H	-7.569085000	-1.574960000	-1.652055000
C	1.053036000	1.486495000	-1.722495000	H	-7.305369000	-0.106333000	-0.725970000
C	-0.465909000	-3.533532000	0.029407000	C	-5.945520000	1.301538000	-2.755654000
C	0.116539000	-4.756065000	0.331219000	H	-6.640139000	-0.517919000	-3.680855000
C	1.428166000	-4.773361000	0.783268000	H	-7.931579000	0.484502000	-3.041850000
C	2.121738000	-3.574398000	0.903315000	C	-4.523379000	0.833133000	-2.398528000
C	1.476415000	-2.393814000	0.562448000	H	-5.930166000	1.848106000	-3.702939000
C	0.204461000	2.204221000	1.088231000	H	-6.293703000	2.006062000	-1.991879000
C	0.197444000	3.428203000	1.741971000	H	-4.131449000	0.228802000	-3.224521000
C	-1.000467000	4.125084000	1.848839000	H	-3.859808000	1.696087000	-2.297685000

C	-2.149540000	3.574744000	1.301794000	H	-3.391625000	-0.465456000	-0.936779000
C	-2.062399000	2.336483000	0.681351000	C	2.584446000	3.153563000	-0.654180000
H	-3.250290000	-1.254976000	1.632164000	C	3.980642000	-1.579622000	-1.070151000
H	-3.959817000	-1.480839000	4.031694000	O	2.401410000	3.867241000	-1.607774000
H	-2.245006000	-1.073295000	5.811691000	O	4.714059000	-1.946878000	-0.185902000
H	0.072030000	-0.480557000	5.131357000	O	4.160905000	-1.846125000	-2.356616000
H	-1.489771000	-3.442446000	-0.308218000	O	3.286002000	3.496823000	0.420763000
H	-0.453635000	-5.667911000	0.223010000	C	3.896166000	4.808550000	0.409236000
H	1.908774000	-5.706750000	1.044568000	H	4.589476000	4.886079000	-0.425496000
H	3.144630000	-3.553938000	1.250306000	H	3.128901000	5.575675000	0.328293000
H	1.384201000	0.619455000	3.141335000	H	4.421737000	4.888123000	1.354981000
H	1.660060000	-1.078903000	2.903059000	C	5.335106000	-2.617032000	-2.704585000
H	2.241311000	1.767722000	1.569612000	H	5.300056000	-2.718990000	-3.784067000
O	4.354354000	1.093970000	-1.007476000	H	6.232295000	-2.085091000	-2.395420000
H	3.039701000	-1.101911000	1.246168000	H	5.295620000	-3.591828000	-2.223258000
H	1.342019000	-1.828044000	-2.055368000				

L²Ni^{III}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 1.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.703222000	-0.381545000	-0.011727000	H	2.399769000	-0.592966000	-2.857801000
N	0.147184000	-2.362455000	0.063302000	H	-0.920875000	0.791681000	-3.004107000
N	1.148398000	-0.034035000	1.112187000	H	0.492253000	0.260025000	-3.950126000
N	-0.881354000	1.720007000	0.466805000	H	-0.562816000	-0.924803000	-3.123992000
C	-2.713564000	-1.081058000	2.215792000	H	0.412716000	2.214670000	-1.661109000
C	-3.147281000	-1.284050000	3.513157000	H	1.813921000	1.774190000	-2.620399000
N	0.705801000	0.148970000	-1.837274000	H	1.128101000	3.836053000	2.127269000
N	-1.449816000	-0.744391000	1.928772000	H	-0.977754000	5.162335000	2.194288000
C	-2.231406000	-1.132500000	4.549290000	H	-3.026741000	4.216621000	-1.108338000
C	-0.923925000	-0.789014000	4.248103000	H	-2.876843000	1.972564000	0.047480000
C	-0.564762000	-0.603348000	2.915069000	O	-2.189753000	-0.972692000	-1.089147000
C	0.865998000	-0.250083000	2.565722000	C	-4.498126000	0.056215000	-1.075859000
C	1.493482000	1.399365000	0.885999000	C	-5.419139000	-1.148247000	-1.148738000
C	2.170534000	1.685483000	-0.499273000	H	-4.627496000	0.601948000	-0.136073000
C	3.308995000	0.687853000	-0.678406000	C	-6.881219000	-0.718006000	-1.363230000
C	2.780531000	-0.741975000	-0.738780000	H	-5.110798000	-1.785343000	-1.985623000
C	2.113970000	-1.070699000	0.640302000	H	-5.336299000	-1.755475000	-0.243739000
C	1.820978000	-0.805990000	-1.953450000	C	-7.022366000	0.192242000	-2.586316000
C	-0.116747000	0.062939000	-3.059321000	H	-7.516354000	-1.601887000	-1.471306000
C	1.240461000	1.513460000	-1.723920000	H	-7.233304000	-0.184748000	-0.472973000
C	-0.542888000	-3.492801000	-0.095280000	C	-6.085745000	1.400747000	-2.500322000
C	-0.017426000	-4.730569000	0.247417000	H	-6.787241000	-0.381160000	-3.490507000
C	1.259579000	-4.782900000	0.787634000	H	-8.058634000	0.526094000	-2.689379000
C	1.976481000	-3.603097000	0.952241000	C	-4.624944000	0.965253000	-2.284641000
C	1.387783000	-2.406586000	0.566391000	H	-6.162269000	2.007622000	-3.407031000
C	0.226786000	2.229661000	1.028080000	H	-6.396422000	2.040090000	-1.666361000
C	0.225483000	3.462723000	1.664857000	H	-4.281064000	0.428097000	-3.176003000
C	-0.952127000	4.199829000	1.701319000	H	-3.984451000	1.845231000	-2.182583000
C	-2.089643000	3.678286000	1.104242000	H	-3.314683000	-0.403677000	-1.045311000
C	-2.011389000	2.429367000	0.505200000	C	2.760680000	3.108415000	-0.534720000
H	-3.372168000	-1.188624000	1.365513000	C	4.000747000	-1.670138000	-0.910700000
H	-4.175894000	-1.554821000	3.705103000	O	2.665324000	3.841501000	-1.486372000
H	-2.533027000	-1.281642000	5.577644000	O	4.670984000	-2.057829000	0.014133000
H	-0.186644000	-0.666724000	5.030477000	O	4.240989000	-1.953348000	-2.183889000
H	-1.538924000	-3.374623000	-0.501687000	O	3.408598000	3.408785000	0.586029000
H	-0.604318000	-5.626646000	0.102482000	C	4.075160000	4.692129000	0.629362000
H	1.695032000	-5.728349000	1.082673000	H	4.822487000	4.746542000	-0.159354000
H	2.973899000	-3.609677000	1.367198000	H	3.349519000	5.493982000	0.510129000
H	1.150318000	0.641476000	3.126403000	H	4.543176000	4.738800000	1.606996000
H	1.510230000	-1.046703000	2.940398000	C	5.401846000	-2.771159000	-2.462021000
H	2.210790000	1.722434000	1.641344000	H	5.419134000	-2.884811000	-3.540779000
O	4.466774000	0.988777000	-0.814661000	H	6.301232000	-2.269098000	-2.111893000
H	2.939866000	-1.156897000	1.347674000	H	5.301184000	-3.737973000	-1.973470000
H	1.416033000	-1.809247000	-2.057919000				

L²Ni^{II}-OH, S = 0, Gasphase

Ni	0.728681000	-1.356351000	0.903862000	H	-1.658206000	-5.755660000	0.529710000
N	-0.624253000	-2.578947000	0.362170000	H	-3.276313000	-4.886692000	-1.168604000
N	0.147004000	-0.287471000	-0.670157000	H	-3.132517000	-2.497549000	-1.858726000
N	1.994870000	0.039322000	1.208681000	H	0.535587000	-0.054699000	-2.744924000
C	4.105355000	-2.156567000	-1.210723000	H	0.418280000	-1.722579000	-2.178907000
C	5.013036000	-1.387903000	-1.935627000	H	0.745972000	1.633880000	-1.336421000
N	-1.231187000	0.365953000	2.016154000	O	-2.523968000	2.582376000	-1.003050000

N	2.796711000	-1.922185000	-1.205935000	H	-1.540062000	-0.493042000	-1.952086000
C	4.528737000	-0.326195000	-2.683085000	H	-2.781832000	-0.937445000	1.535104000
C	3.161324000	-0.070856000	-2.675677000	H	-3.302536000	0.734998000	1.713891000
C	2.332245000	-0.893072000	-1.920005000	H	-0.326207000	0.187300000	3.897567000
C	0.831742000	-0.742514000	-1.948307000	H	-2.033711000	0.665452000	3.975091000
C	0.538292000	1.145292000	-0.384814000	H	-1.590576000	-1.002027000	3.561346000
C	-0.564120000	2.029119000	0.298888000	H	0.139695000	1.901580000	2.346600000
C	-1.893368000	1.758480000	-0.398530000	H	-1.510504000	2.471785000	2.184068000
C	-2.356130000	0.315799000	-0.183842000	H	2.555652000	3.050896000	-0.149767000
C	-1.319186000	-0.616249000	-0.891004000	H	4.516343000	2.924981000	1.372701000
C	-2.490633000	0.096355000	1.342047000	H	4.822392000	0.882578000	2.784541000
C	-1.303751000	0.042469000	3.437807000	H	3.116861000	-0.974659000	2.577417000
C	-0.789861000	1.735170000	1.802826000	O	1.332326000	-2.385252000	2.287634000
C	-0.682477000	-3.863198000	0.732669000	H	0.791159000	-2.240848000	3.072882000
C	-1.636135000	-4.722734000	0.211913000	C	-0.239470000	3.528206000	0.136204000
C	-2.532522000	-4.235580000	-0.728166000	C	-3.705577000	0.175705000	-0.922166000
C	-2.459854000	-2.902161000	-1.116937000	C	-6.019961000	0.622141000	-0.812004000
C	-1.494743000	-2.087552000	-0.541833000	H	-6.700811000	0.988922000	-0.050887000
C	1.806637000	1.133125000	0.450615000	H	-5.987794000	1.297907000	-1.663928000
C	2.706597000	2.187920000	0.482748000	H	-6.306171000	-0.374393000	-1.142035000
C	3.804285000	2.111192000	1.331560000	C	0.331955000	5.230859000	-1.397962000
C	3.978784000	0.979253000	2.115692000	H	-0.622255000	5.738705000	-1.275061000
C	3.054295000	-0.048229000	2.020852000	H	1.070816000	5.677940000	-0.735509000
H	4.443337000	-2.999671000	-0.618354000	H	0.659904000	5.271816000	-2.431803000
H	6.067511000	-1.628168000	-1.917872000	O	-3.803537000	-0.219869000	-2.055925000
H	5.198514000	0.289864000	-3.269060000	O	-4.721056000	0.581729000	-0.172785000
H	2.748993000	0.741444000	-3.260933000	O	-0.377843000	4.330354000	1.017587000
H	0.070043000	-4.159715000	1.451719000	O	0.175375000	3.822986000	-1.099852000

L²Ni^{II}-OH, S = 1, Gasphase

Ni	1.205939000	-0.345509000	1.007671000	H	1.601866000	-5.540852000	0.731386000
N	0.669506000	-2.333037000	0.488039000	H	0.075556000	-5.708726000	-1.242245000
N	0.167499000	-0.001468000	-0.888121000	H	-1.070149000	-3.649429000	-2.058215000
N	1.490690000	1.759687000	0.777920000	H	1.101341000	0.750456000	-2.640892000
C	4.102884000	-0.785779000	0.104115000	H	0.835024000	-0.969471000	-2.646502000
C	5.158134000	-0.860034000	-0.790044000	H	-0.582582000	1.769370000	-1.796207000
N	-0.892018000	0.015384000	1.915174000	O	-3.668027000	0.812877000	-0.880081000
N	2.851234000	-0.549734000	-0.306627000	H	-1.210815000	-1.204984000	-1.985802000
C	4.897727000	-0.678431000	-2.144016000	H	-1.536373000	-1.965792000	1.696947000
C	3.596945000	-0.431709000	-2.558086000	H	-2.839430000	-0.812104000	1.943280000
C	2.589444000	-0.376429000	-1.599434000	H	0.005043000	0.582982000	3.732157000
C	1.145380000	-0.139472000	-2.008613000	H	-1.698390000	0.083499000	3.888850000
C	-0.309252000	1.412806000	-0.801151000	H	-0.424093000	-1.126550000	3.619976000
C	-1.588941000	1.593249000	0.084634000	H	-0.668219000	2.099221000	1.990145000
C	-2.608692000	0.555684000	-0.377945000	H	-2.331021000	1.561369000	2.101669000
C	-2.116538000	-0.863849000	-0.088922000	H	0.561674000	3.945733000	-1.588925000
C	-0.841092000	-1.103976000	-0.963299000	H	2.356426000	5.277268000	-0.485975000
C	-1.880679000	-0.967070000	1.437741000	H	3.572106000	4.291015000	1.460817000
C	-0.748770000	-0.116344000	3.377973000	H	2.953899000	1.953229000	2.191751000
C	-1.374687000	1.371103000	1.601567000	O	2.365502000	-0.591745000	2.529453000
C	1.284325000	-3.429501000	0.934313000	H	1.992178000	-0.840110000	3.377591000
C	1.090096000	-4.670590000	0.344435000	C	-2.199019000	2.996181000	-0.105816000
C	0.241160000	-4.759156000	-0.750046000	C	-3.218685000	-1.831313000	-0.567915000
C	-0.394288000	-3.612819000	-1.215810000	C	-5.307766000	-2.789871000	-0.030295000
C	-0.158762000	-2.409614000	-0.563464000	H	-5.952328000	-2.801498000	0.842598000
C	0.819025000	2.280563000	-0.256317000	H	-5.805588000	-2.319029000	-0.875287000
C	1.108279000	3.546629000	-0.745507000	H	-4.999046000	-3.798052000	-0.299099000
C	2.110038000	4.287271000	-0.124730000	C	-2.904142000	4.607947000	-1.677792000
C	2.789624000	3.742223000	0.955339000	H	-3.946965000	4.519944000	-1.380639000
C	2.454545000	2.461068000	1.374290000	H	-2.440941000	5.436127000	-1.144853000
H	4.209552000	-0.906086000	1.176391000	H	-2.819668000	4.738892000	-2.751949000
H	6.159966000	-1.053216000	-0.432490000	O	-3.232734000	-2.332220000	-1.662025000
H	5.699260000	-0.727332000	-2.869735000	O	-4.155916000	-2.002748000	0.357058000
H	3.366646000	-0.286847000	-3.606098000	O	-2.638915000	3.647008000	0.802076000
H	1.952038000	-3.278985000	1.774163000	O	-2.208586000	3.372549000	-1.385674000

L²Ni^{II}-OH, S = 0, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	1.053845000	-0.856753000	0.954777000	H	-0.359120000	-5.812745000	0.749566000
N	-0.083141000	-2.487320000	0.460573000	H	-1.963509000	-5.433937000	-1.133545000
N	0.169159000	-0.113036000	-0.819997000	H	-2.326663000	-3.110457000	-1.951560000
N	1.938329000	1.009530000	0.945869000	H	0.980431000	0.268615000	-2.759205000

C	3.901530000	-1.850046000	-0.185905000	H	0.541697000	-1.391388000	-2.453465000
C	4.940048000	-1.827979000	-1.104209000	H	0.113341000	1.825577000	-1.675392000
N	-1.017620000	0.232020000	1.933072000	O	-3.210042000	1.960412000	-0.891268000
N	2.679762000	-1.400481000	-0.480242000	H	-1.480000000	-0.783176000	-1.984181000
C	4.695420000	-1.298223000	-2.365789000	H	-2.265028000	-1.418245000	1.631997000
C	3.426555000	-0.822757000	-2.666547000	H	-3.129436000	0.096891000	1.853273000
C	2.436870000	-0.901294000	-1.691825000	H	-0.002530000	0.382838000	3.765324000
C	1.007742000	-0.515650000	-2.001179000	H	-1.773421000	0.494734000	3.909890000
C	0.182950000	1.380136000	-0.683498000	H	-0.998129000	-1.067578000	3.582732000
C	-1.020734000	1.969148000	0.136364000	H	-0.086249000	2.096631000	2.094758000
C	-2.304022000	1.343062000	-0.393061000	H	-1.839280000	2.177732000	2.118268000
C	-2.331928000	-0.161655000	-0.141583000	H	1.811907000	3.574945000	-1.211301000
C	-1.155135000	-0.811252000	-0.943865000	H	3.860793000	4.209134000	0.049092000
C	-2.244077000	-0.356543000	1.392900000	H	4.636924000	2.736928000	1.915322000
C	-0.946658000	0.001478000	3.381912000	H	3.332657000	0.641429000	2.395826000
C	-0.984410000	1.668654000	1.656155000	O	1.937787000	-1.503371000	2.526318000
C	0.119630000	-3.730796000	0.901684000	H	1.303565000	-1.825008000	3.174379000
C	-0.547949000	-4.820672000	0.364691000	C	-1.112046000	3.495686000	-0.056916000
C	-1.438609000	-4.605454000	-0.677093000	C	-3.658683000	-0.690305000	-0.724911000
C	-1.644790000	-3.310495000	-1.138217000	C	-5.937896000	-1.122204000	-0.280778000
C	-0.955761000	-2.266415000	-0.536352000	H	-6.576955000	-1.068943000	0.594222000
C	1.495106000	1.803473000	-0.040544000	H	-6.287260000	-0.444040000	-1.056432000
C	2.170301000	2.961695000	-0.397031000	H	-5.895027000	-2.138536000	-0.666399000
C	3.315842000	3.311701000	0.309697000	C	-1.075303000	5.257346000	-1.633891000
C	3.752100000	2.495840000	1.343428000	H	-2.086991000	5.581881000	-1.399580000
C	3.037565000	1.340264000	1.624305000	H	-0.355867000	5.842828000	-1.065326000
H	4.035311000	-2.225856000	0.820755000	H	-0.882219000	5.337949000	-2.698407000
H	5.915594000	-2.206326000	-0.832292000	O	-3.794573000	-1.007877000	-1.880925000
H	5.484214000	-1.250717000	-3.105060000	O	-4.628491000	-0.711257000	0.178474000
H	3.206017000	-0.401662000	-3.638382000	O	-1.354392000	4.263574000	0.839371000
H	0.846911000	-3.832682000	1.696068000	O	-0.927381000	3.851874000	-1.324132000

L²Ni^{II}-OH, S = 1, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	1.197413000	-0.356506000	1.016608000	H	1.439651000	-5.583292000	0.704291000
N	0.611381000	-2.344068000	0.487179000	H	-0.057898000	-5.682305000	-1.297569000
N	0.177913000	0.010882000	-0.870957000	H	-1.119334000	-3.578260000	-2.107489000
N	1.524552000	1.752706000	0.782119000	H	1.164831000	0.773968000	-2.590703000
C	4.092163000	-0.890667000	0.121249000	H	0.821356000	-0.926968000	-2.661317000
C	5.138378000	-1.023069000	-0.774335000	H	-0.542201000	1.780747000	-1.797137000
N	-0.907337000	0.043709000	1.914727000	O	-3.676344000	0.901046000	-0.839608000
N	2.846762000	-0.608807000	-0.280049000	H	-1.210548000	-1.144567000	-1.997224000
C	4.875782000	-0.855450000	-2.130613000	H	-1.584022000	-1.924881000	1.683479000
C	3.584397000	-0.562523000	-2.538820000	H	-2.866251000	-0.748271000	1.927475000
C	2.585439000	-0.445738000	-1.575253000	H	-0.024201000	0.580422000	3.748135000
C	1.160934000	-0.137127000	-1.990255000	H	-1.746867000	0.138379000	3.870297000
C	-0.280427000	1.430487000	-0.798107000	H	-0.512540000	-1.114646000	3.627273000
C	-1.562603000	1.636017000	0.082832000	H	-0.631349000	2.120081000	1.987894000
C	-2.603043000	0.619511000	-0.372727000	H	-2.308932000	1.617878000	2.101484000
C	-2.132174000	-0.807600000	-0.102926000	H	0.633170000	3.932335000	-1.607879000
C	-0.852805000	-1.065350000	-0.969918000	H	2.448070000	5.246202000	-0.521665000
C	-1.908953000	-0.920123000	1.426329000	H	3.649086000	4.257663000	1.436334000
C	-0.793861000	-0.093026000	3.380558000	H	2.995473000	1.955216000	2.192387000
C	-1.356844000	1.409969000	1.601211000	O	2.270562000	-0.614923000	2.631105000
C	1.182557000	-3.466969000	0.925390000	H	1.806909000	-1.104881000	3.315640000
C	0.959719000	-4.694736000	0.319134000	C	-2.139754000	3.051082000	-0.117242000
C	0.126540000	-4.745366000	-0.789132000	C	-3.245458000	-1.754212000	-0.596619000
C	-0.466032000	-3.574080000	-1.247101000	C	-5.232791000	-2.885896000	-0.002342000
C	-0.206170000	-2.387571000	-0.575457000	H	-5.805905000	-3.010752000	0.910283000
C	0.859769000	2.280076000	-0.254923000	H	-5.825286000	-2.385712000	-0.765423000
C	1.169705000	3.535647000	-0.757550000	H	-4.882752000	-3.846992000	-0.372885000
C	2.184722000	4.265782000	-0.147761000	C	-2.722637000	4.703176000	-1.704256000
C	2.855794000	3.719658000	0.936816000	H	-3.771448000	4.706144000	-1.415109000
C	2.498815000	2.449248000	1.367199000	H	-2.190508000	5.495268000	-1.181657000
H	4.211646000	-1.005568000	1.190746000	H	-2.619237000	4.813458000	-2.778532000
H	6.133030000	-1.251574000	-0.418123000	O	-3.333627000	-2.135247000	-1.737398000
H	5.668734000	-0.951390000	-2.860663000	O	-4.105195000	-2.057303000	0.366534000
H	3.349116000	-0.426471000	-3.586197000	O	-2.572322000	3.722528000	0.785139000
H	1.840780000	-3.361184000	1.777968000	O	-2.131825000	3.419435000	-1.393589000

L³Ni^{III}=O, S = 0.5, Gasphase

Ni	-1.113963000	-0.919897000	-0.505011000	H	2.640811000	-0.358945000	-1.516221000
N	-1.991891000	0.971161000	-1.086173000	H	0.124572000	1.812355000	2.343636000
N	0.568307000	0.068233000	-1.441794000	H	-1.227656000	1.727961000	1.220883000
N	0.328114000	-2.503680000	-0.531795000	O	3.085319000	2.137922000	0.778183000
C	-3.281375000	1.181290000	-1.360051000	H	1.587104000	-0.172865000	2.622597000
C	-3.721539000	2.294417000	-2.060262000	H	1.202192000	-1.631285000	1.728864000
N	-0.183358000	-0.080617000	1.444509000	H	3.523718000	-2.626870000	-1.545979000
N	-2.583614000	-1.446138000	0.891123000	H	3.027824000	-5.068852000	-1.501567000
C	-2.781634000	3.215019000	-2.500234000	H	0.733393000	-5.817624000	-0.842952000
C	-1.437461000	2.992188000	-2.227397000	H	-0.959393000	-4.083628000	-0.260426000
C	-1.079122000	1.855181000	-1.516028000	H	-0.547932000	-1.444659000	2.988769000
C	0.366045000	1.519850000	-1.180516000	H	-1.099626000	0.171830000	3.354989000
C	0.542644000	-0.164047000	-2.907294000	H	-3.322235000	-0.692733000	4.072759000
C	1.781201000	-0.583658000	-0.880634000	H	-5.505002000	-1.662712000	3.377696000
C	-0.204645000	1.395696000	1.386578000	H	-5.756958000	-2.518168000	1.039179000
C	0.724737000	1.956262000	0.279263000	H	-3.788050000	-2.286890000	-0.529435000
C	2.137891000	1.435612000	0.557100000	O	-1.996245000	-1.719519000	-2.012519000
C	1.200404000	-0.546275000	1.668126000	C	3.582854000	-0.559406000	0.942191000
C	1.553428000	-2.090534000	-0.891771000	C	0.796747000	3.496980000	0.318080000
C	2.268209000	-4.349809000	-1.224155000	C	0.816495000	5.399185000	1.713636000
C	0.997571000	-4.769560000	-0.859673000	H	0.665962000	5.587576000	2.771709000
C	0.052767000	-3.809586000	-0.527331000	H	1.820752000	5.683523000	1.406906000
C	-1.038435000	-0.570844000	2.553012000	H	0.082964000	5.935141000	1.114759000
C	-3.466504000	-1.063814000	3.066337000	C	2.167466000	-0.090621000	0.554271000
C	-4.682526000	-1.608195000	2.676257000	C	5.841611000	-0.666847000	0.266967000
C	-4.827976000	-2.080690000	1.377629000	C	2.549798000	-2.988765000	-1.246543000
C	-3.754769000	-1.971277000	0.507852000	C	-2.426413000	-1.011895000	2.145118000
H	-3.974668000	0.425296000	-1.017242000	H	5.957907000	-1.700223000	0.587815000
H	-4.775470000	2.423430000	-2.263507000	H	6.388854000	-0.478811000	-0.651198000
H	-3.086130000	4.089996000	-3.059525000	H	6.173738000	0.001661000	1.058413000
H	-0.676244000	3.685086000	-2.555473000	O	0.642849000	3.970801000	1.551386000
H	1.016642000	2.111856000	-1.829201000	O	1.004959000	4.172980000	-0.654068000
H	1.380033000	0.351504000	-3.391055000	O	4.455728000	-0.394295000	-0.050475000
H	-0.398061000	0.185318000	-3.320099000	O	3.852258000	-0.995382000	2.028965000
H	0.595240000	-1.229075000	-3.110806000				

L³Ni^{III}=O, S = 1.5, Gasphase

Ni	-1.118666000	-0.927516000	-0.520052000	H	2.640513000	-0.355078000	-1.517446000
N	-1.995385000	0.966682000	-1.088896000	H	0.121113000	1.811201000	2.345901000
N	0.568125000	0.070762000	-1.445015000	H	-1.230751000	1.721706000	1.223294000
N	0.330319000	-2.503464000	-0.536751000	O	3.080475000	2.143050000	0.780900000
C	-3.285880000	1.179939000	-1.355803000	H	1.592230000	-0.172186000	2.622452000
C	-3.728397000	2.299500000	-2.043877000	H	1.208287000	-1.630522000	1.728244000
N	-0.180140000	-0.082723000	1.446254000	H	3.531810000	-2.619287000	-1.532049000
N	-2.582379000	-1.453021000	0.883045000	H	3.046306000	-5.063027000	-1.475762000
C	-2.789666000	3.223295000	-2.479893000	H	0.752117000	-5.817702000	-0.822311000
C	-1.444851000	2.998011000	-2.213189000	H	-0.951494000	-4.087423000	-0.261837000
C	-1.084080000	1.855045000	-1.512199000	H	-0.546136000	-1.454151000	2.982205000
C	0.361993000	1.520958000	-1.179292000	H	-1.101565000	0.159315000	3.355095000
C	0.548400000	-0.156327000	-2.911178000	H	-3.317666000	-0.705763000	4.066930000
C	1.780739000	-0.580095000	-0.882170000	H	-5.500681000	-1.676217000	3.374028000
C	-0.206651000	1.392541000	1.388998000	H	-5.755036000	-2.528369000	1.034172000
C	0.720563000	1.956391000	0.281203000	H	-3.789842000	-2.293617000	-0.535610000
C	2.134934000	1.438761000	0.557808000	O	-1.981172000	-1.721604000	-2.005761000
C	1.203817000	-0.545403000	1.668381000	C	3.585367000	-0.552779000	0.937591000
C	1.555922000	-2.087337000	-0.891264000	C	0.790215000	3.497240000	0.321610000
C	2.282256000	-4.345612000	-1.206432000	C	0.805244000	5.398246000	1.718775000
C	1.011750000	-4.768615000	-0.844948000	H	0.652686000	5.585560000	2.776757000
C	0.060984000	-3.810672000	-0.524570000	H	1.809704000	5.684022000	1.414028000
C	-1.036630000	-0.578964000	2.549056000	H	0.072158000	5.933993000	1.119150000
C	-3.463167000	-1.075325000	3.060130000	C	2.168073000	-0.087110000	0.552866000
C	-4.679341000	-1.619948000	2.671397000	C	5.843818000	-0.649746000	0.259635000
C	-4.826100000	-2.090510000	1.372263000	C	2.557897000	-2.983677000	-1.235693000
C	-3.754015000	-1.978618000	0.501590000	C	-2.423883000	-1.020750000	2.137871000
H	-3.978033000	0.420709000	-1.017915000	H	5.964286000	-1.683596000	0.577444000
H	-4.783076000	2.430705000	-2.241784000	H	6.389447000	-0.457099000	-0.658543000
H	-3.095800000	4.102852000	-3.031053000	H	6.174408000	0.017678000	1.052649000
H	-0.684679000	3.693677000	-2.537715000	O	0.633449000	3.969896000	1.554993000
H	1.010645000	2.116409000	-1.826805000	O	0.999540000	4.174580000	-0.649424000
H	1.388176000	0.359643000	-3.390359000	O	4.456701000	-0.381315000	-0.055537000

H	-0.389858000	0.196667000	-3.326781000	O	3.857667000	-0.991745000	2.022409000
H	0.600440000	-1.220844000	-3.118020000				

$L^3Ni^{III}=O$, $S = 0.5$, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-1.030352000	-0.996771000	-0.541244000	H	2.686430000	-0.157842000	-1.504349000
N	-2.035095000	0.829837000	-1.097940000	H	-0.031956000	1.776465000	2.350859000
N	0.590322000	0.125998000	-1.450195000	H	-1.355567000	1.618374000	1.206221000
N	0.520110000	-2.461904000	-0.545608000	O	2.912681000	2.351885000	0.860445000
C	-3.340785000	0.969302000	-1.337868000	H	1.560349000	-0.078649000	2.626083000
C	-3.862884000	2.074636000	-1.992823000	H	1.312171000	-1.555495000	1.711777000
N	-0.183788000	-0.113996000	1.415054000	H	3.736808000	-2.358164000	-1.496129000
N	-2.479402000	-1.641151000	0.827329000	H	3.433387000	-4.826949000	-1.396240000
C	-2.990496000	3.063274000	-2.423863000	H	1.196738000	-5.739251000	-0.740716000
C	-1.630340000	2.917113000	-2.179890000	H	-0.636934000	-4.133998000	-0.231472000
C	-1.188588000	1.786194000	-1.507781000	H	-0.459782000	-1.520748000	2.942243000
C	0.277003000	1.554289000	-1.175315000	H	-1.130879000	0.047684000	3.319636000
C	0.618758000	-0.076201000	-2.919584000	H	-3.265143000	-0.996668000	4.020844000
C	1.839473000	-0.443524000	-0.878663000	H	-5.375335000	-2.109587000	3.313591000
C	-0.315111000	1.357560000	1.381708000	H	-5.568757000	-2.940524000	0.958537000
C	0.586491000	2.001011000	0.294609000	H	-3.632460000	-2.551600000	-0.596701000
C	2.025753000	1.583812000	0.592356000	O	-1.825613000	-1.865720000	-2.095490000
C	1.227292000	-0.473825000	1.661435000	C	3.618048000	-0.293185000	0.959770000
C	1.718227000	-1.962392000	-0.888273000	C	0.537986000	3.541801000	0.347231000
C	2.614023000	-4.164677000	-1.150875000	C	0.133795000	5.428291000	1.711659000
C	1.375560000	-4.674604000	-0.790433000	H	-0.193986000	5.585094000	2.733849000
C	0.350683000	-3.785213000	-0.502285000	H	1.129636000	5.838233000	1.557823000
C	-1.009280000	-0.680353000	2.513392000	H	-0.565753000	5.875699000	1.008794000
C	-3.386721000	-1.361372000	3.009775000	C	2.173380000	0.067343000	0.566310000
C	-4.560281000	-1.984958000	2.612907000	C	5.875435000	-0.300806000	0.257280000
C	-4.673383000	-2.444773000	1.306139000	C	2.788390000	-2.786695000	-1.204413000
C	-3.611634000	-2.243858000	0.440940000	C	-2.354038000	-1.217477000	2.089167000
H	-3.982350000	0.168260000	-0.997331000	H	6.029349000	-1.342448000	0.530834000
H	-4.927366000	2.146544000	-2.165324000	H	6.398501000	-0.062670000	-0.662812000
H	-3.359208000	3.933623000	-2.950020000	H	6.202186000	0.348867000	1.066456000
H	-0.921005000	3.664028000	-2.505033000	O	0.159480000	3.991868000	1.536297000
H	0.885538000	2.198127000	-1.813732000	O	0.845187000	4.243891000	-0.583450000
H	1.431278000	0.503082000	-3.369365000	O	4.476454000	-0.064889000	-0.027317000
H	-0.330067000	0.228023000	-3.349316000	O	3.922105000	-0.706194000	2.050561000
H	0.756108000	-1.130420000	-3.138684000				

$L^3Ni^{III}=O$, $S = 1.5$, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-1.035151000	-1.004236000	-0.557221000	H	2.686541000	-0.155268000	-1.505039000
N	-2.036900000	0.825681000	-1.099886000	H	-0.034316000	1.774992000	2.352637000
N	0.590764000	0.128219000	-1.453323000	H	-1.357236000	1.612961000	1.207707000
N	0.522220000	-2.461211000	-0.547249000	O	2.908873000	2.355387000	0.863534000
C	-3.343571000	0.966787000	-1.333924000	H	1.564573000	-0.077269000	2.626164000
C	-3.868265000	2.077315000	-1.977621000	H	1.317583000	-1.554340000	1.711803000
N	-0.180646000	-0.115689000	1.416155000	H	3.741498000	-2.352421000	-1.487563000
N	-2.477994000	-1.647204000	0.820234000	H	3.445308000	-4.821565000	-1.377194000
C	-2.997531000	3.069224000	-2.404635000	H	1.209682000	-5.737422000	-0.722457000
C	-1.636664000	2.921495000	-2.166401000	H	-0.630797000	-4.135320000	-0.229174000
C	-1.192122000	1.785769000	-1.503973000	H	-0.457792000	-1.529107000	2.935646000
C	0.274202000	1.554905000	-1.174289000	H	-1.131211000	0.036605000	3.319309000
C	0.624300000	-0.068870000	-2.923133000	H	-3.261209000	-1.005140000	4.014856000
C	1.839231000	-0.440820000	-0.879765000	H	-5.371508000	-2.118845000	3.309608000
C	-0.316150000	1.354625000	1.383526000	H	-5.566580000	-2.949048000	0.954143000
C	0.583710000	2.000698000	0.296212000	H	-3.633186000	-2.557540000	-0.602475000
C	2.023656000	1.585987000	0.593242000	O	-1.813087000	-1.856688000	-2.083473000
C	1.230273000	-0.472797000	1.661852000	C	3.619965000	-0.288100000	0.956344000
C	1.719989000	-1.959705000	-0.887287000	C	0.533263000	3.541399000	0.350011000
C	2.623318000	-4.160608000	-1.137119000	C	0.124041000	5.426661000	1.714532000
C	1.385437000	-4.672512000	-0.777184000	H	-0.206614000	5.582630000	2.735929000
C	0.356907000	-3.784890000	-0.497436000	H	1.120055000	5.837310000	1.563684000
C	-1.007157000	-0.687219000	2.509400000	H	-0.573828000	5.874173000	1.010063000
C	-3.383638000	-1.369446000	3.003737000	C	2.174062000	0.070134000	0.565300000
C	-4.557272000	-1.993488000	2.608095000	C	5.876742000	-0.288734000	0.251812000
C	-4.671289000	-2.452801000	1.301268000	C	2.793527000	-2.782509000	-1.196667000
C	-3.610503000	-2.250464000	0.435297000	C	-2.351525000	-1.224325000	2.082463000
H	-3.983487000	0.162324000	-0.998582000	H	6.033166000	-1.330956000	0.521783000
H	-4.933396000	2.150290000	-2.145572000	H	6.398578000	-0.046437000	-0.667901000
H	-3.368197000	3.943315000	-2.923158000	H	6.202773000	0.358942000	1.062876000

H	-0.928649000	3.670996000	-2.488390000	O	0.151052000	3.990404000	1.538324000
H	0.880639000	2.201688000	-1.811768000	O	0.842435000	4.244647000	-0.579195000
H	1.438482000	0.511419000	-3.368645000	O	4.477049000	-0.054980000	-0.030901000
H	-0.322811000	0.237727000	-3.355287000	O	3.926260000	-0.703570000	2.045581000
H	0.761784000	-1.122526000	-3.145217000				

L³Ni^{III}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 0.5, Gasphase

Ni	-0.617519000	-0.436929000	0.406821000	H	1.668143000	-2.631791000	-3.524480000
N	-0.950570000	1.650145000	0.740968000	H	0.446609000	-4.807359000	-3.471690000
N	0.434342000	0.419889000	-1.282425000	H	-1.125882000	-5.254650000	-1.576737000
N	-0.060386000	-2.205397000	-0.681626000	H	-1.419848000	-3.498115000	0.160313000
C	-1.944805000	2.181959000	1.455074000	H	2.197730000	-1.143351000	3.219957000
C	-2.273891000	3.527165000	1.386749000	H	1.138642000	0.228057000	3.453780000
N	1.485607000	-0.207860000	1.440563000	H	0.899199000	-2.535121000	4.798334000
N	-0.946986000	-1.405761000	2.238093000	H	-1.204078000	-3.787877000	5.244889000
C	-1.550318000	4.342258000	0.528115000	H	-3.154687000	-3.454411000	3.712193000
C	-0.518161000	3.790228000	-0.220708000	H	-2.857714000	-1.908510000	1.730131000
C	-0.239600000	2.436248000	-0.083627000	O	-2.365161000	-0.846633000	-0.307404000
C	0.900390000	1.761417000	-0.839207000	C	-4.520330000	0.464853000	-0.456839000
C	-0.503640000	0.596445000	-2.418578000	C	-5.585638000	-0.613053000	-0.363530000
C	1.457537000	-0.595645000	-1.660234000	H	-4.570762000	1.151148000	0.395638000
C	2.001873000	1.175502000	1.454393000	C	-6.986318000	-0.037577000	-0.635187000
C	2.203218000	1.736546000	0.029907000	H	-5.367782000	-1.392679000	-1.101000000
C	3.210642000	0.827007000	-0.668563000	H	-5.559913000	-1.094058000	0.617790000
C	2.709419000	-0.615170000	-0.719039000	C	-7.033845000	0.707432000	-1.971909000
C	2.441245000	-1.084777000	0.734004000	H	-7.727755000	-0.840765000	-0.620105000
C	0.774569000	-1.953016000	-1.699169000	H	-7.257101000	0.652059000	0.172477000
C	0.984641000	-2.867760000	-2.721950000	C	-5.956458000	1.792190000	-2.050626000
C	0.305169000	-4.078910000	-2.683900000	H	-6.886317000	-0.008002000	-2.788976000
C	-0.566068000	-4.331625000	-1.634593000	H	-8.022320000	1.148910000	-2.122263000
C	-0.726905000	-3.361346000	-0.657117000	C	-4.556044000	1.215356000	-1.776617000
C	1.291824000	-0.661026000	2.837070000	H	-5.974018000	2.276756000	-3.030593000
C	0.093339000	-1.555280000	3.063860000	H	-6.175181000	2.572418000	-1.312589000
C	0.038569000	-2.418305000	4.152557000	H	-4.289164000	0.526712000	-2.585698000
C	-1.136984000	-3.113985000	4.400589000	H	-3.813871000	2.019106000	-1.786515000
C	-2.220810000	-2.934111000	3.550311000	H	-3.431218000	-0.096881000	-0.355809000
C	-2.081936000	-2.078424000	2.468928000	C	2.808213000	3.155266000	0.053857000
H	-2.496129000	1.498860000	2.087616000	C	3.814842000	-1.451207000	-1.396485000
H	-3.086770000	3.916974000	1.983479000	C	4.363772000	4.569273000	1.126149000
H	-1.788557000	5.393775000	0.434365000	H	4.994875000	4.503196000	2.006551000
H	0.069363000	4.394704000	-0.896575000	H	4.963259000	4.681374000	0.225290000
H	1.147476000	2.375044000	-1.708887000	H	3.666137000	5.400170000	1.209625000
H	0.029522000	0.961159000	-3.303577000	C	5.878337000	-2.548637000	-1.073863000
H	-1.278619000	1.305339000	-2.143090000	H	6.400672000	-1.893376000	-1.767719000
H	-0.999427000	-0.344519000	-2.634540000	H	6.505407000	-2.790227000	-0.221657000
H	1.848995000	-0.378148000	-2.657196000	H	5.559666000	-3.451713000	-1.590443000
H	2.959085000	1.222328000	1.983963000	O	3.855252000	-1.665285000	-2.578212000
H	1.297542000	1.802181000	1.997231000	O	4.730925000	-1.860172000	-0.521220000
O	4.254907000	1.199640000	-1.128693000	O	2.575980000	3.992390000	-0.776988000
H	3.398550000	-1.100185000	1.264956000	O	3.641420000	3.315491000	1.078880000
H	2.051034000	-2.100833000	0.731741000				

L³Ni^{III}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 1.5, Gasphase

Ni	-0.641422000	-0.476024000	0.424833000	H	1.744475000	-2.610383000	-3.501664000
N	-1.064765000	1.578958000	0.717407000	H	0.666011000	-4.858858000	-3.404351000
N	0.379453000	0.386214000	-1.276384000	H	-0.824904000	-5.390924000	-1.465511000
N	0.055280000	-2.267686000	-0.623329000	H	-1.194120000	-3.640771000	0.262164000
C	-2.075892000	2.072530000	1.435906000	H	2.238214000	-0.963119000	3.256013000
C	-2.454242000	3.404652000	1.369905000	H	1.085830000	0.338843000	3.449051000
N	1.473175000	-0.123289000	1.451183000	H	1.057133000	-2.448519000	4.823014000
N	-0.892839000	-1.433609000	2.291229000	H	-0.961468000	-3.821633000	5.304478000
C	-1.765547000	4.245845000	0.507799000	H	-2.953015000	-3.604576000	3.804076000
C	-0.717129000	3.732811000	-0.246423000	H	-2.780343000	-2.046182000	1.817012000
C	-0.385822000	2.390620000	-0.109647000	O	-2.374928000	-1.045255000	-0.207095000
C	0.780383000	1.759359000	-0.863468000	C	-4.248142000	0.498525000	-0.903573000
C	-0.567394000	0.492711000	-2.414027000	C	-5.327271000	0.348304000	0.153098000
C	1.455257000	-0.580418000	-1.641943000	H	-3.874848000	1.526323000	-0.963097000
C	1.922892000	1.281929000	1.433401000	C	-6.650609000	0.989300000	-0.302638000
C	2.089373000	1.819275000	-0.003831000	H	-5.494696000	-0.718121000	0.339942000
C	3.138564000	0.945381000	-0.686433000	H	-5.007474000	0.785284000	1.103374000
C	2.708219000	-0.519326000	-0.703711000	C	-7.093792000	0.444162000	-1.662468000

C	2.466608000	-0.969083000	0.760544000	H	-7.425540000	0.815696000	0.448937000
C	0.850357000	-1.974033000	-1.660306000	H	-6.521404000	2.075474000	-0.372955000
C	1.094748000	-2.881837000	-2.682463000	C	-5.998712000	0.609496000	-2.719105000
C	0.496141000	-4.133566000	-2.619297000	H	-7.339652000	-0.618987000	-1.561176000
C	-0.330503000	-4.432825000	-1.545780000	H	-8.009646000	0.944242000	-1.987419000
C	-0.531592000	-3.464950000	-0.573646000	C	-4.675145000	-0.029330000	-2.260908000
C	1.303672000	-0.553510000	2.856876000	H	-6.314386000	0.167487000	-3.667791000
C	0.167082000	-1.520139000	3.101362000	H	-5.838738000	1.676807000	-2.910102000
C	0.180918000	-2.383255000	4.191021000	H	-4.804558000	-1.114790000	-2.194563000
C	-0.947728000	-3.146401000	4.458666000	H	-3.896099000	0.146003000	-3.007318000
C	-2.053565000	-3.031490000	3.626236000	H	-3.272750000	-0.205738000	-0.543075000
C	-1.982438000	-2.170913000	2.541574000	C	2.623333000	3.266331000	-0.018526000
H	-2.600700000	1.367654000	2.066887000	C	3.850973000	-1.315182000	-1.367548000
H	-3.278839000	3.763559000	1.969862000	C	4.108457000	4.783570000	1.011522000
H	-2.043516000	5.287639000	0.414790000	H	4.738401000	4.774596000	1.895150000
H	-0.156866000	4.358593000	-0.926044000	H	4.705479000	4.898028000	0.109291000
H	0.989438000	2.366702000	-1.747243000	H	3.370670000	5.581366000	1.068076000
H	-0.055517000	0.863551000	-3.308937000	C	5.964447000	-2.307607000	-1.028665000
H	-1.373789000	1.171872000	-2.152813000	H	6.452064000	-1.643089000	-1.738789000
H	-1.014685000	-0.476955000	-2.609810000	H	6.604994000	-2.499229000	-0.173792000
H	1.832710000	-0.354567000	-2.642470000	H	5.689344000	-3.236551000	-1.524023000
H	2.879419000	1.386430000	1.956399000	O	3.900269000	-1.548250000	-2.545335000
H	1.193148000	1.886861000	1.967500000	O	4.786140000	-1.664415000	-0.486696000
O	4.162560000	1.359270000	-1.156769000	O	2.349141000	4.068410000	-0.871120000
H	3.425571000	-0.927322000	1.287401000	O	3.448430000	3.494964000	0.999665000
H	2.124025000	-2.001549000	0.781251000				

$L^3Ni^{III}=O$ Übergangszustand der CH-Abstraktion, $S = 0.5$, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.602817000	-0.451775000	0.315039000	H	1.961288000	-2.688531000	-3.416428000
N	-1.005061000	1.626223000	0.582097000	H	0.897438000	-4.940291000	-3.287287000
N	0.507814000	0.394371000	-1.353602000	H	-0.702367000	-5.406054000	-1.418916000
N	0.086199000	-2.235277000	-0.672502000	H	-1.191797000	-3.587967000	0.204502000
C	-2.015434000	2.155257000	1.274992000	H	2.064831000	-1.004225000	3.267878000
C	-2.354691000	3.497116000	1.189382000	H	0.978476000	0.355425000	3.423502000
N	1.418291000	-0.127192000	1.434435000	H	0.712321000	-2.320123000	4.856179000
N	-1.019033000	-1.366734000	2.149684000	H	-1.382216000	-3.603711000	5.257726000
C	-1.623285000	4.311699000	0.337395000	H	-3.256544000	-3.395330000	3.608904000
C	-0.568742000	3.763326000	-0.382332000	H	-2.894862000	-1.945132000	1.583267000
C	-0.278781000	2.414630000	-0.226388000	O	-2.312388000	-0.917309000	-0.528715000
C	0.909294000	1.758827000	-0.920021000	C	-4.538116000	0.270537000	-0.479976000
C	-0.352875000	0.523063000	-2.554848000	C	-5.551877000	-0.860004000	-0.511764000
C	1.578978000	-0.597428000	-1.644432000	H	-4.589369000	0.825461000	0.461696000
C	1.900426000	1.269176000	1.442865000	C	-6.984307000	-0.318823000	-0.659414000
C	2.167045000	1.797095000	0.014665000	H	-5.332971000	-1.516158000	-1.361842000
C	3.242268000	0.898290000	-0.585086000	H	-5.472010000	-1.473566000	0.389241000
C	2.779949000	-0.554438000	-0.636290000	C	-7.109257000	0.603302000	-1.875387000
C	2.445061000	-0.989836000	0.815288000	H	-7.690764000	-1.150180000	-0.738703000
C	0.952766000	-1.981237000	-1.662392000	H	-7.254278000	0.237531000	0.245375000
C	1.267014000	-2.930384000	-2.625062000	C	-6.081749000	1.738673000	-1.829564000
C	0.672726000	-4.183802000	-2.547225000	H	-6.955665000	0.016583000	-2.788613000
C	-0.216304000	-4.445459000	-1.514786000	H	-8.121170000	1.013902000	-1.935022000
C	-0.489161000	-3.437119000	-0.602484000	C	-4.649432000	1.195502000	-1.678615000
C	1.170545000	-0.545483000	2.837287000	H	-6.153719000	2.353967000	-2.731116000
C	-0.021678000	-1.449047000	3.036326000	H	-6.308029000	2.395305000	-0.981889000
C	-0.116547000	-2.258514000	4.163856000	H	-4.383402000	0.643868000	-2.587736000
C	-1.286079000	-2.970150000	4.385793000	H	-3.941626000	2.023956000	-1.593174000
C	-2.327594000	-2.859841000	3.471910000	H	-3.404366000	-0.247283000	-0.473650000
C	-2.148678000	-2.055561000	2.359490000	C	2.724714000	3.234919000	0.025087000
H	-2.566340000	1.476932000	1.912353000	C	3.935829000	-1.382792000	-1.234031000
H	-3.179197000	3.884266000	1.771085000	C	3.940482000	4.833321000	1.271673000
H	-1.869002000	5.359784000	0.229989000	H	4.369304000	4.871275000	2.267488000
H	0.023384000	4.369135000	-1.052758000	H	4.713961000	4.936861000	0.513685000
H	1.176884000	2.357687000	-1.792582000	H	3.188674000	5.609414000	1.145378000
H	0.227361000	0.902278000	-3.402010000	C	5.844554000	-2.688640000	-0.749821000
H	-1.171970000	1.203821000	-2.343536000	H	6.519647000	-2.036121000	-1.299421000
H	-0.782637000	-0.442536000	-2.800276000	H	6.317477000	-3.059590000	0.153343000
H	2.013425000	-0.398692000	-2.626367000	H	5.523691000	-3.512020000	-1.384201000
H	2.823922000	1.345695000	2.023525000	O	4.136243000	-1.477399000	-2.418952000
H	1.157837000	1.894673000	1.930316000	O	4.694229000	-1.936835000	-0.296388000
O	4.324185000	1.282941000	-0.946850000	O	2.649369000	3.982008000	-0.918084000
H	3.366319000	-0.946751000	1.402885000	O	3.324470000	3.527749000	1.171834000
H	2.098221000	-2.019866000	0.826013000				

L³Ni^{III}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 1.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.632810000	-0.493832000	0.314371000	H	2.018517000	-2.569170000	-3.477058000
N	-1.083365000	1.552468000	0.616165000	H	1.057605000	-4.868533000	-3.387965000
N	0.466590000	0.403523000	-1.341783000	H	-0.489340000	-5.449869000	-1.507139000
N	0.167655000	-2.264383000	-0.695665000	H	-1.035380000	-3.694646000	0.165460000
C	-2.089312000	2.042411000	1.344282000	H	2.077454000	-0.953908000	3.276321000
C	-2.454894000	3.379313000	1.305248000	H	0.914897000	0.343707000	3.421404000
N	1.402532000	-0.107426000	1.438860000	H	0.813289000	-2.388126000	4.812727000
N	-0.985445000	-1.460730000	2.140975000	H	-1.208864000	-3.787101000	5.197406000
C	-1.756744000	4.231797000	0.462865000	H	-3.101748000	-3.641097000	3.562761000
C	-0.704107000	3.725661000	-0.289873000	H	-2.830092000	-2.129945000	1.570071000
C	-0.383272000	2.379666000	-0.177718000	O	-2.296316000	-1.074727000	-0.546077000
C	0.819900000	1.775835000	-0.892290000	C	-4.455469000	0.237518000	-0.509739000
C	-0.396581000	0.517052000	-2.542744000	C	-5.518433000	-0.844740000	-0.469114000
C	1.575328000	-0.542410000	-1.646473000	H	-4.461415000	0.840138000	0.401853000
C	1.840743000	1.302321000	1.460470000	C	-6.926596000	-0.246275000	-0.636156000
C	2.082022000	1.851384000	0.035676000	H	-5.340567000	-1.558794000	-1.281754000
C	3.187209000	0.995331000	-0.571662000	H	-5.457725000	-1.408730000	0.465162000
C	2.773813000	-0.470943000	-0.636507000	C	-7.021148000	0.611013000	-1.901299000
C	2.454529000	-0.931151000	0.811467000	H	-7.671282000	-1.047071000	-0.662569000
C	1.006806000	-1.949823000	-1.690749000	H	-7.160492000	0.371979000	0.237916000
C	1.347642000	-2.860418000	-2.682102000	C	-5.942891000	1.698234000	-1.928569000
C	0.811034000	-4.140527000	-2.626587000	H	-6.905165000	-0.033208000	-2.780822000
C	-0.048874000	-4.466045000	-1.587304000	H	-8.013736000	1.064167000	-1.976006000
C	-0.351933000	-3.492386000	-0.647306000	C	-4.534661000	1.099525000	-1.755306000
C	1.163887000	-0.543932000	2.836158000	H	-5.994664000	2.262165000	-2.864463000
C	0.021636000	-1.512641000	3.019631000	H	-6.130772000	2.413602000	-1.119929000
C	-0.022952000	-2.352831000	4.127465000	H	-4.301721000	0.488227000	-2.634980000
C	-1.152177000	-3.129531000	4.339892000	H	-3.790551000	1.899355000	-1.719643000
C	-2.203555000	-3.053575000	3.434238000	H	-3.333487000	-0.364653000	-0.500960000
C	-2.074392000	-2.215059000	2.340103000	C	2.589143000	3.307596000	0.053518000
H	-2.613942000	1.335759000	1.972704000	C	3.955746000	-1.254188000	-1.243357000
H	-3.274315000	3.733146000	1.914594000	C	3.749398000	4.941253000	1.307041000
H	-2.024935000	5.277308000	0.389892000	H	4.175415000	4.990180000	2.303568000
H	-0.134648000	4.362761000	-0.950845000	H	4.519953000	5.073159000	0.550465000
H	1.058913000	2.395595000	-1.758552000	H	2.972311000	5.692273000	1.182192000
H	0.171744000	0.922124000	-3.385912000	C	5.898187000	-2.515466000	-0.774783000
H	-1.235278000	1.172003000	-2.326220000	H	6.557556000	-1.832761000	-1.306539000
H	-0.796637000	-0.458849000	-2.797815000	H	6.376554000	-2.891717000	0.123321000
H	2.003021000	-0.308263000	-2.623807000	H	5.604727000	-3.334169000	-1.428215000
H	2.764627000	1.401812000	2.037566000	O	4.165442000	-1.318675000	-2.428691000
H	1.082415000	1.899723000	1.958782000	O	4.724477000	-1.806362000	-0.312794000
O	4.256629000	1.419879000	-0.926110000	O	2.488504000	4.055878000	-0.886472000
H	3.375419000	-0.864149000	1.397794000	O	3.177594000	3.616060000	1.201934000
H	2.140388000	-1.971518000	0.812159000				

L³Ni^{II}-OH, S = 0, Gasphase

Ni	-0.916943000	-1.138990000	-0.382769000	H	1.145920000	0.576447000	-3.372094000
N	-2.192411000	0.756005000	-1.069541000	H	-0.515585000	-0.081872000	-3.218531000
N	0.520009000	0.115266000	-1.387770000	H	0.859354000	-1.147255000	-3.047315000
N	0.971476000	-2.473485000	-0.491541000	H	2.635253000	0.206405000	-1.490908000
C	-3.477908000	0.791666000	-1.417359000	H	-0.274558000	1.713540000	2.366290000
C	-3.996789000	1.759624000	-2.266129000	H	-1.568287000	1.386898000	1.210692000
N	-0.197719000	-0.188422000	1.441831000	O	2.581524000	2.637081000	0.903935000
N	-2.339408000	-1.852857000	0.882049000	H	1.539073000	0.046812000	2.644042000
C	-3.136949000	2.722111000	-2.776130000	H	1.461332000	-1.443527000	1.719642000
C	-1.792816000	2.679099000	-2.427825000	H	4.014196000	-1.761636000	-1.716920000
C	-1.361141000	1.672998000	-1.572402000	H	4.158313000	-4.250363000	-1.726891000
C	0.093277000	1.528931000	-1.155484000	H	2.187796000	-5.570922000	-0.930729000
C	0.502813000	-0.141021000	-2.850355000	H	0.161145000	-4.336530000	-0.169780000
C	1.865291000	-0.246291000	-0.860736000	H	-0.313402000	-1.647658000	2.938872000
C	-0.504818000	1.262375000	1.397011000	H	-1.069609000	-0.133975000	3.391947000
C	0.318882000	2.008915000	0.317471000	H	-3.208090000	-1.289554000	4.071206000
C	1.797232000	1.771553000	0.628809000	H	-5.245582000	-2.499924000	3.307709000
C	2.126388000	0.281316000	0.590164000	H	-5.360568000	-3.296607000	0.939591000
C	1.252487000	-0.379005000	1.677074000	H	-3.405495000	-2.777604000	-0.588877000
C	2.022089000	-1.760360000	-0.916641000	O	-1.713491000	-1.983431000	-1.881988000
C	3.187337000	-2.365957000	-1.369606000	H	-1.164083000	-2.670661000	-2.270499000
C	3.263472000	-3.753678000	-1.375250000	C	3.600175000	0.090541000	0.994052000
C	2.172216000	-4.489827000	-0.936542000	C	0.087576000	3.532499000	0.366373000
C	1.042963000	-3.805498000	-0.507781000	C	-0.367064000	5.379603000	1.762481000

C	-0.937270000	-0.834007000	2.561654000	H	-0.626046000	5.518889000	2.807148000
C	-2.256418000	-1.437661000	2.151211000	H	0.580314000	5.860884000	1.529244000
C	-3.291963000	-1.644615000	3.052458000	H	-1.147680000	5.770328000	1.112884000
C	-4.426276000	-2.322003000	2.623295000	C	5.842535000	0.463540000	0.360354000
C	-4.495110000	-2.763628000	1.308110000	H	6.021799000	1.143308000	1.190599000
C	-3.431470000	-2.500301000	0.458841000	H	6.164009000	-0.539914000	0.632756000
H	-4.109824000	0.013213000	-1.008710000	H	6.351097000	0.806801000	-0.534914000
H	-5.047112000	1.750789000	-2.523061000	O	0.233313000	4.250089000	-0.586232000
H	-3.502917000	3.491187000	-3.443853000	O	-0.244295000	3.947663000	1.586739000
H	-1.092778000	3.411976000	-2.803033000	O	3.936682000	-0.322825000	2.070998000
H	0.695994000	2.197471000	-1.776448000	O	4.434311000	0.464387000	0.025248000

L³Ni^{II}-OH, S = 1, Gasphase

Ni	-1.111386000	-0.938532000	-0.501982000	H	1.324192000	0.404123000	-3.404355000
N	-1.992430000	0.962042000	-1.073050000	H	-0.438334000	0.122293000	-3.297090000
N	0.566965000	0.066493000	-1.438396000	H	0.668325000	-1.221631000	-3.108810000
N	0.358588000	-2.502907000	-0.525346000	H	2.644239000	-0.339995000	-1.527994000
C	-3.281941000	1.154626000	-1.353732000	H	0.132059000	1.816531000	2.344944000
C	-3.731243000	2.261496000	-2.058349000	H	-1.223882000	1.716239000	1.227157000
N	-0.159982000	-0.080498000	1.449361000	O	3.081877000	2.166303000	0.770464000
N	-2.570408000	-1.439283000	0.916620000	H	1.618155000	-0.151968000	2.617890000
C	-2.799771000	3.188666000	-2.502896000	H	1.241898000	-1.616516000	1.731495000
C	-1.453504000	2.978108000	-2.231118000	H	3.563308000	-2.602928000	-1.513344000
C	-1.088643000	1.848858000	-1.510156000	H	3.102700000	-5.050139000	-1.414491000
C	0.358051000	1.519964000	-1.178595000	H	0.817056000	-5.817656000	-0.746655000
C	0.532248000	-0.163483000	-2.902933000	H	-0.910129000	-4.091884000	-0.228683000
C	1.791715000	-0.570664000	-0.884867000	H	-0.514650000	-1.462017000	2.978410000
C	-0.197062000	1.394886000	1.389843000	H	-1.046252000	0.154510000	3.375883000
C	0.721566000	1.962200000	0.277444000	H	-3.278117000	-0.661400000	4.099682000
C	2.140128000	1.456223000	0.549401000	H	-5.478212000	-1.606334000	3.422854000
C	2.184355000	-0.069633000	0.545751000	H	-5.756125000	-2.467945000	1.090262000
C	1.228543000	-0.531707000	1.666900000	H	-3.786663000	-2.268982000	-0.494802000
C	1.581096000	-2.080437000	-0.881595000	O	-2.157089000	-1.728801000	-1.937435000
C	2.592586000	-2.972090000	-1.212362000	H	-1.700710000	-2.327670000	-2.533911000
C	2.330708000	-4.335956000	-1.159501000	C	3.607173000	-0.523323000	0.923296000
C	1.063897000	-4.766096000	-0.791151000	C	0.780395000	3.503676000	0.310193000
C	0.101944000	-3.812591000	-0.491081000	C	0.768016000	5.412690000	1.696251000
C	-1.003567000	-0.577551000	2.562733000	H	0.605570000	5.604858000	2.751900000
C	-2.400323000	-1.000337000	2.167357000	H	1.772176000	5.705837000	1.397515000
C	-3.434072000	-1.034940000	3.095935000	H	0.034791000	5.938264000	1.087867000
C	-4.659561000	-1.565757000	2.715958000	C	5.862617000	-0.601113000	0.232253000
C	-4.818903000	-2.041971000	1.420701000	H	6.191229000	0.072563000	1.020773000
C	-3.750007000	-1.952132000	0.542554000	H	5.995060000	-1.632482000	0.553403000
H	-3.965725000	0.387500000	-1.018914000	H	6.401172000	-0.406689000	-0.689736000
H	-4.786010000	2.379800000	-2.263949000	O	0.993765000	4.176539000	-0.662923000
H	-3.112204000	4.057992000	-3.066698000	O	0.610206000	3.982001000	1.539679000
H	-0.697369000	3.673259000	-2.566257000	C	3.889832000	-0.957462000	2.007285000
H	1.005251000	2.110808000	-1.831747000	O	4.471186000	-0.347333000	-0.075925000

L³Ni^{II}-OH, S = 0, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.906186000	-1.127640000	-0.451960000	H	1.284263000	0.621871000	-3.359705000
N	-2.147175000	0.690451000	-1.074740000	H	-0.406642000	0.052406000	-3.288079000
N	0.560239000	0.150103000	-1.413605000	H	0.906523000	-1.093163000	-3.086380000
N	0.920096000	-2.431909000	-0.501348000	H	2.676109000	0.192281000	-1.482313000
C	-3.451229000	0.728031000	-1.347798000	H	-0.260699000	1.727037000	2.356850000
C	-4.028012000	1.742633000	-2.099258000	H	-1.553282000	1.424916000	1.200098000
N	-0.194048000	-0.164084000	1.416777000	O	2.597502000	2.654361000	0.915768000
N	-2.316570000	-1.878568000	0.835375000	H	1.521375000	0.061690000	2.643734000
C	-3.209394000	2.748893000	-2.592234000	H	1.456318000	-1.425068000	1.710327000
C	-1.848943000	2.709241000	-2.313066000	H	4.031468000	-1.816695000	-1.601501000
C	-1.357158000	1.661700000	-1.545055000	H	4.119932000	-4.304501000	-1.538831000
C	0.110623000	1.550188000	-1.167533000	H	2.088052000	-5.562401000	-0.794315000
C	0.590050000	-0.075407000	-2.880227000	H	0.055550000	-4.268669000	-0.165010000
C	1.887602000	-0.233350000	-0.858899000	H	-0.320697000	-1.613409000	2.924961000
C	-0.491605000	1.286407000	1.383833000	H	-1.111282000	-0.109336000	3.344360000
C	0.339343000	2.032779000	0.307088000	H	-3.202088000	-1.303251000	4.016341000
C	1.811673000	1.789348000	0.627611000	H	-5.208867000	-2.573410000	3.268642000
C	2.137657000	0.301380000	0.594023000	H	-5.298764000	-3.405668000	0.909224000
C	1.250406000	-0.360040000	1.671467000	H	-3.363245000	-2.862487000	-0.614736000
C	2.006656000	-1.751369000	-0.890571000	O	-1.656684000	-2.046010000	-1.987413000
C	3.176507000	-2.392192000	-1.275182000	H	-1.007976000	-2.661000000	-2.343387000

C	3.221184000	-3.781000000	-1.241257000	C	3.610245000	0.111641000	1.003463000
C	2.096160000	-4.482194000	-0.831981000	C	0.108541000	3.556242000	0.354128000
C	0.962026000	-3.765173000	-0.476555000	C	-0.569738000	5.379795000	1.696057000
C	-0.947857000	-0.814037000	2.525651000	H	-0.958247000	5.494896000	2.702427000
C	-2.245575000	-1.449154000	2.100439000	H	0.378845000	5.900959000	1.586073000
C	-3.278172000	-1.673353000	3.002894000	H	-1.283812000	5.747070000	0.962128000
C	-4.393635000	-2.384044000	2.582833000	C	5.859331000	0.385362000	0.328217000
C	-4.449022000	-2.845385000	1.273108000	H	6.096625000	1.047886000	1.157852000
C	-3.391243000	-2.562802000	0.424918000	H	6.136304000	-0.636856000	0.577454000
H	-4.050806000	-0.082718000	-0.954438000	H	6.359419000	0.709470000	-0.578320000
H	-5.091138000	1.734607000	-2.295101000	O	0.374099000	4.290875000	-0.563957000
H	-3.620058000	3.551091000	-3.190922000	O	-0.372591000	3.956600000	1.524426000
H	-1.179971000	3.473741000	-2.681221000	O	3.949853000	-0.279303000	2.091964000
H	0.684220000	2.235495000	-1.795558000	O	4.445252000	0.457271000	0.030501000

L³Ni^{II}-OH, S = 1, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-1.030125000	-1.003672000	-0.535302000	H	1.408899000	0.506903000	-3.373944000
N	-2.036156000	0.835298000	-1.072525000	H	-0.347598000	0.201337000	-3.337746000
N	0.588008000	0.122519000	-1.445732000	H	0.769953000	-1.135816000	-3.131796000
N	0.540883000	-2.460627000	-0.524798000	H	2.685834000	-0.148686000	-1.509735000
C	-3.342553000	0.975236000	-1.302574000	H	-0.016813000	1.790359000	2.352217000
C	-3.868433000	2.075666000	-1.963014000	H	-1.346456000	1.622799000	1.215283000
N	-0.167869000	-0.104195000	1.424399000	O	2.915378000	2.369570000	0.850644000
N	-2.468161000	-1.631604000	0.846633000	H	1.582068000	-0.057267000	2.626980000
C	-2.997708000	3.057279000	-2.413807000	H	1.334201000	-1.538962000	1.720391000
C	-1.635808000	2.909645000	-2.181700000	H	3.754036000	-2.341692000	-1.487210000
C	-1.192414000	1.784596000	-1.499981000	H	3.475302000	-4.811465000	-1.346357000
C	0.274274000	1.552520000	-1.175183000	H	1.251274000	-5.734526000	-0.663094000
C	0.610097000	-0.083807000	-2.914457000	H	-0.598646000	-4.139167000	-0.182075000
C	1.843999000	-0.436591000	-0.878123000	H	-0.438800000	-1.515414000	2.946990000
C	-0.304431000	1.365956000	1.386450000	H	-1.103588000	0.053330000	3.335029000
C	0.589232000	2.007636000	0.291321000	H	-3.243436000	-0.972347000	4.039521000
C	2.030582000	1.597739000	0.585531000	H	-5.360649000	-2.076804000	3.339808000
C	2.183542000	0.082052000	0.563309000	H	-5.564050000	-2.913244000	0.988137000
C	1.244693000	-0.457886000	1.665851000	H	-3.621097000	-2.536143000	-0.575336000
C	1.734048000	-1.956093000	-0.875649000	O	-1.931761000	-1.866359000	-2.070370000
C	2.811085000	-2.774847000	-1.184705000	H	-1.352936000	-2.514745000	-2.482540000
C	2.650562000	-4.153192000	-1.108281000	C	3.631561000	-0.271327000	0.950455000
C	1.418591000	-4.669134000	-0.733305000	C	0.534866000	3.548381000	0.334699000
C	0.385588000	-3.785098000	-0.458811000	C	0.110712000	5.442069000	1.682819000
C	-0.988459000	-0.671663000	2.524802000	H	-0.228150000	5.604571000	2.700515000
C	-2.337585000	-1.203569000	2.106381000	H	1.106622000	5.854668000	1.536538000
C	-3.368829000	-1.339496000	3.029765000	H	-0.583071000	5.882388000	0.969826000
C	-4.546417000	-1.958595000	2.636968000	C	5.885690000	-0.269366000	0.237610000
C	-4.664774000	-2.421661000	1.331809000	H	6.212999000	0.382577000	1.044735000
C	-3.603609000	-2.229843000	0.463232000	H	6.045786000	-1.310032000	0.511461000
H	-3.981693000	0.176601000	-0.952459000	H	6.403661000	-0.029660000	-0.684972000
H	-4.934434000	2.149155000	-2.125752000	O	0.848587000	4.246102000	-0.597138000
H	-3.369310000	3.922838000	-2.945920000	O	0.143243000	4.004757000	1.517324000
H	-0.927006000	3.650174000	-2.522423000	O	3.943167000	-0.681327000	2.040272000
H	0.880656000	2.192931000	-1.819199000	O	4.484437000	-0.040398000	-0.041074000

Nickel(IV)-Oxo-Verbindungen

 $L^2Ni^{IV}=O$, S = 0, Gasphase

Ni	1.129453000	-0.241599000	0.876120000	H	2.077663000	-3.132419000	1.809452000
N	0.789413000	-2.265762000	0.459527000	H	1.846524000	-5.419616000	0.815050000
N	0.208511000	0.007495000	-0.856562000	H	0.376382000	-5.705830000	-1.185793000
N	1.410014000	1.840715000	0.716375000	H	-0.860020000	-3.727237000	-2.071631000
C	4.074246000	-0.624282000	0.293777000	H	1.170656000	0.818360000	-2.579591000
C	5.173876000	-0.715214000	-0.540165000	H	0.938194000	-0.910534000	-2.634648000
N	-0.769341000	-0.017171000	1.874828000	H	-0.679379000	1.682386000	-1.836072000
N	2.841510000	-0.421190000	-0.191097000	O	-3.683498000	0.620986000	-0.853371000
O	2.013969000	-0.468103000	2.400415000	H	-1.130739000	-1.202640000	-2.005781000
C	4.983305000	-0.589743000	-1.911938000	H	-1.343134000	-2.036999000	1.696496000
C	3.702634000	-0.379673000	-2.404267000	H	-2.670203000	-0.927345000	1.982089000
C	2.643647000	-0.300731000	-1.509264000	H	0.133718000	0.622227000	3.678153000
C	1.226052000	-0.089278000	-1.978108000	H	-1.513343000	-0.018043000	3.868188000
C	-0.372959000	1.408039000	-0.826545000	H	-0.152092000	-1.122584000	3.571984000
C	-1.637952000	1.520283000	0.079316000	H	-0.697137000	2.088459000	1.964206000
C	-2.611686000	0.423667000	-0.361689000	H	-2.301001000	1.417898000	2.122718000
C	-2.034380000	-0.968835000	-0.078045000	H	0.354566000	4.002548000	-1.624732000
C	-0.770645000	-1.143393000	-0.978201000	H	2.066585000	5.420927000	-0.496184000
C	-1.734896000	-1.058549000	1.433099000	H	3.321765000	4.486321000	1.451005000
C	-0.562821000	-0.142230000	3.343198000	H	2.852288000	2.127985000	2.154328000
C	-1.356015000	1.314700000	1.583272000	C	-2.330586000	2.891843000	-0.090461000
C	1.444172000	-3.319545000	0.951728000	C	-3.087721000	-2.007063000	-0.529787000
C	1.311247000	-4.581805000	0.390252000	O	-2.794839000	3.487453000	0.840419000
C	0.490059000	-4.736437000	-0.718328000	O	-3.058803000	-2.520655000	-1.617110000
C	-0.193810000	-3.634271000	-1.225849000	O	-3.999668000	-2.201570000	0.403147000
C	-0.024998000	-2.408556000	-0.602068000	O	-2.364656000	3.274812000	-1.360985000
C	0.708324000	2.337991000	-0.317285000	C	-5.129076000	-3.055577000	0.053322000
C	0.924351000	3.622538000	-0.788191000	H	-5.754583000	-3.072408000	0.938932000
C	1.878839000	4.412551000	-0.151255000	H	-5.657439000	-2.622901000	-0.792631000
C	2.582311000	3.896102000	0.927888000	H	-4.773009000	-4.052443000	-0.195252000
C	2.326705000	2.591839000	1.329195000	C	-3.149634000	4.468653000	-1.653033000
H	4.161436000	-0.712625000	1.369411000	H	-2.743746000	5.320353000	-1.112057000
H	6.156126000	-0.880199000	-0.120105000	H	-3.069037000	4.606876000	-2.725830000
H	5.823079000	-0.655189000	-2.591252000	H	-4.182674000	4.300007000	-1.359131000
H	3.527554000	-0.280722000	-3.467721000				

 $L^2Ni^{IV}=O$, S = 1, Gasphase

Ni	1.156913000	-0.267629000	0.859486000	H	2.112236000	-2.979326000	1.903555000
N	0.810470000	-2.199233000	0.518861000	H	1.833113000	-5.331585000	1.072170000
N	0.213017000	-0.000044000	-0.859138000	H	0.328265000	-5.730445000	-0.883806000
N	1.434706000	1.711585000	0.790544000	H	-0.899703000	-3.799716000	-1.880430000
C	4.156762000	-0.638000000	0.101282000	H	1.095251000	0.795930000	-2.630307000
C	5.215688000	-0.687924000	-0.787598000	H	0.890944000	-0.936360000	-2.644704000
N	-0.856257000	-0.012358000	1.881066000	H	-0.607813000	1.731621000	-1.801060000
N	2.898298000	-0.440886000	-0.314603000	O	-3.653760000	0.655485000	-0.953901000
O	2.037624000	-0.512032000	2.357727000	H	-1.111015000	-1.250328000	-1.987497000
C	4.955235000	-0.523616000	-2.144032000	H	-1.442657000	-2.024345000	1.696588000
C	3.648904000	-0.318943000	-2.565811000	H	-2.770625000	-0.906301000	1.939422000
C	2.636801000	-0.285831000	-1.613947000	H	0.045949000	0.612065000	3.687859000
C	1.192323000	-0.098892000	-2.015292000	H	-1.606960000	-0.013882000	3.873624000
C	-0.345256000	1.411405000	-0.793517000	H	-0.253514000	-1.126998000	3.574481000
C	-1.642032000	1.532942000	0.067353000	H	-0.757985000	2.088629000	1.980656000
C	-2.608413000	0.446241000	-0.412221000	H	-2.377041000	1.446575000	2.088057000
C	-2.063830000	-0.952912000	-0.098875000	H	0.408874000	4.054036000	-1.379540000
C	-0.773659000	-1.151255000	-0.955867000	H	2.111990000	5.371084000	-0.122426000
C	-1.817089000	-1.041004000	1.421918000	H	3.341196000	4.279459000	1.759653000
C	-0.657280000	-0.143484000	3.346509000	H	2.857997000	1.868426000	2.263513000
C	-1.416158000	1.322755000	1.580185000	C	-2.315132000	2.911085000	-0.131081000
C	1.462965000	-3.223671000	1.073245000	C	-3.115592000	-1.979369000	-0.581831000
C	1.300992000	-4.517484000	0.600115000	O	-2.817945000	3.508365000	0.778014000
C	0.460316000	-4.733919000	-0.482923000	O	-3.041834000	-2.523309000	-1.652937000
C	-0.219831000	-3.659771000	-1.052298000	O	-4.078277000	-2.130085000	0.305944000
C	-0.030834000	-2.396241000	-0.517713000	O	-2.286794000	3.299302000	-1.401238000
C	0.739807000	2.289393000	-0.210000000	C	-5.207880000	-2.968098000	-0.079645000
C	0.968005000	3.606434000	-0.569872000	H	-5.876076000	-2.950157000	0.774176000
C	1.917537000	4.339174000	0.139115000	H	-5.684577000	-2.544565000	-0.960243000

C	2.606528000	3.736267000	1.181849000	H	-4.862703000	-3.978044000	-0.287401000
C	2.346873000	2.405156000	1.475043000	C	-3.053841000	4.496336000	-1.726145000
H	4.299157000	-0.754950000	1.168049000	H	-2.672630000	5.345249000	-1.163248000
H	6.220283000	-0.850305000	-0.422887000	H	-2.921501000	4.638267000	-2.793331000
H	5.761049000	-0.554814000	-2.865595000	H	-4.100161000	4.329267000	-1.482668000
H	3.419882000	-0.190789000	-3.615918000				

L²Ni^{IV}=O, S = 2, Gasphase

Ni	1.205714000	-0.279104000	1.007474000	H	2.078986000	-3.196299000	1.825440000
N	0.790275000	-2.279705000	0.495524000	H	1.788810000	-5.459319000	0.836364000
N	0.205243000	0.002243000	-0.862197000	H	0.288724000	-5.713681000	-1.151285000
N	1.447996000	1.809380000	0.760626000	H	-0.911558000	-3.705020000	-2.016851000
C	4.157223000	-0.658158000	0.170625000	H	1.147341000	0.794988000	-2.596348000
C	5.215910000	-0.731392000	-0.714317000	H	0.916711000	-0.929781000	-2.630188000
N	-0.856809000	-0.006313000	1.905857000	H	-0.625002000	1.718135000	-1.813703000
N	2.896173000	-0.451771000	-0.243963000	O	-3.663139000	0.659218000	-0.917806000
O	2.029331000	-0.507015000	2.512211000	H	-1.121436000	-1.236787000	-1.989621000
C	4.958544000	-0.583494000	-2.073316000	H	-1.431737000	-2.020740000	1.700328000
C	3.654899000	-0.370859000	-2.494167000	H	-2.764308000	-0.907098000	1.940022000
C	2.638123000	-0.311531000	-1.546679000	H	-0.052711000	0.636099000	3.757471000
C	1.203242000	-0.102907000	-1.978792000	H	-1.713466000	0.018223000	3.855599000
C	-0.345389000	1.400039000	-0.808675000	H	-0.355373000	-1.106621000	3.646402000
C	-1.631658000	1.534227000	0.066624000	H	-0.737096000	2.095666000	1.973853000
C	-2.606711000	0.449993000	-0.397781000	H	-2.361536000	1.467039000	2.086666000
C	-2.055736000	-0.948406000	-0.094390000	H	0.377905000	3.977945000	-1.562391000
C	-0.770667000	-1.137994000	-0.961414000	H	2.085962000	5.403738000	-0.438313000
C	-1.808745000	-1.038584000	1.425701000	H	3.354750000	4.462800000	1.501783000
C	-0.736674000	-0.122396000	3.384729000	H	2.904377000	2.116499000	2.193190000
C	-1.401693000	1.332343000	1.579592000	C	-2.300901000	2.914976000	-0.125726000
C	1.427159000	-3.355017000	0.976720000	C	-3.115081000	-1.971370000	-0.570054000
C	1.263600000	-4.612121000	0.417683000	O	-2.766205000	3.529470000	0.792961000
C	0.427270000	-4.748416000	-0.681987000	O	-3.068051000	-2.495619000	-1.651672000
C	-0.236081000	-3.630409000	-1.176736000	O	-4.058238000	-2.141804000	0.337335000
C	-0.038691000	-2.405279000	-0.556358000	O	-2.315912000	3.287205000	-1.400047000
C	0.740153000	2.309763000	-0.266737000	C	-5.193803000	-2.973702000	-0.041457000
C	0.952864000	3.599703000	-0.728632000	H	-5.844725000	-2.974454000	0.825870000
C	1.904151000	4.393458000	-0.095798000	H	-5.689301000	-2.533943000	-0.903560000
C	2.614046000	3.874687000	0.978083000	H	-4.851947000	-3.978768000	-0.276758000
C	2.364755000	2.569494000	1.372120000	C	-3.082680000	4.487105000	-1.711284000
H	4.305887000	-0.764934000	1.236841000	H	-2.672363000	5.339526000	-1.174647000
H	6.217697000	-0.899624000	-0.344568000	H	-2.989751000	4.613989000	-2.784519000
H	5.763635000	-0.633638000	-2.794619000	H	-4.120742000	4.334395000	-1.426388000
H	3.425262000	-0.254419000	-3.545595000				

L²Ni^{IV}=O, S = 0, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	1.100683000	-0.296930000	0.881182000	H	1.579380000	-5.504861000	0.718615000
N	0.652579000	-2.307150000	0.436823000	H	0.119907000	-5.681136000	-1.301705000
N	0.201582000	0.009115000	-0.852719000	H	-1.008475000	-3.630081000	-2.160184000
N	1.483931000	1.774178000	0.723732000	H	1.224596000	0.787806000	-2.557599000
C	4.004460000	-0.826084000	0.339854000	H	0.902033000	-0.921566000	-2.640491000
C	5.107407000	-0.967566000	-0.479934000	H	-0.594020000	1.718463000	-1.838108000
N	-0.769931000	0.020232000	1.865973000	O	-3.681032000	0.812932000	-0.798734000
N	2.792252000	-0.557736000	-0.162317000	H	-1.187160000	-1.110415000	-2.024233000
C	4.941461000	-0.824531000	-1.852925000	H	-1.432699000	-1.968850000	1.674629000
C	3.682556000	-0.546621000	-2.362030000	H	-2.705181000	-0.801803000	1.978780000
C	2.616792000	-0.418613000	-1.481530000	H	0.159595000	0.609989000	3.669463000
C	1.224782000	-0.127993000	-1.968740000	H	-1.518417000	0.052995000	3.853334000
C	-0.309010000	1.433341000	-0.826813000	H	-0.216544000	-1.121209000	3.557589000
C	-1.570162000	1.603710000	0.082422000	H	-0.581747000	2.115885000	1.955249000
C	-2.598953000	0.558641000	-0.346460000	H	-2.219814000	1.526521000	2.136632000
C	-2.083492000	-0.858833000	-0.089185000	H	0.581349000	3.967526000	-1.650167000
C	-0.831187000	-1.085620000	-0.995728000	H	2.377709000	5.282988000	-0.532958000
C	-1.782346000	-0.972940000	1.422776000	H	3.569205000	4.288607000	1.424977000
C	-0.572961000	-0.119344000	3.334359000	H	2.947114000	1.978128000	2.153469000
C	-1.288744000	1.381121000	1.585062000	O	1.966493000	-0.579143000	2.413410000
C	1.259323000	-3.396684000	0.906778000	C	-2.198948000	3.001282000	-0.090502000
C	1.079878000	-4.637389000	0.312119000	C	-3.187344000	-1.837736000	-0.540167000
C	0.265386000	-4.730713000	-0.806704000	O	-2.678048000	3.616723000	0.825860000
C	-0.364767000	-3.589521000	-1.293971000	O	-3.267746000	-2.257367000	-1.666619000
C	-0.152892000	-2.390480000	-0.635824000	O	-4.030698000	-2.106689000	0.441409000
C	0.817321000	2.305320000	-0.315059000	O	-2.173060000	3.399209000	-1.353841000

C	1.116470000	3.565648000	-0.802176000	C	-5.157434000	-2.961826000	0.122297000
C	2.121156000	4.295979000	-0.173164000	H	-5.717717000	-3.049740000	1.046655000
C	2.788584000	3.746560000	0.911154000	H	-5.760720000	-2.498527000	-0.655015000
C	2.447846000	2.467538000	1.327964000	H	-4.799976000	-3.934173000	-0.208818000
H	4.072279000	-0.924575000	1.414970000	C	-2.811940000	4.665946000	-1.654366000
H	6.072810000	-1.184179000	-0.046581000	H	-2.323268000	5.466081000	-1.103058000
H	5.785672000	-0.928335000	-2.520734000	H	-2.687902000	4.800465000	-2.723313000
H	3.522831000	-0.430949000	-3.425091000	H	-3.865409000	4.615766000	-1.389102000
H	1.895825000	-3.258107000	1.770328000				

L²Ni^{IV}=O, S = 1, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	1.097626000	-0.301114000	0.886953000	H	1.555731000	-5.519683000	0.694837000
N	0.640327000	-2.317178000	0.430649000	H	0.098075000	-5.679063000	-1.328099000
N	0.201131000	0.008260000	-0.851808000	H	-1.022232000	-3.618983000	-2.175990000
N	1.491946000	1.777948000	0.717656000	H	1.230329000	0.782263000	-2.555502000
C	3.987771000	-0.841620000	0.357103000	H	0.899914000	-0.925584000	-2.639199000
C	5.094536000	-0.990656000	-0.456145000	H	-0.590583000	1.717146000	-1.840420000
N	-0.760745000	0.022321000	1.864724000	O	-3.677698000	0.827384000	-0.792266000
N	2.780706000	-0.568023000	-0.154006000	H	-1.193397000	-1.101449000	-2.025346000
C	4.937504000	-0.849842000	-1.830396000	H	-1.431733000	-1.964474000	1.673515000
C	3.683219000	-0.566417000	-2.347904000	H	-2.697706000	-0.791618000	-1.982657000
C	2.612788000	-0.430686000	-1.474558000	H	0.166620000	0.609972000	3.670673000
C	1.225185000	-0.133617000	-1.966820000	H	-1.514912000	0.059362000	3.848725000
C	-0.303750000	1.434453000	-0.828884000	H	-0.215048000	-1.119732000	3.559196000
C	-1.561382000	1.609836000	0.083262000	H	-0.564890000	2.117727000	1.953214000
C	-2.595602000	0.568790000	-0.342741000	H	-2.204050000	1.532626000	2.139431000
C	-2.084732000	-0.850919000	-0.087583000	H	0.595506000	3.960092000	-1.668873000
C	-0.836054000	-1.081796000	-0.997180000	H	2.399328000	5.274804000	-0.562473000
C	-1.778374000	-0.967396000	1.422679000	H	3.589502000	4.287488000	1.399802000
C	-0.567556000	-0.117018000	3.335019000	H	2.957954000	1.984143000	2.143885000
C	-1.275418000	1.385897000	1.584408000	O	1.956640000	-0.584366000	2.399497000
C	1.242578000	-3.411356000	0.895114000	C	-2.185287000	3.009928000	-0.086774000
C	1.059762000	-4.648036000	0.292925000	C	-3.193746000	-1.825371000	-0.535442000
C	0.246299000	-4.732023000	-0.827446000	O	-2.660260000	3.625777000	0.831436000
C	-0.379239000	-3.585808000	-1.308919000	O	-3.279504000	-2.243085000	-1.662131000
C	-0.163438000	-2.391537000	-0.643300000	O	-4.034195000	-2.092439000	0.449044000
C	0.826785000	2.305296000	-0.323374000	O	-2.160095000	3.408985000	-1.349602000
C	1.130261000	3.561298000	-0.819184000	C	-5.165218000	-2.943324000	0.133386000
C	2.139000000	4.291194000	-0.196123000	H	-5.721448000	-3.031351000	1.060166000
C	2.805692000	3.745617000	0.890632000	H	-5.770560000	-2.476329000	-0.640100000
C	2.459733000	2.470712000	1.316026000	H	-4.812426000	-3.916080000	-0.201474000
H	4.046513000	-0.937606000	1.432947000	C	-2.794126000	4.678787000	-1.647735000
H	6.056105000	-1.211382000	-0.016431000	H	-2.301067000	5.476192000	-1.096394000
H	5.785137000	-0.959637000	-2.492869000	H	-2.671314000	4.813867000	-2.716742000
H	3.530374000	-0.452313000	-3.412087000	H	-3.847329000	4.632744000	-1.380704000
H	1.878276000	-3.279591000	1.760362000				

L²Ni^{IV}=O, S = 2, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	1.182396000	-0.319231000	1.013404000	H	1.579541000	-5.507638000	0.782204000
N	0.690731000	-2.297128000	0.477019000	H	0.086149000	-5.687435000	-1.217648000
N	0.198956000	0.010829000	-0.859020000	H	-1.026142000	-3.627603000	-2.074529000
N	1.500624000	1.755642000	0.764369000	H	1.200898000	0.793119000	-2.564460000
C	4.110067000	-0.809677000	0.203628000	H	0.884001000	-0.913435000	-2.644810000
C	5.167795000	-0.934981000	-0.674897000	H	-0.565031000	1.748278000	-1.813915000
N	-0.866470000	0.024165000	1.898646000	O	-3.673411000	0.810541000	-0.863459000
N	2.863426000	-0.551256000	-0.221871000	H	-1.159504000	-1.159668000	-2.009785000
C	4.923732000	-0.787008000	-2.036067000	H	-1.506652000	-1.966028000	1.674925000
C	3.635399000	-0.519228000	-2.467107000	H	-2.799291000	-0.809284000	1.929516000
C	2.617959000	-0.406043000	-1.525396000	H	-0.051225000	0.623980000	3.757211000
C	1.203972000	-0.120275000	-1.969820000	H	-1.734690000	0.064564000	3.838865000
C	-0.301300000	1.423230000	-0.808161000	H	-0.416716000	-1.107485000	3.629925000
C	-1.584963000	1.600245000	0.071230000	H	-0.657172000	2.116197000	1.973555000
C	-2.601771000	0.556680000	-0.384775000	H	-2.308704000	1.549636000	2.098481000
C	-2.094567000	-0.859696000	-0.110715000	H	0.548516000	3.958057000	-1.577410000
C	-0.814282000	-1.086645000	-0.979140000	H	2.324765000	5.298774000	-0.460461000
C	-1.851383000	-0.970365000	1.412012000	H	3.545213000	4.303468000	1.483797000
C	-0.759020000	-0.107595000	3.377135000	H	2.975864000	1.991447000	2.189713000
C	-1.358235000	1.383806000	1.584598000	O	1.981222000	-0.591941000	2.526991000
C	1.286943000	-3.396907000	0.949098000	C	-2.202282000	3.000615000	-0.123560000
C	1.083602000	-4.639943000	0.371966000	C	-3.186744000	-1.837311000	-0.595106000

C	0.251719000	-4.734687000	-0.733570000	O	-2.677389000	3.636195000	0.781785000
C	-0.368293000	-3.589242000	-1.219043000	O	-3.243773000	-2.249859000	-1.725900000
C	-0.133335000	-2.382016000	-0.581284000	O	-4.053568000	-2.116982000	0.364105000
C	0.817803000	2.287119000	-0.263911000	O	-2.173624000	3.382424000	-1.392598000
C	1.095754000	3.559400000	-0.735604000	C	-5.169826000	-2.971022000	0.010057000
C	2.088609000	4.303994000	-0.108242000	H	-5.754223000	-3.066135000	0.918739000
C	2.770930000	3.755412000	0.966872000	H	-5.753642000	-2.503915000	-0.779812000
C	2.455732000	2.467814000	1.370618000	H	-4.802938000	-3.940942000	-0.318068000
H	4.246191000	-0.915281000	1.270632000	C	-2.806022000	4.647892000	-1.708739000
H	6.158162000	-1.143609000	-0.297077000	H	-2.313271000	5.453309000	-1.168691000
H	5.729029000	-0.878833000	-2.752201000	H	-2.682749000	4.768135000	-2.779538000
H	3.412970000	-0.398814000	-3.518669000	H	-3.859559000	4.607246000	-1.441789000
H	1.938645000	-3.271839000	1.802145000				

L²Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 0, Gasphase

Ni	-0.684109000	-0.377290000	0.268425000	H	1.897930000	-0.470204000	-2.991598000
N	0.007504000	-2.327564000	0.100380000	H	-1.399910000	0.931256000	-2.568544000
N	1.218511000	-0.116747000	1.127305000	H	-0.158579000	0.445153000	-3.740176000
N	-0.832959000	1.660449000	0.858830000	H	-1.085222000	-0.784461000	-2.840150000
C	-2.475141000	-1.209834000	2.592172000	H	0.155867000	2.285386000	-1.399555000
C	-2.760859000	-1.516444000	3.909841000	H	1.396198000	1.860781000	-2.554692000
N	0.374953000	0.215242000	-1.695865000	H	1.379079000	3.749815000	2.274295000
N	-1.243708000	-0.854914000	2.199132000	H	-0.706799000	5.057243000	2.661827000
C	-1.734690000	-1.454413000	4.846531000	H	-2.880211000	4.124204000	1.849398000
C	-0.463035000	-1.091356000	4.431040000	H	-2.872324000	1.900863000	0.726052000
C	-0.248932000	-0.796846000	3.088479000	O	-2.239104000	-0.861993000	-0.478780000
C	1.128082000	-0.409176000	2.597030000	C	-4.468837000	0.168204000	-1.198495000
C	1.566186000	1.331154000	0.928529000	C	-5.260097000	-1.037621000	-1.611052000
C	2.048641000	1.674426000	-0.516287000	H	-4.752380000	0.547996000	-0.213491000
C	3.141441000	0.669091000	-0.881235000	C	-6.699322000	-0.567457000	-1.985680000
C	2.572964000	-0.750971000	-0.965232000	H	-4.806508000	-1.509897000	-2.485566000
C	2.090536000	-1.148455000	0.466395000	H	-5.310434000	-1.778527000	-0.812990000
C	1.453932000	-0.740248000	-2.029211000	C	-6.661444000	0.527717000	-3.046841000
C	-0.626158000	0.198488000	-2.781275000	H	-7.256509000	-1.439920000	-2.332013000
C	0.951472000	1.572018000	-1.597314000	H	-7.203674000	-0.203279000	-1.086259000
C	-0.751876000	-3.417802000	-0.049375000	C	-5.800272000	1.707467000	-2.608327000
C	-0.234284000	-4.693225000	0.117548000	H	-6.278889000	0.120133000	-3.987618000
C	1.101238000	-4.831664000	0.468576000	H	-7.677808000	0.874857000	-3.250928000
C	1.887592000	-3.694169000	0.619546000	C	-4.355465000	1.241095000	-2.243782000
C	1.309353000	-2.449388000	0.416754000	H	-5.717439000	2.458890000	-3.396303000
C	0.342826000	2.158232000	1.278807000	H	-6.248379000	2.200607000	-1.741315000
C	0.421579000	3.376717000	1.938168000	H	-3.883030000	0.847751000	-3.146819000
C	-0.743794000	4.104323000	2.150488000	H	-3.773941000	2.096981000	-1.896601000
C	-1.952281000	3.589084000	1.703455000	H	-3.330102000	-0.219984000	-0.973178000
C	-1.953574000	2.355727000	1.070236000	C	2.647243000	3.097550000	-0.579784000
H	-3.221773000	-1.250016000	1.812092000	C	3.739874000	-1.687642000	-1.354366000
H	-3.764541000	-1.800646000	4.193446000	O	2.426674000	3.846347000	-1.490603000
H	-1.922755000	-1.688848000	5.886047000	O	4.392608000	-2.285115000	-0.538991000
H	0.356181000	-1.038734000	5.136602000	O	3.933145000	-1.703480000	-2.661568000
H	-1.787112000	-3.239743000	-0.305683000	O	3.436141000	3.352716000	0.459507000
H	-0.873382000	-5.554633000	-0.017974000	C	4.191880000	4.595074000	0.402617000
H	1.531325000	-5.812709000	0.622487000	H	4.849904000	4.577139000	-0.462923000
H	2.936472000	-3.765672000	0.869064000	H	3.513120000	5.442237000	0.333208000
H	1.468807000	0.462701000	3.158027000	H	4.764975000	4.623265000	1.323294000
H	1.825345000	-1.211299000	2.844497000	C	5.089865000	-2.444188000	-3.142721000
H	2.388511000	1.598563000	1.593334000	H	5.077372000	-2.320053000	-4.220082000
O	4.284747000	0.951654000	-1.095101000	H	5.994388000	-2.022963000	-2.710526000
H	2.999134000	-1.294647000	1.052239000	H	4.997513000	-3.492424000	-2.868062000
H	1.022976000	-1.732131000	-2.144323000				

L²Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 1, Gasphase

Ni	-0.577615000	-0.374575000	0.263513000	H	1.936861000	-0.585658000	-2.923476000
N	0.127335000	-2.333945000	0.222446000	H	-1.397896000	0.721975000	-2.603391000
N	1.203057000	-0.038993000	1.134571000	H	-0.114078000	0.218662000	-3.724461000
N	-0.864397000	1.660135000	0.735898000	H	-1.025098000	-0.991643000	-2.781754000
C	-2.487658000	-1.124203000	2.505866000	H	0.112472000	2.193170000	-1.506822000
C	-2.829574000	-1.378001000	3.822641000	H	1.368749000	1.725258000	-2.625310000
N	0.391455000	0.111917000	-1.666269000	H	1.228734000	3.886733000	2.128983000
N	-1.243384000	-0.770797000	2.161510000	H	-0.916497000	5.130282000	2.392919000
C	-1.850149000	-1.261281000	4.802517000	H	-3.025551000	4.087265000	1.548532000

C	-0.563080000	-0.894897000	4.434880000	H	-2.906561000	1.819373000	0.521296000
C	-0.292075000	-0.655476000	3.093587000	C	2.570082000	3.129284000	-0.716789000
C	1.086419000	-0.259861000	2.628854000	C	3.821967000	-1.658283000	-1.218184000
C	1.529642000	1.414761000	0.877486000	O	2.348627000	3.806696000	-1.680827000
C	2.017114000	1.692882000	-0.576864000	O	4.480247000	-2.191770000	-0.363962000
C	3.146613000	0.704237000	-0.877392000	O	4.025773000	-1.734812000	-2.520011000
C	2.624908000	-0.737693000	-0.887436000	O	3.320785000	3.474421000	0.323525000
C	2.146578000	-1.072741000	0.559492000	C	5.206794000	-2.466732000	-2.958924000
C	1.507152000	-0.824895000	-1.947608000	H	5.195812000	-2.397431000	-4.041103000
C	-0.598451000	0.006010000	-2.767235000	H	6.096024000	-1.997692000	-2.544873000
C	0.929690000	1.492617000	-1.651243000	H	5.141251000	-3.501586000	-2.631357000
C	-0.602924000	-3.446319000	0.114805000	C	4.035787000	4.738874000	0.209912000
C	-0.060537000	-4.697150000	0.371394000	H	3.329252000	5.554907000	0.076308000
C	1.267728000	-4.780901000	0.765774000	H	4.585127000	4.840341000	1.139758000
C	2.026052000	-3.617956000	0.872314000	H	4.714118000	4.693233000	-0.638633000
C	1.421860000	-2.404510000	0.582154000	C	-4.262319000	0.356065000	-1.617403000
C	0.280224000	2.219116000	1.172012000	C	-4.460989000	-0.401298000	-2.919962000
C	0.296753000	3.463877000	1.780518000	C	-5.435372000	0.206051000	-0.661693000
C	-0.902399000	4.155532000	1.923262000	H	-4.042291000	1.413490000	-1.809427000
C	-2.075663000	3.578915000	1.459160000	C	-5.774780000	0.038074000	-3.601111000
C	-2.017516000	2.319638000	0.879371000	H	-4.508799000	-1.475246000	-2.714157000
H	-3.193864000	-1.199106000	1.690153000	H	-3.622269000	-0.240474000	-3.601038000
H	-3.842344000	-1.662536000	4.071279000	C	-6.748391000	0.642390000	-1.347974000
H	-2.085154000	-1.454134000	5.841046000	H	-5.526573000	-0.841915000	-0.357895000
H	0.219155000	-0.798349000	5.176658000	H	-5.283160000	0.793036000	0.249029000
H	-1.634610000	-3.312734000	-0.184288000	C	-6.967619000	-0.113197000	-2.658331000
H	-0.673660000	-5.581567000	0.267991000	H	-5.920220000	-0.552394000	-4.508109000
H	1.715487000	-5.741076000	0.986386000	H	-5.685044000	1.082233000	-3.917669000
H	3.069426000	-3.651390000	1.151301000	H	-7.581716000	0.479349000	-0.661149000
H	1.393534000	0.652241000	3.141609000	H	-6.710230000	1.718447000	-1.546217000
H	1.800886000	-1.028992000	2.923385000	H	-7.875229000	0.249264000	-3.146423000
H	2.340546000	1.715268000	1.541186000	H	-7.133907000	-1.174503000	-2.445173000
O	4.282495000	1.011566000	-1.091926000	O	-2.136419000	-0.848004000	-0.438707000
H	3.046550000	-1.121544000	1.173270000	H	-3.312616000	-0.062057000	-1.103717000
H	1.110880000	-1.834968000	-2.011948000				

L²Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 2, Gasphase

Ni	-0.634429000	-0.350147000	0.090188000	H	2.189268000	-0.562270000	-2.924774000
N	0.093821000	-2.341303000	0.060887000	H	-1.113658000	0.855876000	-2.819819000
N	1.222688000	-0.088223000	1.114118000	H	0.236011000	0.347343000	-3.853696000
N	-0.796584000	1.710421000	0.631135000	H	-0.768525000	-0.867187000	-3.025613000
C	-2.577699000	-1.086367000	2.386496000	H	0.357670000	2.243792000	-1.551474000
C	-2.943974000	-1.352843000	3.691873000	H	1.672379000	1.770633000	-2.599294000
N	0.582764000	0.161659000	-1.762950000	H	1.331430000	3.793210000	2.180712000
N	-1.320404000	-0.758960000	2.047732000	H	-0.752340000	5.148945000	2.362083000
C	-1.971677000	-1.279472000	4.683847000	H	-2.865835000	4.242201000	1.377679000
C	-0.674619000	-0.944679000	4.329980000	H	-2.812621000	2.000252000	0.306392000
C	-0.380852000	-0.690311000	2.993882000	O	-2.172939000	-0.739815000	-0.825447000
C	1.028733000	-0.335171000	2.580743000	C	-4.952660000	0.391076000	-0.884451000
C	1.589387000	1.353526000	0.900548000	C	-5.667573000	-0.918204000	-0.970830000
C	2.177565000	1.652879000	-0.513528000	H	-5.059813000	0.950473000	0.043944000
C	3.290584000	0.633363000	-0.766552000	C	-7.095311000	-0.688267000	-1.545506000
C	2.723314000	-0.787840000	-0.849941000	H	-5.141251000	-1.596725000	-1.652740000
C	2.138435000	-1.141744000	0.553759000	H	-5.735315000	-1.412641000	0.000641000
C	1.681778000	-0.807752000	-1.988078000	C	-7.040016000	0.080900000	-2.865286000
C	-0.322989000	0.119968000	-2.941363000	H	-7.583923000	-1.655611000	-1.677772000
C	1.160657000	1.521023000	-1.665216000	H	-7.686942000	-0.129716000	-0.814633000
C	-0.644299000	-3.442756000	-0.111595000	C	-6.288172000	1.404447000	-2.725456000
C	-0.143350000	-4.709223000	0.148084000	H	-6.555203000	-0.536590000	-3.629172000
C	1.157945000	-4.827139000	0.616480000	H	-8.054411000	0.271240000	-3.222371000
C	1.926436000	-3.680259000	0.789265000	C	-4.859581000	1.177847000	-2.151539000
C	1.362770000	-2.448126000	0.490797000	H	-6.207387000	1.911672000	-3.688949000
C	0.350214000	2.198290000	1.137993000	H	-6.836746000	2.074437000	-2.057264000
C	0.397623000	3.429612000	1.774903000	H	-4.287872000	0.621438000	-2.904525000
C	-0.765943000	4.184900000	1.870785000	H	-4.363776000	2.140089000	-2.004106000
C	-1.941132000	3.684354000	1.329337000	H	-3.048304000	-0.271300000	-0.732750000
C	-1.915466000	2.436636000	0.725567000	C	2.786848000	3.071665000	-0.579182000
H	-3.297125000	-1.136424000	1.580880000	C	3.911497000	-1.737625000	-1.130088000
H	-3.966841000	-1.614405000	3.923837000	O	2.637953000	3.787835000	-1.529735000
H	-2.221596000	-1.482721000	5.716858000	O	4.504765000	-2.308745000	-0.253295000
H	0.104820000	-0.883302000	5.078578000	O	4.191665000	-1.792884000	-2.420001000
H	-1.654601000	-3.291142000	-0.467874000	O	3.497833000	3.358059000	0.506029000

H	-0.766579000	-5.578550000	-0.008953000	C	4.264347000	4.595434000	0.465054000
H	1.575393000	-5.799512000	0.843007000	H	4.980655000	4.548042000	-0.351627000
H	2.950936000	-3.737903000	1.127798000	H	3.597232000	5.442823000	0.323663000
H	1.344520000	0.548644000	3.137542000	H	4.771976000	4.648318000	1.422295000
H	1.695427000	-1.138679000	2.897137000	C	5.376412000	-2.548768000	-2.801741000
H	2.362715000	1.636100000	1.615857000	H	5.433869000	-2.458419000	-3.880949000
O	4.447738000	0.906598000	-0.900584000	H	6.251432000	-2.113673000	-2.324958000
H	3.001480000	-1.265671000	1.209130000	H	5.263778000	-3.587665000	-2.500705000
H	1.256182000	-1.801094000	-2.105716000				

L²Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 0, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.588538000	-0.363114000	0.159931000	H	2.073866000	-0.577209000	-2.886657000
N	0.113069000	-2.336320000	0.147311000	H	-1.252655000	0.753350000	-2.726546000
N	1.146316000	-0.055110000	1.123797000	H	0.095346000	0.259208000	-3.779103000
N	-0.857670000	1.702331000	0.654287000	H	-0.870593000	-0.959448000	-2.906809000
C	-2.630013000	-1.118209000	2.259621000	H	0.212522000	2.202844000	-1.523739000
C	-3.055220000	-1.355037000	3.553298000	H	1.511296000	1.732902000	-2.599668000
N	0.481330000	0.125197000	-1.700474000	H	1.225959000	3.816068000	2.228913000
N	-1.367259000	-0.763972000	1.990446000	H	-0.889634000	5.114373000	2.434432000
C	-2.141713000	-1.221883000	4.592473000	H	-2.984414000	4.163022000	1.449823000
C	-0.834372000	-0.864156000	4.304080000	H	-2.880435000	1.942040000	0.352734000
C	-0.476012000	-0.644112000	2.980193000	O	-2.102617000	-0.841503000	-0.702368000
C	0.936936000	-0.290231000	2.608184000	C	-4.392031000	0.232836000	-1.118129000
C	1.517470000	1.389284000	0.908402000	C	-5.215150000	-1.034859000	-1.225924000
C	2.073833000	1.675510000	-0.523838000	H	-4.671687000	0.822437000	-0.239587000
C	3.199631000	0.678751000	-0.793301000	C	-6.658866000	-0.695461000	-1.650193000
C	2.666700000	-0.754335000	-0.819037000	H	-4.770737000	-1.696403000	-1.976311000
C	2.112688000	-1.089794000	0.602539000	H	-5.222296000	-1.578057000	-0.278802000
C	1.598695000	-0.821789000	-1.934547000	C	-6.681095000	0.131355000	-2.936770000
C	-0.447154000	0.038101000	-2.856052000	H	-7.224437000	-1.621884000	-1.777125000
C	1.029725000	1.499565000	-1.647204000	H	-7.146077000	-0.133899000	-0.846261000
C	-0.618037000	-3.441951000	0.005709000	C	-5.827596000	1.394609000	-2.809833000
C	-0.098039000	-4.695542000	0.292728000	H	-6.304376000	-0.478494000	-3.765408000
C	1.205369000	-4.787458000	0.758408000	H	-7.710099000	0.401026000	-3.189249000
C	1.962801000	-3.629686000	0.906509000	C	-4.381266000	1.056911000	-2.388956000
C	1.382517000	-2.416117000	0.578469000	H	-5.807719000	1.943405000	-3.754674000
C	0.277732000	2.217730000	1.161453000	H	-6.271533000	2.062679000	-2.064466000
C	0.302601000	3.438645000	1.814298000	H	-3.906003000	0.484979000	-3.192099000
C	-0.881077000	4.159466000	1.927064000	H	-3.805152000	1.975537000	-2.259553000
C	-2.044246000	3.634475000	1.387058000	H	-3.248397000	-0.131562000	-0.878172000
C	-1.993222000	2.395124000	0.766408000	C	2.655049000	3.100863000	-0.616856000
H	-3.284866000	-1.213623000	1.407253000	C	3.865548000	-1.684518000	-1.097110000
H	-4.081410000	-1.638787000	3.736593000	O	2.511920000	3.803329000	-1.583617000
H	-2.443418000	-1.398465000	5.615979000	O	4.572747000	-2.118042000	-0.222809000
H	-0.097354000	-0.760091000	5.088353000	O	4.029734000	-1.900104000	-2.391473000
H	-1.633504000	-3.301595000	-0.339667000	O	3.346984000	3.421594000	0.467618000
H	-0.712203000	-5.574650000	0.161328000	C	4.015617000	4.707628000	0.460870000
H	1.633024000	-5.748984000	1.007799000	H	4.726620000	4.746389000	-0.361173000
H	2.982276000	-3.667778000	1.260431000	H	3.282983000	5.505357000	0.360770000
H	1.252035000	0.597579000	3.154162000	H	4.525312000	4.768531000	1.416274000
H	1.598761000	-1.093841000	2.928706000	C	5.168273000	-2.707706000	-2.782271000
H	2.302073000	1.657159000	1.613886000	H	5.121959000	-2.759039000	-3.864601000
O	4.343894000	0.979335000	-0.997909000	H	6.088192000	-2.228285000	-2.455440000
H	2.973185000	-1.142944000	1.267399000	H	5.085487000	-3.699255000	-2.343070000
H	1.198900000	-1.827200000	-2.024290000				

L²Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 1, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.590148000	-0.355425000	0.226588000	H	1.964958000	-0.613567000	-2.894082000
N	0.141296000	-2.326499000	0.232449000	H	-1.353995000	0.699082000	-2.664937000
N	1.170588000	-0.002013000	1.129164000	H	-0.042183000	0.171453000	-3.741257000
N	-0.875133000	1.697320000	0.693906000	H	-0.975792000	-1.022540000	-2.802198000
C	-2.536117000	-1.130128000	2.398597000	H	0.118169000	2.181039000	-1.533429000
C	-2.903394000	-1.405740000	3.702664000	H	1.382169000	1.700521000	-2.645828000
N	0.407002000	0.101981000	-1.671794000	H	1.211183000	3.912221000	2.115779000
N	-1.290865000	-0.750222000	2.089824000	H	-0.931167000	5.157064000	2.369195000
C	-1.948772000	-1.286420000	4.706113000	H	-3.037887000	4.117277000	1.510169000
C	-0.661025000	-0.894893000	4.375289000	H	-2.916154000	1.862774000	0.474492000
C	-0.362680000	-0.631244000	3.044704000	C	2.579662000	3.128424000	-0.737529000
C	1.013581000	-0.197176000	2.625716000	C	3.830298000	-1.655588000	-1.143788000
C	1.513156000	1.442458000	0.865658000	O	2.401946000	3.801577000	-1.719197000
C	2.019255000	1.699236000	-0.589862000	O	4.572785000	-2.060268000	-0.285172000

C	3.146236000	0.708157000	-0.874785000	O	3.950897000	-1.900227000	-2.437737000
C	2.631443000	-0.731747000	-0.845252000	O	3.294424000	3.487782000	0.319485000
C	2.132665000	-1.037560000	0.603141000	C	5.083429000	-2.705411000	-2.850454000
C	1.526531000	-0.838973000	-1.920136000	H	4.999513000	-2.781670000	-3.929050000
C	-0.555066000	-0.023106000	-2.795799000	H	6.009248000	-2.209863000	-2.567285000
C	0.939187000	1.484415000	-1.670721000	H	5.026313000	-3.687517000	-2.386642000
C	-0.575016000	-3.447323000	0.141103000	C	3.942626000	4.783127000	0.262381000
C	-0.030625000	-4.682901000	0.459742000	H	3.195403000	5.566447000	0.156738000
C	1.282214000	-4.740083000	0.903264000	H	4.472184000	4.878190000	1.204082000
C	2.025047000	-3.567226000	0.996906000	H	4.634745000	4.809623000	-0.576116000
C	1.421016000	-2.373565000	0.639970000	C	-4.157000000	0.321399000	-1.611964000
C	0.265742000	2.255438000	1.138063000	C	-4.366424000	-0.461620000	-2.894410000
C	0.282933000	3.496571000	1.751518000	C	-5.323022000	0.207114000	-0.647724000
C	-0.916192000	4.186918000	1.891778000	H	-3.893080000	1.364655000	-1.813982000
C	-2.086592000	3.613137000	1.420346000	C	-5.675075000	-0.022792000	-3.581069000
C	-2.026568000	2.357039000	0.835068000	H	-4.427359000	-1.529973000	-2.663492000
H	-3.220386000	-1.210646000	1.566629000	H	-3.526058000	-0.326338000	-3.577281000
H	-3.916690000	-1.710079000	3.921369000	C	-6.632040000	0.643846000	-1.337505000
H	-2.204160000	-1.497746000	5.735665000	H	-5.425011000	-0.832586000	-0.320507000
H	0.105192000	-0.794594000	5.131591000	H	-5.156503000	0.811236000	0.246971000
H	-1.598548000	-3.335880000	-0.190377000	C	-6.868731000	-0.136132000	-2.631884000
H	-0.633825000	-5.574659000	0.369186000	H	-5.834482000	-0.631075000	-4.474938000
H	1.728945000	-5.686257000	1.176780000	H	-5.573718000	1.014247000	-3.918107000
H	3.051834000	-3.579207000	1.331258000	H	-7.466511000	0.505787000	-0.645382000
H	1.266166000	0.735322000	3.127984000	H	-6.579843000	1.714629000	-1.560935000
H	1.747001000	-0.928797000	2.960923000	H	-7.774673000	0.226372000	-3.125051000
H	2.315088000	1.739523000	1.538871000	H	-7.042675000	-1.191039000	-2.392423000
O	4.278372000	1.016893000	-1.128526000	O	-2.132431000	-0.874648000	-0.515884000
H	3.017071000	-1.059429000	1.238642000	H	-3.186567000	-0.121047000	-1.080375000
H	1.133962000	-1.849798000	-1.970547000				

L²Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 2, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.658050000	-0.359247000	0.067489000	H	2.219429000	-0.652409000	-2.870422000
N	0.116342000	-2.354391000	0.162026000	H	-1.093957000	0.733350000	-2.878541000
N	1.170975000	-0.030317000	1.122682000	H	0.286773000	0.221803000	-3.872143000
N	-0.850213000	1.721037000	0.527594000	H	-0.705864000	-0.990160000	-3.031059000
C	-2.672215000	-0.983526000	2.325108000	H	0.335867000	2.184796000	-1.635609000
C	-3.087217000	-1.130878000	3.634207000	H	1.675624000	1.686390000	-2.647767000
N	0.589310000	0.103307000	-1.768672000	H	1.208247000	3.863035000	2.091317000
N	-1.404849000	-0.682128000	2.005720000	H	-0.894361000	5.192042000	2.190717000
C	-2.153305000	-0.957791000	4.649964000	H	-2.972103000	4.232112000	1.175031000
C	-0.844674000	-0.652286000	4.316847000	H	-2.860180000	1.974411000	0.157618000
C	-0.500313000	-0.524311000	2.974838000	O	-2.118686000	-0.915384000	-0.916370000
C	0.929924000	-0.227149000	2.591368000	C	-4.522115000	0.099032000	-1.098906000
C	1.529181000	1.401547000	0.870156000	C	-5.355513000	-1.158778000	-1.188672000
C	2.143458000	1.656466000	-0.547015000	H	-4.718825000	0.664726000	-0.183552000
C	3.267134000	0.645301000	-0.756692000	C	-6.823477000	-0.777360000	-1.496934000
C	2.722597000	-0.782325000	-0.775055000	H	-4.979122000	-1.796727000	-1.993534000
C	2.119484000	-1.082660000	0.636528000	H	-5.308524000	-1.733752000	-0.262268000
C	1.699750000	-0.862422000	-1.932525000	C	-6.919999000	0.089151000	-2.752253000
C	-0.286981000	0.010200000	-2.965008000	H	-7.407905000	-1.693480000	-1.609465000
C	1.149144000	1.469975000	-1.714234000	H	-7.239341000	-0.235675000	-0.641805000
C	-0.592468000	-3.480610000	0.045406000	C	-6.038109000	1.333036000	-2.648435000
C	-0.068325000	-4.717195000	0.388956000	H	-6.618416000	-0.499589000	-3.625145000
C	1.225992000	-4.777128000	0.883500000	H	-7.959317000	0.385727000	-2.918009000
C	1.962966000	-3.604403000	1.001827000	C	-4.567689000	0.956959000	-2.342553000
C	1.376920000	-2.407400000	0.619783000	H	-6.066074000	1.909790000	-3.575853000
C	0.276145000	2.238879000	1.048891000	H	-6.412894000	1.986073000	-1.854278000
C	0.293045000	3.481896000	1.661796000	H	-4.162133000	0.400949000	-3.192770000
C	-0.883092000	4.220736000	1.715374000	H	-3.969334000	1.861988000	-2.224857000
C	-2.036674000	3.691853000	1.157741000	H	-3.365529000	-0.275420000	-0.958039000
C	-1.979043000	2.432387000	0.581212000	C	2.742064000	3.073972000	-0.644343000
H	-3.359945000	-1.110392000	1.502031000	C	3.924542000	-1.725063000	-0.995241000
H	-4.117666000	-1.374832000	3.848594000	O	2.627661000	3.768355000	-1.621582000
H	-2.441957000	-1.061374000	5.687220000	O	4.611500000	-2.134927000	-0.093601000
H	-0.093012000	-0.515331000	5.082317000	O	4.121138000	-1.984144000	-2.278664000
H	-1.601749000	-3.377921000	-0.328864000	O	3.416089000	3.403800000	0.449537000
H	-0.671760000	-5.606586000	0.277870000	C	4.098098000	4.681822000	0.436005000
H	1.660362000	-5.723035000	1.177497000	H	4.827162000	4.700147000	-0.370961000
H	2.975433000	-3.615982000	1.377486000	H	3.377217000	5.486148000	0.306852000
H	1.269174000	0.655027000	3.134457000	H	4.588213000	4.753760000	1.400948000
H	1.552974000	-1.048670000	2.945278000	C	5.263861000	-2.810022000	-2.611556000

H	2.281294000	1.715330000	1.593080000	H	5.246993000	-2.896784000	-3.692598000
O	4.421259000	0.931999000	-0.929790000	H	6.178419000	-2.326410000	-2.275711000
H	2.969220000	-1.154339000	1.314806000	H	5.163366000	-3.786584000	-2.143154000
H	1.288387000	-1.864817000	-2.008615000				

L²Ni^{III}-OH, S = 0.5, Gasphase

Ni	1.181512000	-0.306196000	0.845556000	H	1.805964000	-5.342622000	1.051230000
N	0.794592000	-2.202999000	0.518705000	H	0.216057000	-5.738189000	-0.837655000
N	0.202407000	-0.008960000	-0.851291000	H	-1.012817000	-3.796979000	-1.811880000
N	1.474704000	1.642422000	0.812611000	H	1.017526000	0.759774000	-2.668481000
C	4.155689000	-0.679285000	-0.001801000	H	0.835548000	-0.974600000	-2.637165000
C	5.197798000	-0.698841000	-0.913181000	H	-0.567826000	1.755028000	-1.771250000
N	-0.916503000	-0.002807000	1.898068000	O	-3.648462000	0.724533000	-0.977691000
N	2.891491000	-0.477970000	-0.391747000	H	-1.139472000	-1.247399000	-1.969246000
C	4.911402000	-0.495039000	-2.258973000	H	-1.531547000	-2.003161000	1.696816000
C	3.596351000	-0.284819000	-2.651900000	H	-2.849378000	-0.867501000	1.923049000
C	2.604803000	-0.287865000	-1.678585000	H	-0.063946000	0.610940000	3.732287000
C	1.146945000	-0.119375000	-2.037332000	H	-1.725416000	0.019551000	3.869936000
C	-0.326513000	1.413763000	-0.765638000	H	-0.408959000	-1.132450000	3.610614000
C	-1.634334000	1.559166000	0.073735000	H	-0.765912000	2.094361000	1.995865000
C	-2.615248000	0.493449000	-0.421417000	H	-2.405228000	1.498177000	2.079974000
C	-2.105722000	-0.916828000	-0.100264000	H	0.454510000	4.058433000	-1.276703000
C	-0.808072000	-1.142730000	-0.936419000	H	2.196052000	5.314692000	-0.010579000
C	-1.887553000	-1.011801000	1.422815000	H	3.448008000	4.147145000	1.810599000
C	-0.767312000	-0.133868000	3.363602000	H	2.940551000	1.723000000	2.245057000
C	-1.439447000	1.344334000	1.588796000	O	2.211347000	-0.589057000	2.322296000
C	1.460338000	-3.231586000	1.051416000	H	1.690350000	-0.646773000	3.131770000
C	1.262298000	-4.526350000	0.596460000	C	-2.275291000	2.951449000	-0.137093000
C	0.376035000	-4.740582000	-0.449834000	C	-3.172159000	-1.919532000	-0.602214000
C	-0.307449000	-3.661319000	-1.004641000	C	-5.294214000	-2.861740000	-0.137586000
C	-0.083878000	-2.395265000	-0.489269000	H	-5.977281000	-2.828345000	0.703937000
C	0.773016000	2.258056000	-0.161367000	H	-5.745373000	-2.428141000	-1.026713000
C	1.017307000	3.581019000	-0.486919000	H	-4.968359000	-3.879380000	-0.338980000
C	1.989694000	4.278985000	0.225558000	C	-2.964396000	4.544219000	-1.747201000
C	2.690120000	3.634365000	1.235040000	H	-4.016977000	4.397518000	-1.517928000
C	2.415785000	2.299592000	1.494913000	H	-2.575281000	5.387620000	-1.181412000
H	4.305156000	-0.821666000	1.060576000	H	-2.814599000	4.680502000	-2.812823000
H	6.210253000	-0.866976000	-0.573682000	O	-3.093077000	-2.464919000	-1.672364000
H	5.704054000	-0.499908000	-2.995639000	O	-4.153320000	-2.049445000	0.268489000
H	3.347236000	-0.126908000	-3.693328000	O	-2.774691000	3.564072000	0.763676000
H	2.157266000	-2.982537000	1.840303000	O	-2.224958000	3.333948000	-1.408502000

L²Ni^{III}-OH, S = 1.5, Gasphase

Ni	1.205543000	-0.298128000	0.989550000	H	1.758235000	-5.465821000	0.779902000
N	0.761322000	-2.282319000	0.469176000	H	0.208446000	-5.712853000	-1.170187000
N	0.188359000	-0.002686000	-0.865079000	H	-0.995801000	-3.695685000	-2.011845000
N	1.463561000	1.779431000	0.731274000	H	1.119984000	0.774558000	-2.612131000
C	4.151410000	-0.677231000	0.136126000	H	0.885409000	-0.950179000	-2.630355000
C	5.203696000	-0.748349000	-0.758302000	H	-0.635674000	1.716474000	-1.815074000
N	-0.867892000	-0.010719000	1.909279000	O	-3.678279000	0.707989000	-0.896809000
N	2.889366000	-0.472273000	-0.269576000	H	-1.160370000	-1.216631000	-1.991700000
C	4.935666000	-0.598308000	-2.114700000	H	-1.476783000	-2.014773000	1.692949000
C	3.628559000	-0.384369000	-2.526115000	H	-2.794063000	-0.883222000	1.939908000
C	2.621066000	-0.328112000	-1.569261000	H	-0.075538000	0.617881000	3.767777000
C	1.180747000	-0.118897000	-1.988800000	H	-1.741152000	0.028267000	3.853922000
C	-0.349745000	1.401058000	-0.810950000	H	-0.421086000	-1.128250000	3.649993000
C	-1.626857000	1.549681000	0.075772000	H	-0.712686000	2.090017000	1.978338000
C	-2.620342000	0.482203000	-0.386676000	H	-2.349283000	1.492086000	2.096587000
C	-2.086180000	-0.924456000	-0.093151000	H	0.398632000	3.980457000	-1.562257000
C	-0.805872000	-1.127176000	-0.963889000	H	2.148325000	5.367201000	-0.452761000
C	-1.839387000	-1.024470000	1.426444000	H	3.432624000	4.388693000	1.457277000
C	-0.766485000	-0.129916000	3.383188000	H	2.950796000	2.037380000	2.136403000
C	-1.393281000	1.338562000	1.587530000	O	2.201307000	-0.498544000	2.502058000
C	1.407491000	-3.360682000	0.931508000	H	1.793477000	-0.750924000	3.343244000
C	1.225075000	-4.616447000	0.375962000	C	-2.276311000	2.941192000	-0.108835000
C	0.361779000	-4.748616000	-0.703387000	C	-3.159557000	-1.930787000	-0.572818000
C	-0.305280000	-3.626785000	-1.183623000	C	-5.249994000	-2.909826000	-0.048145000
C	-0.087668000	-2.403298000	-0.566710000	H	-5.899920000	-2.908349000	0.819953000
C	0.750413000	2.297680000	-0.282040000	H	-5.740876000	-2.457444000	-0.906363000
C	0.978080000	3.586635000	-0.738966000	H	-4.921937000	-3.917635000	-0.291305000
C	1.953226000	4.357972000	-0.114489000	C	-3.047863000	4.525777000	-1.687050000

C	2.671536000	3.818166000	0.943431000	H	-4.085754000	4.389119000	-1.393451000
C	2.405927000	2.514726000	1.333218000	H	-2.619860000	5.371491000	-1.153599000
H	4.298160000	-0.780215000	1.202765000	H	-2.962183000	4.651927000	-2.760987000
H	6.208922000	-0.915896000	-0.397816000	O	-3.121871000	-2.448594000	-1.658011000
H	5.735115000	-0.646684000	-2.842392000	O	-4.103309000	-2.095861000	0.335180000
H	3.391688000	-0.264836000	-3.575601000	O	-2.723026000	3.563290000	0.813947000
H	2.087184000	-3.202547000	1.757714000	O	-2.297492000	3.314017000	-1.383049000

L²Ni^{III}-OH, S = 0.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	1.127513000	-0.467937000	0.841695000	H	1.160866000	-5.534538000	0.973280000
N	0.531478000	-2.294149000	0.481163000	H	-0.488074000	-5.716972000	-0.897477000
N	0.193949000	-0.035627000	-0.851394000	H	-1.469012000	-3.632745000	-1.848714000
N	1.635522000	1.433006000	0.838970000	H	1.051617000	0.617971000	-2.696028000
C	4.056471000	-1.091268000	0.003834000	H	0.759025000	-1.097776000	-2.605552000
C	5.107823000	-1.135246000	-0.894487000	H	-0.351979000	1.807970000	-1.759188000
N	-0.931657000	0.057738000	1.886199000	O	-3.570209000	1.161645000	-0.927798000
N	2.816841000	-0.783387000	-0.389948000	H	-1.263352000	-1.089417000	-1.997358000
C	4.856736000	-0.836098000	-2.229350000	H	-1.782951000	-1.848888000	1.647091000
C	3.567370000	-0.514047000	-2.626095000	H	-2.952053000	-0.563658000	1.897138000
C	2.562137000	-0.505879000	-1.666973000	H	0.004814000	0.510390000	3.724914000
C	1.125173000	-0.244471000	-2.036119000	H	-1.732379000	0.181024000	3.852777000
C	-0.161649000	1.434844000	-0.755637000	H	-0.607677000	-1.155627000	3.585407000
C	-1.447610000	1.723763000	0.087451000	H	-0.513187000	2.112240000	2.013492000
C	-2.550477000	0.793306000	-0.412003000	H	-2.218120000	1.723760000	2.098498000
C	-2.209434000	-0.670255000	-0.130495000	H	0.958296000	3.953351000	-1.264171000
C	-0.938951000	-1.037563000	-0.959817000	H	2.828206000	4.976604000	0.022647000
C	-2.014919000	-0.816968000	1.395067000	H	3.896652000	3.662878000	1.861136000
C	-0.805168000	-0.111436000	3.350964000	H	3.077482000	1.326030000	2.290110000
C	-1.280078000	1.462825000	1.600847000	O	2.103719000	-0.862857000	2.335120000
C	1.072171000	-3.400262000	0.996717000	H	1.530770000	-1.088715000	3.077433000
C	0.712975000	-4.655760000	0.532939000	C	-1.919173000	3.181098000	-0.107032000
C	-0.204566000	-4.751221000	-0.502162000	C	-3.384239000	-1.523522000	-0.655635000
C	-0.755272000	-3.592284000	-1.039723000	C	-5.522374000	-2.385696000	-0.139185000
C	-0.372860000	-2.369450000	-0.518194000	H	-6.160170000	-2.383104000	0.737918000
C	1.026127000	1.134351000	-0.138778000	H	-6.003167000	-1.874796000	-0.970335000
C	1.440412000	3.412392000	-0.463323000	H	-5.259213000	-3.401648000	-0.424586000
C	2.486568000	3.978390000	0.259576000	C	-2.272443000	4.910788000	-1.681139000
C	3.085850000	3.252255000	1.277438000	H	-3.340963000	4.961222000	-1.484943000
C	2.641693000	1.963729000	1.533880000	H	-1.746443000	5.653500000	-1.085493000
H	4.180436000	-1.295238000	1.058458000	H	-2.066066000	5.044415000	-2.737387000
H	6.100160000	-1.390868000	-0.551907000	O	-3.425573000	-1.966883000	-1.775898000
H	5.658906000	-0.851474000	-2.954821000	O	-4.330229000	-1.661658000	0.256561000
H	3.342096000	-0.277786000	-3.656980000	O	-2.384988000	3.838631000	0.786513000
H	1.802151000	-3.251413000	1.779229000	O	-1.780686000	3.584196000	-1.362296000

L²Ni^{III}-OH, S = 1.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	1.179536000	-0.341102000	0.996274000	H	1.534782000	-5.526927000	0.725319000
N	0.660356000	-2.308253000	0.456970000	H	-0.005105000	-5.687609000	-1.240730000
N	0.182634000	0.004079000	-0.863809000	H	-1.113968000	-3.614095000	-2.068910000
N	1.515437000	1.724362000	0.745896000	H	1.167310000	0.768448000	-2.587627000
C	4.101575000	-0.831089000	0.160421000	H	0.848308000	-0.939123000	-2.646762000
C	5.153095000	-0.953028000	-0.727561000	H	-0.565206000	1.749557000	-1.816099000
N	-0.878353000	0.029111000	1.900897000	O	-3.681014000	0.860816000	-0.850448000
N	2.853270000	-0.573028000	-0.254775000	H	-1.198178000	-1.145042000	-2.007857000
C	4.898047000	-0.800527000	-2.086242000	H	-1.548550000	-1.950092000	1.674889000
C	3.605997000	-0.531412000	-2.506698000	H	-2.826876000	-0.776658000	1.932753000
C	2.597547000	-0.422997000	-1.554934000	H	-0.058537000	0.614461000	3.760286000
C	1.177335000	-0.139207000	-1.984256000	H	-1.754201000	0.102832000	3.837859000
C	-0.299431000	1.423903000	-0.810963000	H	-0.484140000	-1.111343000	3.637689000
C	-1.576518000	1.618377000	0.074488000	H	-0.635772000	2.117882000	1.973123000
C	-2.610334000	0.590677000	-0.377819000	H	-2.297369000	1.580244000	2.101183000
C	-2.123067000	-0.832919000	-0.106772000	H	0.582356000	3.957090000	-1.573681000
C	-0.848385000	-1.077680000	-0.978289000	H	2.387797000	5.260211000	-0.458478000
C	-1.880351000	-0.948550000	1.415988000	H	3.607148000	4.231361000	1.467735000
C	-0.783597000	-0.098627000	3.376457000	H	3.001530000	1.914201000	2.159405000
C	-1.350020000	1.396408000	1.587270000	O	2.162681000	-0.569326000	2.516133000
C	1.260237000	-3.414889000	0.908099000	H	1.749762000	-0.950782000	3.305945000
C	1.035258000	-4.654040000	0.330706000	C	-2.173886000	3.028045000	-0.117568000
C	0.178097000	-4.738236000	-0.756311000	C	-3.230283000	-1.793071000	-0.591988000
C	-0.441103000	-3.585468000	-1.224821000	C	-5.227184000	-2.902551000	0.012081000
C	-0.182835000	-2.383050000	-0.586739000	H	-5.810587000	-2.995058000	0.921705000

C	0.834410000	2.272296000	-0.273366000	H	-5.806663000	-2.422749000	-0.773391000
C	1.128699000	3.543339000	-0.738607000	H	-4.875102000	-3.875610000	-0.322968000
C	2.137993000	4.266671000	-0.112080000	C	-2.755855000	4.687118000	-1.698129000
C	2.819837000	3.699160000	0.953812000	H	-3.810290000	4.661183000	-1.432696000
C	2.486894000	2.413586000	1.350692000	H	-2.252278000	5.483121000	-1.154130000
H	4.236789000	-0.935984000	1.227507000	H	-2.629561000	4.810059000	-2.768283000
H	6.147225000	-1.161918000	-0.359641000	O	-3.297129000	-2.199513000	-1.724613000
H	5.697714000	-0.889220000	-2.809207000	O	-4.098413000	-2.066352000	0.368228000
H	3.375545000	-0.406828000	-3.556072000	O	-2.637403000	3.670545000	0.788941000
H	1.935542000	-3.297664000	1.743632000	O	-2.142829000	3.411278000	-1.386448000

L³Ni^{IV}=O, S = 0, Gasphase

Ni	1.243119000	-0.378550000	-0.426996000	H	-1.550322000	1.979580000	-1.635796000
N	0.525534000	-2.301368000	-0.880605000	H	-1.457236000	-1.016523000	2.402244000
N	-0.489293000	0.147532000	-1.462075000	H	-0.639610000	-2.153169000	1.338079000
N	0.194077000	-0.213976000	1.349939000	O	-3.638781000	0.941835000	0.733346000
C	1.240883000	-3.424549000	-1.003225000	H	-0.777503000	1.264735000	2.516029000
C	0.701895000	-4.577271000	-1.553097000	H	0.552095000	1.862880000	-1.545187000
N	2.826084000	-0.743374000	0.760005000	H	-0.365196000	4.130761000	-1.928183000
N	1.606590000	1.711257000	-0.700166000	H	1.823512000	5.325311000	-1.992782000
C	-0.612203000	-4.550285000	-1.999300000	H	3.872910000	4.127031000	-1.205235000
C	-1.350667000	-3.376910000	-1.878464000	H	3.649478000	1.783178000	-0.411152000
C	-0.746943000	-2.264698000	-1.313755000	H	0.995187000	0.130984000	3.299152000
C	-1.461683000	-0.936648000	-1.112600000	H	0.824158000	-1.552912000	2.863088000
C	-0.329083000	0.171945000	-2.944927000	H	3.359464000	-0.668405000	4.069635000
C	-0.782784000	1.542150000	-0.995883000	H	5.699922000	-1.001146000	3.296183000
C	-0.989676000	-1.128099000	1.422143000	H	6.145297000	-1.188253000	0.838605000
C	-2.030815000	-0.818937000	0.333309000	H	4.214643000	-0.977619000	-0.740220000
C	-2.502477000	0.625874000	0.537851000	O	2.222047000	-0.561510000	-1.909254000
C	-0.296291000	1.185316000	1.539141000	C	-1.824175000	3.017042000	0.833206000
C	0.499400000	2.344421000	-1.120113000	C	-3.269912000	-1.738356000	0.449456000
C	1.763576000	4.309995000	-1.623329000	C	-4.780034000	-2.750877000	1.965845000
C	2.903538000	3.648881000	-1.189174000	H	-4.828070000	-2.858799000	3.043812000
C	2.784540000	2.341935000	-0.741339000	H	-5.629682000	-2.185972000	1.590217000
C	1.125190000	-0.576596000	2.478890000	H	-4.726842000	-3.719746000	1.475224000
C	3.587286000	-0.743742000	3.014453000	C	-1.323993000	1.601685000	0.464560000
C	4.891646000	-0.932590000	2.579894000	C	-3.163640000	4.841325000	0.143112000
C	5.144211000	-1.034047000	1.216312000	C	0.540652000	3.647081000	-1.589960000
C	4.085787000	-0.925964000	0.332418000	C	2.568843000	-0.664074000	2.073929000
H	2.265355000	-3.390417000	-0.657885000	H	-2.423313000	5.580181000	0.440998000
H	1.308008000	-5.468459000	-1.637102000	H	-3.660009000	5.127702000	-0.777752000
H	-1.059017000	-5.429068000	-2.445646000	H	-3.884482000	4.692720000	0.943349000
H	-2.377656000	-3.322493000	-2.210690000	O	-3.554107000	-2.002272000	1.712978000
H	-2.321015000	-0.888371000	-1.783133000	O	-3.884473000	-2.116585000	-0.510924000
H	-1.279565000	0.453223000	-3.404737000	O	-2.507378000	3.573852000	-0.155297000
H	-0.025436000	-0.806075000	-3.302465000	O	-1.616386000	3.499870000	1.912465000
H	0.440813000	0.882472000	-3.225447000				

L³Ni^{IV}=O, S = 1, Gasphase

Ni	1.251244000	-0.354733000	-0.416483000	O	-3.647100000	0.891265000	0.737806000
N	0.550358000	-2.308102000	-0.875575000	H	-0.798594000	1.253979000	2.523437000
C	1.273087000	-3.424996000	-1.005389000	H	0.525775000	1.872573000	1.557472000
C	0.744851000	-4.574912000	-1.571944000	H	-0.429531000	4.126332000	-1.940073000
C	-0.565652000	-4.550398000	-2.028729000	H	1.733675000	5.366330000	-2.002511000
C	-1.311564000	-3.382383000	-1.901942000	H	3.803667000	4.218726000	-1.194374000
C	-0.717764000	-2.273958000	-1.319290000	H	3.626377000	1.875736000	-0.384101000
C	-1.437489000	-0.950978000	-1.110296000	H	1.009825000	0.162631000	3.297448000
N	-0.467210000	0.142362000	-1.447460000	H	0.833852000	-1.527300000	2.888367000
C	-0.295344000	0.170126000	-2.930596000	H	3.377796000	-0.687190000	4.060819000
C	-0.793746000	1.534622000	-0.987129000	H	5.712785000	-1.007530000	3.265524000
C	-0.971494000	-1.141627000	1.424437000	H	6.140802000	-1.151785000	0.801733000
C	-2.013424000	-0.844858000	0.333444000	H	4.196650000	-0.916367000	-0.760446000
C	-2.506455000	0.592619000	0.540700000	O	2.222484000	-0.517730000	-1.879442000
C	-0.313053000	1.183349000	1.547977000	C	-1.864142000	2.993759000	0.837032000
C	0.469033000	2.365700000	-1.111366000	C	-3.240527000	-1.780819000	0.441477000
C	1.693209000	4.353114000	-1.624771000	C	-4.736653000	-2.827561000	1.948634000
C	2.844659000	3.720081000	-1.179073000	H	-4.782656000	-2.946441000	3.025535000
C	2.751215000	2.414145000	-0.721524000	H	-5.593329000	-2.269442000	1.578887000
C	1.133627000	-0.557478000	2.487242000	H	-4.671924000	-3.790931000	1.448672000
C	3.598446000	-0.744935000	3.003010000	C	-1.342415000	1.585787000	0.470424000
C	4.899566000	-0.926575000	2.556150000	C	-3.227119000	4.798335000	0.141097000

C	5.142454000	-1.004552000	1.189322000	N	2.822199000	-0.706969000	0.754763000
C	4.078714000	-0.882479000	0.313961000	N	1.586746000	1.760130000	-0.680613000
H	2.295190000	-3.388681000	-0.653136000	N	0.197744000	-0.208498000	1.357665000
H	1.356489000	-5.461840000	-1.660945000	C	0.484280000	3.664764000	-1.592579000
H	-1.003823000	-5.426773000	-2.488153000	C	2.573028000	-0.648553000	2.071994000
H	-2.335832000	-3.330008000	-2.242759000	H	-2.497264000	5.547607000	0.438807000
H	-2.292915000	-0.897028000	-1.785196000	H	-3.725592000	5.076181000	-0.781233000
H	-1.247316000	0.440365000	-3.393465000	H	-3.947319000	4.641541000	0.940335000
H	0.023182000	-0.803358000	-3.286283000	O	-3.519960000	-2.061695000	1.702380000
H	0.467627000	0.890213000	-3.204008000	O	-3.851563000	-2.155208000	-0.522552000
H	-1.569631000	1.947923000	-1.632873000	O	-2.553159000	3.539196000	-0.153653000
H	-1.443244000	-1.039355000	2.403531000	O	-1.665661000	3.480235000	1.916334000
H	-0.604710000	-2.160592000	1.338426000				

L³Ni^{IV}=O, S = 2, Gasphase

Ni	-1.140895000	-0.845955000	-0.560793000	H	5.902815000	-1.918097000	0.563026000
N	-1.966197000	1.058096000	-1.071254000	H	6.358410000	-0.727945000	-0.699867000
C	-3.260757000	1.337392000	-1.266690000	H	6.168342000	-0.212683000	1.003391000
C	-3.678226000	2.511813000	-1.871447000	O	0.855172000	3.914831000	1.604471000
C	-2.716954000	3.415569000	-2.302028000	O	1.109732000	4.151962000	-0.617938000
C	-1.372179000	3.124658000	-2.101345000	O	4.427127000	-0.579470000	-0.085319000
C	-1.029531000	1.934573000	-1.476230000	O	3.792590000	-1.146580000	2.000244000
C	0.403760000	1.543761000	-1.168031000	O	3.166819000	2.014604000	0.749016000
N	0.549196000	0.078351000	-1.457365000	H	1.547177000	-0.260000000	2.581835000
C	0.537048000	-0.110663000	-2.940048000	H	1.137834000	-1.698666000	1.674994000
C	1.749583000	-0.633734000	-0.908775000	H	3.418558000	-2.758596000	-1.521252000
C	-0.157295000	1.389448000	1.379148000	H	2.831947000	-5.177041000	-1.401321000
C	0.792840000	1.937107000	0.291260000	H	0.509269000	-5.823574000	-0.732520000
C	2.190553000	1.355135000	0.543564000	H	-1.133034000	-4.019862000	-0.249594000
C	1.171603000	-0.614563000	1.617842000	H	-0.591505000	-1.451252000	2.945176000
C	1.459721000	-2.125660000	-0.928071000	H	-1.126802000	0.173833000	3.288033000
C	2.094174000	-4.422213000	-1.162744000	H	-3.303857000	-0.799217000	4.036975000
C	0.806796000	-4.786177000	-0.794404000	H	-5.504128000	-1.728364000	3.342768000
C	-0.112001000	-3.785522000	-0.519855000	H	-5.805758000	-2.453853000	0.961473000
C	-1.069429000	-0.577315000	2.496541000	H	-3.915296000	-2.160758000	-0.615548000
C	-3.474312000	-1.109926000	3.014547000	O	-1.940935000	-1.564112000	-1.951374000
C	-4.698663000	-1.631519000	2.626603000	C	3.558531000	-0.705441000	0.909223000
C	-4.872207000	-2.031335000	1.306047000	C	0.926065000	3.476848000	0.359594000
C	-3.821606000	-1.874156000	0.423019000	C	1.113280000	5.334132000	1.813478000
H	-3.975263000	0.597353000	-0.933560000	H	1.023499000	5.483267000	2.883885000
H	-4.733511000	2.700463000	-2.010876000	H	2.116088000	5.571937000	1.467192000
H	-3.006503000	4.335084000	-2.793666000	H	0.379209000	5.925511000	1.271437000
H	-0.598257000	3.811448000	-2.411817000	C	2.159290000	-0.174031000	0.523286000
H	1.073768000	2.108161000	-1.819380000	C	5.817209000	-0.887429000	0.226478000
H	1.402945000	0.386426000	-3.384106000	N	-2.633540000	-1.363203000	0.800936000
H	-0.371459000	0.309223000	-3.361385000	N	0.211613000	-2.488202000	-0.579636000
H	0.570550000	-1.170246000	-3.177746000	N	-0.202627000	-0.097696000	1.385522000
H	2.603084000	-0.426379000	-1.556057000	C	2.425325000	-3.072861000	-1.232269000
H	0.195752000	1.746496000	2.349638000	C	-2.452047000	-0.999802000	2.078299000
H	-1.165382000	1.774230000	1.238896000				

L³Ni^{IV}=O, S = 0, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-1.231151000	-0.372492000	-0.430474000	H	2.375495000	-1.040300000	-1.589311000
N	-1.562837000	1.650068000	-0.952666000	H	0.698909000	1.601987000	2.370687000
N	0.543801000	0.015362000	-1.449470000	H	-0.568691000	2.120882000	1.272372000
N	-0.494781000	-2.344552000	-0.606701000	O	3.617311000	1.029094000	0.796600000
C	-2.738625000	2.266346000	-1.094263000	H	1.319818000	-0.672344000	2.553150000
C	-2.838991000	3.515476000	-1.687590000	H	0.524080000	-1.913660000	1.606489000
N	-0.260941000	0.030823000	1.343213000	H	2.428556000	-3.520553000	-1.750421000
N	-2.833535000	-0.685104000	0.714776000	H	1.126959000	-5.644077000	-1.701665000
C	-1.685444000	4.124573000	-2.158257000	H	-1.250758000	-5.586337000	-0.927443000
C	-0.464021000	3.475276000	-2.014175000	H	-2.231745000	-3.401621000	-0.258028000
C	-0.441078000	2.234365000	-1.401085000	H	-0.875451000	-0.932082000	3.137975000
C	0.834296000	1.450797000	-1.148404000	H	-1.277917000	0.764668000	3.066879000
C	0.432559000	-0.139541000	-2.928938000	H	-3.477457000	-0.510533000	3.995067000
C	1.496555000	-1.022071000	-0.945781000	H	-5.740516000	-1.139883000	3.176224000
C	0.261590000	1.431579000	1.386968000	H	-6.084118000	-1.476229000	0.717228000
C	1.339024000	1.684087000	0.309952000	H	-4.133207000	-1.153332000	-0.809176000
C	2.486388000	0.702878000	0.562921000	O	-2.145448000	-0.743153000	-1.923772000
C	0.889118000	-0.892881000	1.576070000	C	3.158260000	-1.673721000	0.898839000
C	0.784758000	-2.361900000	-1.012312000	C	1.918294000	3.110949000	0.406071000

C	0.669574000	-4.716190000	-1.386529000	C	2.419508000	4.895100000	1.873423000
C	-0.649722000	-4.689341000	-0.961015000	H	2.255783000	5.092619000	2.927145000
C	-1.203905000	-3.475172000	-0.584278000	H	3.482150000	4.876393000	1.642460000
C	-1.246336000	-0.150054000	2.475937000	H	1.913815000	5.634434000	1.256685000
C	-3.664579000	-0.661803000	2.940968000	C	1.992801000	-0.742764000	0.508239000
C	-4.922511000	-1.013218000	2.480185000	C	5.186919000	-2.646083000	0.171695000
C	-5.118989000	-1.200619000	1.116534000	C	1.401672000	-3.533534000	-1.414658000
C	-4.049667000	-1.026703000	0.260285000	C	-2.630829000	-0.505961000	2.026331000
H	-3.611405000	1.747597000	-0.723981000	H	4.894171000	-3.651481000	0.465725000
H	-3.806089000	3.987497000	-1.782658000	H	5.742097000	-2.661457000	-0.759770000
H	-1.731410000	5.092256000	-2.638874000	H	5.768422000	-2.177886000	0.962478000
H	0.453615000	3.920337000	-2.369496000	O	1.845131000	3.584624000	1.639034000
H	1.619235000	1.811517000	-1.812291000	O	2.404752000	3.684390000	-0.534486000
H	1.402073000	0.070409000	-3.384250000	O	4.006574000	-1.849619000	-0.102585000
H	-0.313167000	0.545808000	-3.315681000	O	3.272205000	-2.144064000	2.001263000
H	0.123124000	-1.150425000	-3.169494000				

L³Ni^{IV}=O, S = 1, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-1.099432000	-0.685929000	-0.418870000	H	2.551792000	-0.510820000	-1.580915000
N	-1.897314000	1.224012000	-0.971076000	H	0.299634000	1.707731000	2.360671000
N	0.525150000	0.085116000	-1.437280000	H	-1.054934000	1.887439000	1.258002000
N	0.079697000	-2.443623000	-0.561724000	O	3.272839000	1.839860000	0.795059000
C	-3.179518000	1.560049000	-1.127146000	H	1.462353000	-0.342623000	2.566485000
C	-3.552044000	2.741973000	-1.749168000	H	0.994612000	-1.751722000	1.634707000
N	-0.241468000	-0.062806000	1.350331000	H	3.205638000	-2.911822000	-1.677229000
N	-2.611646000	-1.272976000	0.715639000	H	2.444626000	-5.282040000	-1.589502000
C	-2.560444000	3.582084000	-2.232912000	H	0.116027000	-5.776574000	-0.824036000
C	-1.226138000	3.224174000	-2.073729000	H	-1.361730000	-3.873813000	-0.199921000
C	-0.932207000	2.032605000	-1.432878000	H	-0.647110000	-1.286746000	3.032211000
C	0.481887000	1.556777000	-1.157613000	H	-1.274117000	0.338124000	3.177367000
C	0.453542000	-0.108249000	-2.916482000	H	-3.379677000	-1.016540000	3.963257000
C	1.700919000	-0.690614000	-0.925834000	H	-5.504616000	-2.004991000	3.124715000
C	-0.081728000	1.423689000	1.380098000	H	-5.711468000	-2.527023000	0.683130000
C	0.906229000	1.918947000	0.299662000	H	-3.781463000	-1.993901000	-0.813171000
C	2.256230000	1.247375000	0.559863000	O	-1.892350000	-1.268716000	-1.889606000
C	1.099942000	-0.673316000	1.592032000	C	3.488301000	-0.889979000	0.904581000
C	1.328202000	-2.162886000	-0.965546000	C	1.128085000	3.444048000	0.379601000
C	1.777937000	-4.483521000	-1.294002000	C	1.159881000	5.317436000	1.820035000
C	0.486828000	-4.763069000	-0.872745000	H	0.934790000	5.485508000	2.867495000
C	-0.342538000	-3.708801000	-0.520437000	H	2.199949000	5.550639000	1.603876000
C	-1.147619000	-0.490361000	2.481515000	H	0.502712000	5.904259000	1.182479000
C	-3.508904000	-1.250721000	2.915835000	C	2.128513000	-0.274555000	0.516476000
C	-4.688807000	-1.803197000	2.444034000	C	5.691783000	-1.329507000	0.167883000
C	-4.809820000	-2.093142000	1.090087000	C	2.208671000	-3.161562000	-1.344124000
C	-3.750629000	-1.808345000	0.250290000	C	-2.476624000	-1.002819000	2.021766000
H	-3.917756000	0.868405000	-0.746649000	H	5.660208000	-2.376495000	0.460865000
H	-4.599381000	2.984833000	-1.855370000	H	6.229734000	-1.204693000	-0.765485000
H	-2.817999000	4.504284000	-2.735677000	H	6.140914000	-0.731835000	0.957719000
H	-0.428907000	3.854563000	-2.438798000	O	0.920432000	3.904049000	1.602135000
H	1.176906000	2.069839000	-1.822317000	O	1.483658000	4.102261000	-0.564001000
H	1.336523000	0.339480000	-3.376007000	O	4.348854000	-0.852620000	-0.100892000
H	-0.442568000	0.359523000	-3.307219000	O	3.718471000	-1.315509000	2.006958000
H	0.413664000	-1.166689000	-3.147613000				

L³Ni^{IV}=O, S = 2, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-1.073411000	-0.915051000	-0.577723000	H	2.643432000	-0.265031000	-1.543921000
N	-2.002686000	0.937553000	-1.069282000	H	0.064926000	1.744492000	2.347073000
N	0.566385000	0.115818000	-1.454732000	H	-1.274656000	1.695997000	1.216964000
N	0.376675000	-2.459099000	-0.567912000	O	3.030935000	2.208991000	0.820913000
C	-3.312163000	1.144676000	-1.236762000	H	1.532230000	-0.168212000	2.593212000
C	-3.802690000	2.301430000	-1.820727000	H	1.230688000	-1.626205000	1.670813000
N	-0.199408000	-0.111412000	1.370504000	H	3.597477000	-2.542274000	-1.493793000
N	-2.536735000	-1.528827000	0.755955000	H	3.161807000	-4.987586000	-1.333808000
C	-2.901179000	3.259291000	-2.259211000	H	0.882170000	-5.766083000	-0.656505000
C	-1.539593000	3.041873000	-2.083942000	H	-0.871117000	-4.063238000	-0.209002000
C	-1.123318000	1.868692000	-1.475563000	H	-0.518791000	-1.485588000	2.928191000
C	0.330969000	1.566046000	-1.172615000	H	-1.169236000	0.102376000	3.256385000
C	0.575229000	-0.076501000	-2.937531000	H	-3.264131000	-1.043895000	3.987716000
C	1.801758000	-0.519553000	-0.900666000	H	-5.391080000	-2.113521000	3.265353000
C	-0.248853000	1.372798000	1.370250000	H	-5.624582000	-2.830713000	0.873762000
C	0.680456000	1.983292000	0.292502000	H	-3.746917000	-2.397001000	-0.680874000

C	2.101928000	1.490150000	0.571525000	O	-1.804937000	-1.659851000	-1.993091000
C	1.198051000	-0.542426000	1.622669000	C	3.597969000	-0.464204000	0.930479000
C	1.601922000	-2.025680000	-0.912384000	C	0.712111000	3.525045000	0.363258000
C	2.377442000	-4.277649000	-1.109883000	C	0.500276000	5.401101000	1.784756000
C	1.115127000	-4.714401000	-0.738155000	H	0.234427000	5.551101000	2.825479000
C	0.132265000	-3.770433000	-0.484706000	H	1.510119000	5.753925000	1.587839000
C	-1.048158000	-0.647251000	2.472429000	H	-0.206617000	5.902482000	1.127668000
C	-3.407392000	-1.356997000	2.962828000	C	2.170031000	-0.034213000	0.539618000
C	-4.588326000	-1.956171000	2.557867000	C	5.843165000	-0.611246000	0.203529000
C	-4.724741000	-2.352620000	1.232637000	C	2.626068000	-2.912624000	-1.200105000
C	-3.681203000	-2.116413000	0.360514000	C	-2.388658000	-1.166612000	2.036303000
H	-3.979164000	0.366491000	-0.895070000	H	5.948543000	-1.647398000	0.517098000
H	-4.868798000	2.432582000	-1.935767000	H	6.362764000	-0.435143000	-0.732033000
H	-3.248999000	4.165328000	-2.736329000	H	6.209092000	0.054724000	0.981704000
H	-0.810709000	3.768930000	-2.408947000	O	0.433196000	3.967995000	1.578501000
H	0.967762000	2.166203000	-1.823538000	O	0.997555000	4.218253000	-0.579993000
H	1.418226000	0.462788000	-3.373160000	O	4.450897000	-0.318727000	-0.073629000
H	-0.350727000	0.297678000	-3.362699000	O	3.883887000	-0.850763000	2.034328000
H	0.664540000	-1.133596000	-3.169042000				

L³Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 0, Gasphase

Ni	-0.489546000	-0.443079000	0.458203000	H	1.638263000	-2.741151000	-3.463736000
N	-0.978962000	1.560017000	0.759677000	H	0.526843000	-4.964848000	-3.244958000
N	0.381799000	0.369100000	-1.283763000	H	-0.921605000	-5.394489000	-1.249962000
N	-0.000376000	-2.242903000	-0.579537000	H	-1.231506000	-3.570851000	0.408300000
C	-1.945126000	2.051167000	1.542779000	H	2.159970000	-1.211372000	3.137605000
C	-2.301322000	3.390067000	1.517099000	H	1.221326000	0.228786000	3.448283000
N	1.419871000	-0.219158000	1.398102000	H	0.739994000	-2.331057000	4.930588000
N	-0.984147000	-1.348862000	2.225850000	H	-1.423410000	-3.461743000	5.409532000
C	-1.645837000	4.234871000	0.631712000	H	-3.313026000	-3.184697000	3.790104000
C	-0.641911000	3.721996000	-0.182643000	H	-2.917348000	-1.824590000	1.724395000
C	-0.325395000	2.374531000	-0.087291000	O	-2.164180000	-0.723373000	-0.261034000
C	0.818108000	1.736425000	-0.865664000	C	-4.448393000	0.502214000	-0.561918000
C	-0.564869000	0.509737000	-2.423407000	C	-5.359217000	-0.705679000	-0.625621000
C	1.429809000	-0.632830000	-1.665744000	H	-4.625395000	1.100980000	0.337456000
C	1.924422000	1.186057000	1.409930000	C	-6.806462000	-0.254627000	-0.937071000
C	2.124085000	1.745614000	-0.009528000	H	-5.021868000	-1.382212000	-1.416825000
C	3.148267000	0.859167000	-0.720949000	H	-5.340060000	-1.264392000	0.312821000
C	2.690689000	-0.600483000	-0.745877000	C	-6.862269000	0.594349000	-2.205925000
C	2.438436000	-1.063653000	0.706380000	H	-7.438582000	-1.139829000	-1.032396000
C	0.782913000	-2.004867000	-1.643280000	H	-7.194125000	0.319489000	-0.089753000
C	0.996182000	-2.962465000	-2.623508000	C	-5.916873000	1.792522000	-2.124880000
C	0.380922000	-4.202075000	-2.491373000	H	-6.598692000	-0.022108000	-3.071737000
C	-0.425006000	-4.444155000	-1.387524000	H	-7.884255000	0.941659000	-2.374180000
C	-0.597075000	-3.432384000	-0.456059000	C	-4.466816000	1.344443000	-1.819239000
C	1.268902000	-0.664773000	2.822266000	H	-5.922005000	2.357913000	-3.059144000
C	0.028372000	-1.472136000	3.095574000	H	-6.254270000	2.476727000	-1.340084000
C	-0.095188000	-2.236769000	4.249050000	H	-4.096632000	0.757360000	-2.665509000
C	-1.303812000	-2.864436000	4.515155000	H	-3.824261000	2.222921000	-1.719717000
C	-2.354548000	-2.715618000	3.617168000	H	-3.330263000	0.072063000	-0.398106000
C	-2.152380000	-1.958206000	2.477108000	C	2.693219000	3.183173000	0.017738000
H	-2.441637000	1.348504000	2.198350000	C	3.813004000	-1.423603000	-1.420265000
H	-3.082279000	3.753619000	2.170360000	C	4.277609000	4.602139000	1.055417000
H	-1.910710000	5.282520000	0.572526000	H	4.943189000	4.517793000	1.907560000
H	-0.098582000	4.354333000	-0.870021000	H	4.837181000	4.738186000	0.133142000
H	1.031646000	2.343502000	-1.746890000	H	3.571550000	5.418399000	1.188707000
H	-0.034665000	0.893874000	-3.298807000	C	5.940299000	-2.406554000	-1.093378000
H	-1.363433000	1.194173000	-2.155611000	H	6.413233000	-1.758781000	-1.827554000
H	-1.011461000	-0.451639000	-2.654576000	H	6.589764000	-2.569522000	-0.240177000
H	1.789123000	-0.423119000	-2.674655000	H	5.655528000	-3.349106000	-1.554958000
H	2.878368000	1.218788000	1.940968000	O	3.811943000	-1.687043000	-2.591868000
H	1.221673000	1.802530000	1.964019000	O	4.760636000	-1.744714000	-0.552806000
O	4.158945000	1.261330000	-1.219577000	O	2.389166000	4.020180000	-0.788656000
H	3.380921000	-1.001435000	1.254360000	O	3.562777000	3.333927000	1.003946000
H	2.110772000	-2.099663000	0.730833000				

L³Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 1, Gasphase

Ni	0.441975000	-0.486323000	0.481236000	H	-0.080921000	-1.046279000	5.415112000
N	-0.136359000	-2.341146000	-0.346718000	H	2.283650000	-1.630440000	5.915567000
C	0.443655000	-3.527193000	-0.142117000	H	3.902901000	-1.841321000	4.016507000
C	0.172377000	-4.622655000	-0.947087000	H	3.072321000	-1.405727000	1.691993000
C	-0.711625000	-4.467276000	-2.005805000	C	-2.649653000	3.147383000	0.205545000
C	-1.305567000	-3.228042000	-2.222056000	C	-4.008383000	-1.466744000	-1.086067000
C	-0.994137000	-2.181658000	-1.367477000	C	-6.131036000	-2.385966000	-0.584976000
C	-1.611581000	-0.796676000	-1.484707000	H	-6.725520000	-2.500207000	0.314847000
N	-0.524648000	0.204915000	-1.244135000	H	-6.635588000	-1.752112000	-1.310098000
C	0.352686000	0.238978000	-2.446747000	H	-5.900321000	-3.351799000	-1.028231000
C	-0.920615000	1.610087000	-0.910264000	C	-2.126665000	1.699460000	0.074202000
C	-2.499959000	-1.053289000	0.934875000	C	-3.364084000	5.064171000	-0.982229000
C	-2.824381000	-0.650956000	-0.515717000	N	1.146635000	-1.024581000	2.294872000
C	-3.241681000	0.823079000	-0.503124000	N	0.982732000	1.575876000	0.576431000
C	-1.818361000	1.190419000	1.498654000	N	-1.387519000	-0.237862000	1.513263000
C	0.285918000	2.306848000	-0.307779000	C	0.617743000	3.623443000	-0.587338000
C	1.691508000	4.200992000	0.081613000	C	0.263212000	-0.931245000	3.298886000
C	2.400220000	3.443043000	1.003169000	H	-2.824983000	5.749743000	-0.332393000
C	2.020034000	2.126366000	1.213530000	H	-3.327150000	5.388869000	-2.016516000
C	-1.174572000	-0.680118000	2.935478000	H	-4.392305000	4.962302000	-0.643658000
C	0.646498000	-1.135336000	4.618834000	O	-4.901505000	-1.736777000	-0.148635000
C	1.965493000	-1.463957000	4.894738000	O	-4.086612000	-1.768561000	-2.246241000
C	2.868605000	-1.578863000	3.843685000	O	-2.721355000	3.756887000	-0.969194000
C	2.424156000	-1.344754000	2.555216000	O	-2.969619000	3.613781000	1.264593000
H	1.144014000	-3.590289000	0.679446000	C	4.216154000	0.350701000	-1.191579000
H	0.655715000	-5.569387000	-0.750370000	C	5.361584000	0.063605000	-0.235327000
H	-0.933669000	-5.297715000	-2.663164000	C	4.398049000	-0.302943000	-2.550249000
H	-2.004447000	-3.074068000	-3.031867000	H	4.045800000	1.429057000	-1.290094000
H	-2.011233000	-0.668198000	-2.491767000	C	6.705494000	0.490070000	-0.867097000
H	-0.222092000	0.587755000	-3.308684000	H	5.399664000	-1.009538000	-0.020160000
H	0.749854000	-0.750980000	-2.642579000	H	5.219909000	0.581999000	0.717166000
H	1.189879000	0.906248000	-2.271451000	C	5.743751000	0.121823000	-3.176144000
H	-1.221255000	2.125183000	-1.823734000	H	4.386479000	-1.391375000	-2.436137000
H	-3.393375000	-0.913474000	1.546924000	H	3.578230000	-0.041690000	-3.223632000
H	-2.226539000	-2.103130000	0.986789000	C	6.910603000	-0.165963000	-2.232006000
O	-4.301258000	1.227802000	-0.882433000	H	7.518809000	0.231610000	-0.185584000
H	-2.724235000	1.298737000	2.099264000	H	6.721218000	1.579323000	-0.976223000
H	-1.052543000	1.800297000	1.967578000	H	5.876340000	-0.399682000	-4.126400000
H	0.045515000	4.184697000	-1.312713000	H	5.712609000	1.191569000	-3.407311000
H	1.971446000	5.226826000	-0.119089000	H	7.843932000	0.187855000	-2.675901000
H	3.239725000	3.855644000	1.544994000	H	7.019471000	-1.248266000	-2.104486000
H	2.557774000	1.491957000	1.904832000	O	1.989872000	-0.880180000	-0.328460000
H	-1.615850000	0.051040000	3.614940000	H	3.232671000	-0.063136000	-0.735679000
H	-1.725914000	-1.609869000	3.089107000				

L³Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 2, Gasphase

Ni	-0.561837000	-0.526554000	0.463649000	H	1.698035000	-2.462025000	-3.624463000
N	-1.030771000	1.471621000	0.926372000	H	0.724430000	-4.757334000	-3.542948000
N	0.311322000	0.438395000	-1.221651000	H	-0.679792000	-5.398831000	-1.572358000
N	0.045979000	-2.239438000	-0.713418000	H	-1.093473000	-3.701796000	0.192249000
C	-1.980361000	1.896817000	1.767534000	H	2.378126000	-1.194672000	3.079642000
C	-2.370383000	3.224590000	1.833337000	H	1.274023000	0.109144000	3.442959000
N	1.513572000	-0.226769000	1.387916000	H	1.238514000	-2.650511000	4.709475000
N	-0.793392000	-1.602447000	2.254035000	H	-0.756449000	-4.036220000	5.244456000
C	-1.766606000	4.135504000	0.977218000	H	-2.801093000	-3.799346000	3.813726000
C	-0.778993000	3.695554000	0.102993000	H	-2.723375000	-2.238870000	1.885043000
C	-0.422727000	2.353660000	0.111552000	O	-2.270885000	-0.979895000	-0.111658000
C	0.711063000	1.800802000	-0.742476000	C	-4.558525000	0.513766000	-0.606054000
C	-0.673327000	0.612999000	-2.325824000	C	-5.583285000	-0.591826000	-0.451941000
C	1.389933000	-0.488448000	-1.702516000	H	-4.642467000	1.253485000	0.197184000
C	1.954931000	1.191267000	1.449491000	C	-7.001716000	-0.030774000	-0.733649000
C	2.057105000	1.826989000	0.052296000	H	-5.374092000	-1.396590000	-1.162456000
C	3.083527000	1.020740000	-0.743767000	H	-5.553447000	-1.023061000	0.551034000
C	2.684792000	-0.454205000	-0.826917000	C	-7.064993000	0.642253000	-2.102161000
C	2.513916000	-1.001435000	0.608747000	H	-7.718946000	-0.851240000	-0.663983000
C	0.811176000	-1.890120000	-1.760661000	H	-7.265105000	0.688349000	0.047827000
C	1.073567000	-2.772273000	-2.799598000	C	-6.007217000	1.732997000	-2.244332000
C	0.536608000	-4.053152000	-2.743019000	H	-6.930769000	-0.107092000	-2.888897000
C	-0.244181000	-4.412733000	-1.653278000	H	-8.058267000	1.074027000	-2.253162000
C	-0.473414000	-3.471264000	-0.662987000	C	-4.585767000	1.175584000	-1.969743000

C	1.428720000	-0.743937000	2.778055000	H	-6.021893000	2.168378000	-3.245807000
C	0.294505000	-1.703048000	3.031451000	H	-6.214107000	2.545760000	-1.541554000
C	0.341509000	-2.581614000	4.108161000	H	-4.338782000	0.446461000	-2.747289000
C	-0.772414000	-3.351099000	4.407005000	H	-3.860826000	1.990678000	-2.035011000
C	-1.906967000	-3.225398000	3.614261000	H	-3.515344000	0.030117000	-0.441261000
C	-1.873181000	-2.350926000	2.544006000	C	2.565561000	3.285743000	0.115008000
H	-2.436723000	1.146517000	2.400136000	C	3.812665000	-1.183902000	-1.592505000
H	-3.135196000	3.529750000	2.533881000	C	4.129245000	4.734921000	1.139394000
H	-2.057790000	5.177766000	0.987645000	H	4.831978000	4.651062000	1.961239000
H	-0.276553000	4.380717000	-0.564410000	H	4.644618000	4.928347000	0.201652000
H	0.862010000	2.459551000	-1.599391000	H	3.394826000	5.514054000	1.329816000
H	-0.197594000	1.089961000	-3.186941000	C	5.989815000	-2.090105000	-1.412939000
H	-1.497254000	1.234051000	-1.986580000	H	6.402794000	-1.376318000	-2.121689000
H	-1.069093000	-0.353126000	-2.626391000	H	6.681288000	-2.276424000	-0.598359000
H	1.703572000	-0.193200000	-2.705684000	H	5.727956000	-3.013980000	-1.923379000
H	2.931238000	1.255064000	1.937729000	O	3.779381000	-1.369995000	-2.779112000
H	1.249971000	1.748321000	2.061811000	O	4.806690000	-1.519796000	-0.784878000
O	4.059737000	1.487527000	-1.255693000	O	2.193127000	4.139719000	-0.644668000
H	3.484840000	-0.952535000	1.108652000	O	3.468927000	3.439213000	1.069529000
H	2.211390000	-2.046181000	0.585897000				

L³Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 0, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.481351000	-0.449963000	0.409741000	H	1.826013000	-2.810533000	-3.365317000
N	-1.019739000	1.564229000	0.636613000	H	0.820987000	-5.074320000	-3.069231000
N	0.420609000	0.319735000	-1.321446000	H	-0.640607000	-5.491478000	-1.081886000
N	0.116371000	-2.279038000	-0.531072000	H	-1.069989000	-3.619674000	0.492673000
C	-1.996328000	2.069384000	1.394058000	H	2.027221000	-1.102587000	3.183494000
C	-2.375901000	3.399792000	1.306128000	H	1.105041000	0.359609000	3.437683000
N	1.350243000	-0.146083000	1.399415000	H	0.492885000	-2.047602000	5.018232000
N	-1.054823000	-1.284365000	2.147522000	H	-1.685907000	-3.178393000	5.427737000
C	-1.731847000	4.216436000	0.388738000	H	-3.459332000	-3.052573000	3.662651000
C	-0.710476000	3.688791000	-0.393166000	H	-2.939579000	-1.831547000	1.544829000
C	-0.370999000	2.355080000	-0.233620000	O	-2.073797000	-0.838461000	-0.397853000
C	0.807287000	1.712755000	-0.949432000	C	-4.327047000	0.357311000	-0.571077000
C	-0.492678000	0.389252000	-2.496216000	C	-5.230743000	-0.855900000	-0.644396000
C	1.509631000	-0.656849000	-1.636379000	H	-4.483385000	0.933887000	0.344180000
C	1.821930000	1.270258000	1.390458000	C	-6.681039000	-0.419691000	-0.939685000
C	2.075854000	1.787211000	-0.039908000	H	-4.890170000	-1.519291000	-1.445950000
C	3.160423000	0.905896000	-0.655003000	H	-5.195723000	-1.425729000	0.286229000
C	2.732340000	-0.560089000	-0.668217000	C	-6.758172000	0.448615000	-2.196482000
C	2.425570000	-0.982489000	0.788599000	H	-7.309491000	-1.307522000	-1.045291000
C	0.912270000	-2.048526000	-1.584457000	H	-7.067586000	0.142212000	-0.083032000
C	1.187762000	-3.030323000	-2.522181000	C	-5.821366000	1.654850000	-2.104974000
C	0.626865000	-4.290373000	-2.349873000	H	-6.487969000	-0.154242000	-3.070559000
C	-0.186993000	-4.525628000	-1.251523000	H	-7.786057000	0.785949000	-2.354574000
C	-0.427515000	-3.486210000	-0.365843000	C	-4.369058000	1.219548000	-1.814364000
C	1.154428000	-0.549099000	2.837002000	H	-5.844323000	2.232797000	-3.032244000
C	-0.101269000	-1.330459000	3.087996000	H	-6.162119000	2.322315000	-1.306659000
C	-0.296950000	-2.014631000	4.280758000	H	-3.995309000	0.649315000	-2.670803000
C	-1.512176000	-2.641896000	4.504759000	H	-3.733123000	2.100102000	-1.704695000
C	-2.498859000	-2.576628000	3.528150000	H	-3.182250000	-0.081577000	-0.436594000
C	-2.229992000	-1.895982000	2.355968000	C	2.601068000	3.238018000	-0.041661000
H	-2.479307000	1.390853000	2.083097000	C	3.894230000	-1.378829000	-1.269112000
H	-3.167485000	3.774783000	1.938549000	C	3.845079000	4.840351000	1.172586000
H	-2.017113000	5.254003000	0.280459000	H	4.316903000	4.868743000	2.148728000
H	-0.180158000	4.299433000	-1.108859000	H	4.581083000	4.967980000	0.382068000
H	1.038600000	2.281248000	-1.849815000	H	3.072875000	5.602139000	1.092952000
H	0.061713000	0.751389000	-3.364482000	C	5.871803000	-2.576693000	-0.777488000
H	-1.313453000	1.064169000	-2.280331000	H	6.494266000	-1.936529000	-1.398502000
H	-0.904254000	-0.592753000	-2.700776000	H	6.393505000	-2.861112000	0.129840000
H	1.893756000	-0.464967000	-2.638109000	H	5.561217000	-3.455524000	-1.338005000
H	2.746251000	1.331806000	1.965878000	O	4.042633000	-1.532818000	-2.454249000
H	1.085774000	1.889991000	1.890468000	O	4.705424000	-1.841382000	-0.330569000
O	4.213698000	1.311842000	-1.064794000	O	2.459122000	3.987069000	-0.973994000
H	3.332154000	-0.866068000	1.383050000	O	3.247528000	3.523235000	1.077589000
H	2.133995000	-2.026498000	0.833035000				

L³Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 1, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.492972000	-0.361633000	0.483660000	H	-1.196880000	-3.492701000	0.941155000
N	-0.971072000	1.680853000	0.388499000	H	1.791878000	-0.689619000	3.489914000
N	0.542001000	0.131496000	-1.263046000	H	0.917804000	0.824659000	3.475835000
N	0.098434000	-2.330780000	-0.165860000	H	0.086995000	-1.296148000	5.331978000
C	-1.991963000	2.303520000	0.981336000	H	-2.160799000	-2.286572000	5.729432000
C	-2.334939000	3.608776000	0.664377000	H	-3.796931000	-2.363449000	3.833547000
N	1.272690000	0.030761000	1.549270000	H	-3.075301000	-1.482892000	1.607439000
N	-1.214081000	-0.922320000	2.268524000	C	3.946395000	-1.666793000	-0.625098000
C	-1.605265000	4.270313000	-0.312089000	C	2.744422000	3.139604000	-0.258796000
C	-0.540798000	3.618930000	-0.925553000	C	3.961245000	4.866862000	0.801621000
C	-0.243836000	2.322032000	-0.540171000	H	4.367436000	5.022899000	1.795054000
C	0.958550000	1.553539000	-1.067484000	H	4.752857000	4.855894000	0.055956000
C	-0.295948000	0.061226000	-2.493573000	H	3.227047000	5.631503000	0.558344000
C	1.616834000	-0.905250000	-1.372970000	C	2.772061000	-0.710170000	-0.337396000
C	1.796601000	1.418472000	1.377093000	C	5.328133000	-2.584357000	-2.309958000
C	2.165467000	1.719656000	-0.089836000	C	1.287122000	-3.371130000	-1.948562000
C	3.259959000	0.728665000	-0.486664000	C	-0.333067000	-0.857965000	3.276581000
C	2.348063000	-0.914594000	1.135817000	H	5.167466000	-3.609749000	-1.984574000
C	0.973109000	-2.263313000	-1.178764000	H	5.365698000	-2.523391000	-3.392134000
C	0.681060000	-4.585255000	-1.645600000	H	6.239516000	-2.188919000	-1.867374000
C	-0.215547000	-4.649748000	-0.589559000	O	3.319391000	3.568190000	0.853286000
C	-0.490093000	-3.492501000	0.123620000	O	2.697295000	3.746654000	-1.298111000
C	0.967598000	-0.160904000	3.011782000	O	4.199186000	-1.762273000	-1.921761000
C	-0.643960000	-1.350689000	4.537155000	O	4.560897000	-2.225396000	0.247095000
C	-1.898181000	-1.898816000	4.754457000	C	-4.080923000	0.419809000	-1.257449000
C	-2.808890000	-1.945704000	3.705822000	C	-4.425634000	-0.475354000	-2.431708000
C	-2.427975000	-1.455142000	2.471360000	C	-5.181853000	0.494002000	-0.217022000
H	-2.541189000	1.739809000	1.722437000	H	-3.759641000	1.413676000	-1.584185000
H	-3.164344000	4.083416000	1.168379000	C	-5.744957000	-0.018244000	-3.085425000
H	-1.858621000	5.282404000	-0.596927000	H	-4.541498000	-1.506248000	-2.081874000
H	0.053063000	4.107309000	-1.684158000	H	-3.620929000	-0.473473000	-3.169303000
H	1.271753000	1.976365000	-2.022047000	C	-6.499365000	0.954691000	-0.875025000
H	0.321303000	0.288656000	-3.365032000	H	-5.336365000	-0.494896000	0.226604000
H	-1.103414000	0.781663000	-2.423168000	H	-4.913128000	1.174355000	0.593251000
H	-0.727159000	-0.928503000	-2.588666000	C	-6.876142000	0.061928000	-2.058237000
H	2.063878000	-0.848758000	-2.364992000	H	-6.005917000	-0.706516000	-3.893286000
H	2.682609000	1.534190000	2.002367000	H	-5.596963000	0.965559000	-3.543280000
H	1.051853000	2.122314000	1.732213000	H	-7.294635000	0.956488000	-0.125308000
O	4.363369000	1.044946000	-0.838574000	H	-6.386194000	1.988155000	-1.218947000
H	3.222137000	-0.752622000	1.768810000	H	-7.786626000	0.437236000	-2.533200000
H	2.014567000	-1.933543000	1.299684000	H	-7.105388000	-0.945341000	-1.693048000
H	1.984038000	-3.284200000	-2.769571000	O	-2.015233000	-0.837598000	-0.355638000
H	0.903763000	-5.465251000	-2.233543000	H	-3.101767000	-0.036881000	-0.754148000
H	-0.707483000	-5.573951000	-0.322657000				

L³Ni^{IV}=O Übergangszustand der CH-Abstraktion, S = 2, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-0.583146000	-0.498825000	0.359653000	H	1.974010000	-2.600066000	-3.458627000
N	-1.083910000	1.511610000	0.692065000	H	1.065591000	-4.915474000	-3.292620000
N	0.407956000	0.390930000	-1.306101000	H	-0.434732000	-5.483500000	-1.370823000
N	0.152538000	-2.262575000	-0.663070000	H	-0.999225000	-3.702272000	0.260818000
C	-2.069817000	1.973077000	1.467068000	H	2.151458000	-1.039728000	3.191930000
C	-2.456916000	3.303665000	1.454723000	H	1.034364000	0.283240000	3.426271000
N	1.414159000	-0.139070000	1.406216000	H	0.883799000	-2.400531000	4.806932000
N	-0.951692000	-1.472370000	2.161226000	H	-1.153545000	-3.756944000	5.254526000
C	-1.808243000	4.175163000	0.592946000	H	-3.083715000	-3.584618000	3.662781000
C	-0.776767000	3.697342000	-0.206992000	H	-2.855101000	-2.117529000	1.681617000
C	-0.428085000	2.358269000	-0.121642000	O	-2.210600000	-1.009714000	-0.425538000
C	0.761040000	1.775523000	-0.871291000	C	-4.479728000	0.303533000	-0.528917000
C	-0.498744000	0.497111000	-2.485574000	C	-5.437207000	-0.865645000	-0.593209000
C	1.523183000	-0.540565000	-1.661828000	H	-4.572656000	0.869233000	0.401464000
C	1.837527000	1.282724000	1.440678000	C	-6.873337000	-0.342091000	-0.828205000
C	2.043925000	1.854920000	0.022384000	H	-5.161839000	-1.525624000	-1.420981000
C	3.143947000	1.023354000	-0.630332000	H	-5.401019000	-1.454206000	0.325047000
C	2.753198000	-0.450831000	-0.698220000	C	-6.942627000	0.550232000	-2.066868000
C	2.479261000	-0.934234000	0.748162000	H	-7.547730000	-1.196181000	-0.925416000
C	0.972941000	-1.953542000	-1.678691000	H	-7.197955000	0.222235000	0.051537000
C	1.319684000	-2.883044000	-2.647544000	C	-5.943647000	1.705049000	-1.985111000
C	0.813327000	-4.173252000	-2.547445000	H	-6.733338000	-0.049088000	-2.959360000
C	-0.021113000	-4.492006000	-1.486252000	H	-7.955625000	0.944902000	-2.183936000
C	-0.336283000	-3.501950000	-0.568990000	C	-4.502888000	1.188874000	-1.753785000

C	1.229461000	-0.596348000	2.810384000	H	-5.960393000	2.300948000	-2.900715000
C	0.073297000	-1.534918000	3.021662000	H	-6.220441000	2.373115000	-1.163726000
C	0.033580000	-2.359754000	4.140158000	H	-4.188317000	0.619143000	-2.633170000
C	-1.103493000	-3.111013000	4.388350000	H	-3.820458000	2.033320000	-1.643016000
C	-2.174641000	-3.021691000	3.507798000	H	-3.371940000	-0.183919000	-0.441735000
C	-2.055655000	-2.200082000	2.403566000	C	2.530738000	3.318682000	0.050815000
H	-2.556802000	1.253027000	2.110315000	C	3.930300000	-1.207177000	-1.348367000
H	-3.256334000	3.637404000	2.100312000	C	3.728219000	4.934548000	1.292467000
H	-2.097393000	5.216086000	0.541756000	H	4.195632000	4.962142000	2.270856000
H	-0.244369000	4.351771000	-0.881290000	H	4.463872000	5.092965000	0.507059000
H	0.967483000	2.389000000	-1.748927000	H	2.937433000	5.677869000	1.220132000
H	0.037124000	0.928610000	-3.333872000	C	5.936379000	-2.388033000	-0.941794000
H	-1.343862000	1.131931000	-2.238273000	H	6.544093000	-1.693616000	-1.517698000
H	-0.867825000	-0.488011000	-2.755339000	H	6.466793000	-2.723548000	-0.057139000
H	1.899717000	-0.292228000	-2.654932000	H	5.644245000	-3.232532000	-1.561899000
H	2.770752000	1.372834000	2.000923000	O	4.080983000	-1.285442000	-2.541272000
H	1.086023000	1.861864000	1.968803000	O	4.756528000	-1.710805000	-0.443720000
O	4.190882000	1.468707000	-1.017990000	O	2.372811000	4.082479000	-0.867805000
H	3.404092000	-0.843873000	1.321492000	O	3.166059000	3.604339000	1.177110000
H	2.194667000	-1.982589000	0.749390000				

L³Ni^{III}-OH, S = 0.5, Gasphase

Ni	-1.109289000	-0.702053000	-0.408805000	H	1.257353000	0.414290000	-3.392589000
N	-1.916005000	1.234828000	-0.927602000	H	-0.521276000	0.291323000	-3.289050000
N	0.502910000	0.077829000	-1.439900000	H	0.467193000	-1.157869000	-3.167763000
N	0.107996000	-2.467327000	-0.539270000	H	2.538237000	-0.496351000	-1.606395000
C	-3.198085000	1.562339000	-1.104081000	H	0.319146000	1.699102000	2.366163000
C	-3.576944000	2.717713000	-1.770794000	H	-1.057263000	1.862837000	1.280814000
N	-0.222941000	-0.078818000	1.359184000	O	3.273081000	1.856093000	0.728841000
N	-2.624336000	-1.257990000	0.760612000	H	1.512038000	-0.337029000	2.546897000
C	-2.588398000	3.545305000	-2.284552000	H	1.040098000	-1.752380000	1.632800000
C	-1.253031000	3.196889000	-2.111711000	H	3.228418000	-2.880194000	-1.701480000
C	-0.957144000	2.029645000	-1.425150000	H	2.529829000	-5.270056000	-1.570579000
C	0.456184000	1.554495000	-1.150337000	H	0.231741000	-5.811740000	-0.745344000
C	0.418754000	-0.102178000	-2.919634000	H	-1.281862000	-3.936487000	-0.123136000
C	1.694208000	-0.686002000	-0.942213000	H	-0.611472000	-1.359708000	2.998403000
C	-0.075743000	1.410956000	1.390421000	H	-1.179317000	0.275538000	3.235926000
C	0.892527000	1.915829000	0.301096000	H	-3.353248000	-0.933304000	4.017230000
C	2.257586000	1.256946000	0.531029000	H	-5.523132000	-1.845815000	3.211710000
C	2.139472000	-0.268934000	0.490063000	H	-5.779977000	-2.377268000	0.777530000
C	1.131450000	-0.672754000	1.579627000	H	-3.844011000	-1.921622000	-0.751428000
C	1.344488000	-2.165408000	-0.969568000	O	-2.017078000	-1.253110000	-1.898737000
C	2.242306000	-3.150570000	-1.350003000	H	-1.651750000	-2.087023000	-2.220736000
C	1.849093000	-4.483053000	-1.273531000	C	3.504839000	-0.885485000	0.868902000
C	0.573384000	-4.788721000	-0.819404000	C	1.101311000	3.446570000	0.380823000
C	-0.272868000	-3.748065000	-0.467435000	C	1.377711000	5.278037000	1.854639000
C	-1.104828000	-0.524552000	2.497993000	H	1.298917000	5.419555000	2.926934000
C	-2.467108000	-0.977708000	2.063840000	H	2.388719000	5.474456000	1.506307000
C	-3.498618000	-1.172426000	2.971969000	H	0.668433000	5.906811000	1.321864000
C	-4.707163000	-1.683283000	2.519712000	C	5.744818000	-1.203975000	0.174155000
C	-4.854708000	-1.978639000	1.169410000	H	6.137715000	-0.561901000	0.958620000
C	-3.793156000	-1.744042000	0.313938000	H	5.769344000	-2.242605000	0.495763000
H	-3.936329000	0.878138000	-0.709212000	H	6.291026000	-1.064039000	-0.752349000
H	-4.625482000	2.952085000	-1.890448000	O	1.313312000	4.118455000	-0.591556000
H	-2.849884000	4.447917000	-2.821079000	O	1.055578000	3.873297000	1.631683000
H	-0.456340000	3.819430000	-2.492880000	O	3.712462000	-1.341856000	-1.959507000
H	1.149245000	2.071255000	-1.815751000	O	4.373718000	-0.809516000	-0.128064000

L³Ni^{III}-OH, S = 1.5, Gasphase

Ni	-1.092502000	-0.919297000	-0.548438000	H	1.350266000	0.442229000	-3.389679000
N	-2.007021000	0.939968000	-1.081407000	H	-0.414249000	0.230172000	-3.341486000
N	0.547819000	0.087425000	-1.449365000	H	0.646219000	-1.169184000	-3.158986000
N	0.354401000	-2.482735000	-0.551473000	H	2.624909000	-0.306376000	-1.567990000
C	-3.310145000	1.144536000	-1.301317000	H	0.115573000	1.747414000	2.344413000
C	-3.784056000	2.286725000	-1.926479000	H	-1.244541000	1.687676000	1.233747000
N	-0.168902000	-0.121229000	1.390342000	O	3.066585000	2.180091000	0.745225000
N	-2.575165000	-1.427093000	0.839513000	H	1.592503000	-0.170529000	2.577566000
C	-2.869858000	3.239873000	-2.352667000	H	1.266356000	-1.637156000	1.683336000
C	-1.514039000	3.025650000	-2.131640000	H	3.575127000	-2.588977000	-1.487757000
C	-1.117675000	1.863349000	-1.486691000	H	3.137759000	-5.034054000	-1.295480000
C	0.331724000	1.546979000	-1.171385000	H	0.861537000	-5.799723000	-0.591138000

C	0.529440000	-0.113559000	-2.929642000	H	-0.886134000	-4.085550000	-0.155668000
C	1.789807000	-0.553209000	-0.910436000	H	-0.494704000	-1.534985000	2.906030000
C	-0.214858000	1.365937000	1.375152000	H	-1.028105000	0.073494000	3.331456000
C	0.700677000	1.965254000	0.285069000	H	-3.214896000	-0.854710000	4.080982000
C	2.130273000	1.466153000	0.535778000	H	-5.423222000	-1.784279000	3.408284000
C	2.187878000	-0.062206000	0.514913000	H	-5.746492000	-2.510648000	1.030813000
C	1.234523000	-0.553502000	1.617592000	H	-3.866303000	-2.211221000	-0.567746000
C	1.581608000	-2.059210000	-0.906952000	O	-2.004755000	-1.714720000	-1.936583000
C	2.602807000	-2.954677000	-1.188144000	H	-1.610337000	-2.492077000	-2.361533000
C	2.355328000	-4.318659000	-1.078639000	C	3.617874000	-0.510807000	0.890189000
C	1.092948000	-4.748589000	-0.692478000	C	0.745137000	3.510334000	0.347863000
C	0.116206000	-3.796898000	-0.446083000	C	0.788258000	5.384024000	1.791790000
C	-0.993707000	-0.647259000	2.510610000	H	0.665312000	5.534549000	2.858728000
C	-2.383131000	-1.061828000	2.114829000	H	1.781760000	5.682014000	1.465755000
C	-3.395467000	-1.167823000	3.061108000	H	0.031115000	5.924849000	1.229035000
C	-4.624024000	-1.689366000	2.684885000	C	5.879289000	-0.549534000	0.192828000
C	-4.809047000	-2.089754000	1.366753000	H	6.194049000	0.148699000	0.964596000
C	-3.766803000	-1.934672000	0.472145000	H	6.030747000	-1.571569000	0.532495000
H	-3.986872000	0.366974000	-0.976961000	H	6.402947000	-0.360618000	-0.738059000
H	-4.845959000	2.413177000	-2.084602000	O	0.910589000	4.189634000	-0.629700000
H	-3.203631000	4.136628000	-2.858074000	O	0.623351000	3.950332000	1.588550000
H	-0.774171000	3.748402000	-2.443424000	O	3.885208000	-0.941687000	1.977703000
H	0.975541000	2.137903000	-1.825663000	O	4.470801000	-0.328666000	-0.109409000

L³Ni^{III}-OH, S = 0.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-1.032639000	-0.797706000	-0.417503000	H	1.270347000	0.478118000	-3.377135000
N	-1.990819000	1.074580000	-0.938132000	H	-0.498981000	0.262648000	-3.290365000
N	0.514667000	0.118186000	-1.432215000	H	0.559926000	-1.133464000	-3.145429000
N	0.329960000	-2.442209000	-0.518618000	H	2.587965000	-0.281327000	-1.588305000
C	-3.294222000	1.306329000	-1.096711000	H	0.149084000	1.712195000	2.362780000
C	-3.762779000	2.434005000	-1.754125000	H	-1.217197000	1.761280000	1.261675000
N	-0.219739000	-0.099998000	1.349668000	O	3.097798000	2.131062000	0.788878000
N	-2.503047000	-1.474345000	0.722554000	H	1.505391000	-0.211802000	2.564878000
C	-2.843552000	3.332595000	-2.275646000	H	1.175592000	-1.659380000	1.637505000
C	-1.485070000	3.083984000	-2.116855000	H	3.471381000	-2.597318000	-1.684938000
C	-1.098866000	1.941104000	-1.435891000	H	2.981433000	-5.033879000	-1.519235000
C	0.346452000	1.583680000	-1.156170000	H	0.742384000	-5.760324000	-0.672381000
C	0.456354000	-0.079687000	-2.911353000	H	-0.924881000	-4.017596000	-0.069467000
C	1.761546000	-0.538841000	-0.927580000	H	-0.521433000	-1.410712000	2.984216000
C	-0.203965000	1.393909000	1.382111000	H	-1.226397000	0.172782000	3.213684000
C	0.731681000	1.983036000	0.301927000	H	-3.287991000	-1.215277000	3.967114000
C	2.140815000	1.444750000	0.558030000	H	-5.364552000	-2.309626000	3.137894000
C	2.157601000	-0.082241000	0.512386000	H	-5.546540000	-2.859729000	0.700530000
C	1.175088000	-0.576494000	1.591066000	H	-3.643499000	-2.241712000	-0.802103000
C	1.536658000	-2.041021000	-0.950296000	O	-1.865007000	-1.412524000	-1.931956000
C	2.514842000	-2.946798000	-1.323814000	H	-1.501337000	-2.278264000	-2.158652000
C	2.236194000	-4.306102000	-1.228790000	C	3.569936000	-0.569906000	0.891595000
C	0.994976000	-4.713948000	-0.764013000	C	0.803070000	3.522005000	0.386807000
C	0.060555000	-3.747433000	-0.423586000	C	0.672442000	5.381969000	1.839811000
C	-1.075053000	-0.618363000	2.480197000	H	0.436515000	5.522728000	2.888953000
C	-2.383024000	-1.184721000	2.026672000	H	1.685582000	5.712507000	1.622250000
C	-3.404531000	-1.467572000	2.922380000	H	-0.038485000	5.909069000	1.207775000
C	-4.557752000	-2.078442000	2.455782000	C	5.800529000	-0.805222000	0.143057000
C	-4.664610000	-2.384483000	1.104581000	H	6.199492000	-0.172847000	0.932773000
C	-3.618939000	-2.058972000	0.261931000	H	5.863250000	-1.851844000	0.432169000
H	-3.975484000	0.571792000	-0.691140000	H	6.320063000	-0.630230000	-0.792690000
H	-4.826647000	2.591779000	-1.857836000	O	1.081085000	4.217443000	-0.556031000
H	-3.176075000	4.214597000	-2.805923000	O	0.565529000	3.953760000	1.614772000
H	-0.739858000	3.759437000	-2.509933000	O	3.843529000	-0.977988000	1.990795000
H	1.001121000	2.148438000	-1.819938000	O	4.419355000	-0.448314000	-0.116765000

L³Ni^{III}-OH, S = 1.5, Lösungsmittelkorrektur für MeCN

Ni	-1.047504000	-0.950501000	-0.559740000	H	1.370039000	0.495760000	-3.373474000
N	-2.021035000	0.881598000	-1.070600000	H	-0.390003000	0.240639000	-3.339298000
N	0.561449000	0.118012000	-1.443459000	H	0.701712000	-1.133974000	-3.152855000
N	0.441764000	-2.455305000	-0.542642000	H	2.645996000	-0.212683000	-1.555660000
C	-3.331063000	1.048540000	-1.267173000	H	0.036836000	1.748783000	2.348802000
C	-3.846328000	2.182563000	-1.874581000	H	-1.302368000	1.651790000	1.220632000
N	-0.168508000	-0.119025000	1.383020000	O	2.986872000	2.291154000	0.803791000
N	-2.498791000	-1.542009000	0.802696000	H	1.572882000	-0.113651000	2.591098000

C	-2.966667000	3.163498000	-2.307210000	H	1.309876000	-1.586793000	1.681158000
C	-1.602654000	2.986933000	-2.108284000	H	3.662514000	-2.460059000	-1.482118000
C	-1.165354000	1.832969000	-1.477498000	H	3.302878000	-4.914348000	-1.277611000
C	0.295197000	1.565040000	-1.169848000	H	1.053440000	-5.748706000	-0.565797000
C	0.559537000	-0.082086000	-2.925384000	H	-0.747634000	-4.092797000	-0.137474000
C	1.817868000	-0.482575000	-0.900938000	H	-0.447202000	-1.530041000	2.911850000
C	-0.266555000	1.362444000	1.374317000	H	-1.078099000	0.052841000	3.302600000
C	0.640182000	1.996364000	0.291386000	H	-3.195749000	-1.035713000	4.038611000
C	2.077311000	1.545442000	0.560862000	H	-5.339993000	-2.087216000	3.337240000
C	2.189686000	0.023710000	0.531332000	H	-5.597978000	-2.811930000	0.950765000
C	1.242995000	-0.504990000	1.625695000	H	-3.724778000	-2.395820000	-0.622640000
C	1.655326000	-1.994333000	-0.896162000	O	-1.899045000	-1.709619000	-2.008427000
C	2.704446000	-2.854530000	-1.176077000	H	-1.525651000	-2.542033000	-2.340802000
C	2.498536000	-4.224643000	-1.061407000	C	3.632085000	-0.364388000	0.910597000
C	1.252576000	-4.692242000	-0.671851000	C	0.627088000	3.538150000	0.357799000
C	0.243757000	-3.773193000	-0.429550000	C	0.349147000	5.411973000	1.771350000
C	-0.985846000	-0.676929000	2.496148000	H	0.075689000	5.557239000	2.810805000
C	-2.338261000	-1.177047000	2.080600000	H	1.347787000	5.796092000	1.575945000
C	-3.350646000	-1.352008000	3.016455000	H	-0.371351000	5.888773000	1.110692000
C	-4.540897000	-1.941177000	2.623158000	C	5.875137000	-0.443731000	0.166737000
C	-4.690554000	-2.341576000	1.300903000	H	6.226615000	0.230405000	0.944555000
C	-3.651742000	-2.119019000	0.418595000	H	6.013842000	-1.477211000	0.476099000
H	-3.980519000	0.252075000	-0.934022000	H	6.382666000	-0.249307000	-0.771819000
H	-4.913564000	2.280089000	-2.011442000	O	0.898212000	4.236837000	-0.585584000
H	-3.333021000	4.053661000	-2.800241000	O	0.327579000	3.976910000	1.570069000
H	-0.888776000	3.728244000	-2.434666000	O	3.938063000	-0.743569000	2.011753000
H	0.918331000	2.174218000	-1.825626000	O	4.472780000	-0.192482000	-0.099790000

7.4.2. STRUKTURPARAMETER UND ORBITALDARSTELLUNGEN

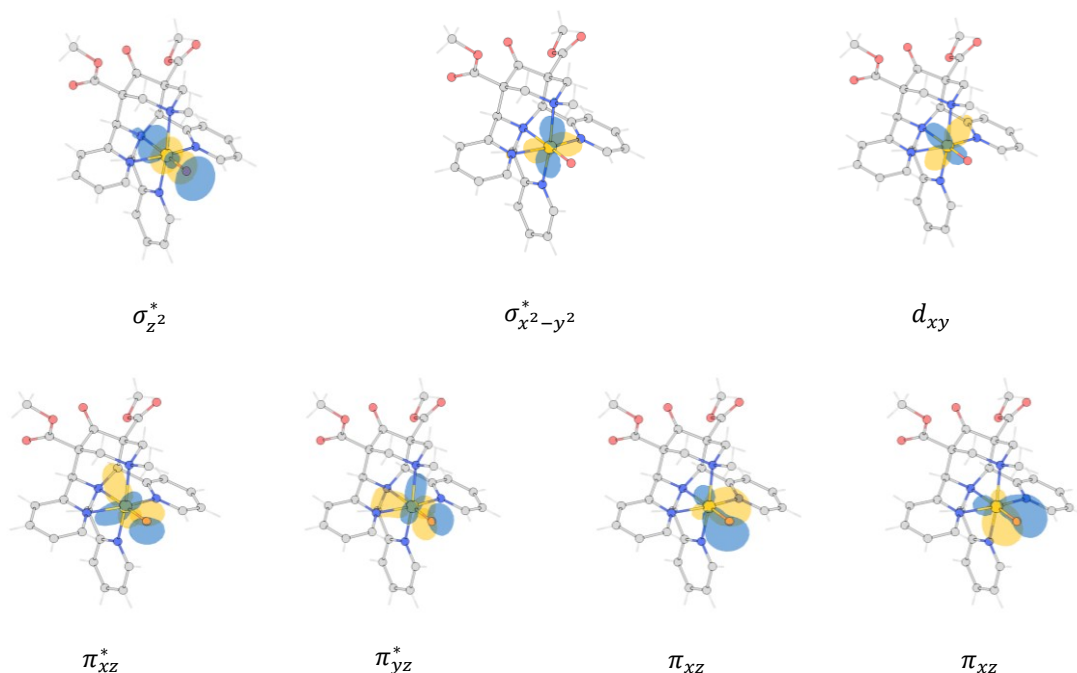
Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen

Tabelle 37: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der Fe^{III}-Hydroxo Komplexe der Liganden L² und L³ für die Spinzustände S = 0.5, 1.5 und 2.5 (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Fe-O	Fe-N ²	Fe-N ³	Fe-N ⁴	Fe-N ⁷	Fe-N ^x	O-H
L ² Fe ^{III} -OH	S = 0.5	1.803	1.998	2.033	2.009	2.176	2.000	0.964
	S = 1.5	1.775	1.996	2.091	2.005	2.462	2.216	0.964
	S = 2.5	1.792	2.157	2.254	2.169	2.329	2.153	0.960
L ³ Fe ^{III} -OH	S = 0.5	1.801	2.026	2.020	2.009	2.176	2.011	0.965
	S = 1.5	1.839	2.001	2.071	1.991	2.526	2.109	0.962
	S = 2.5	1.813	2.180	2.236	2.179	2.410	2.131	0.961

Tabelle 38: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der Fe^{III}-Hydroxo Komplexe der Liganden L² und L³ für die Spinzustände S = 0.5, 1.5 und 2.5 (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Fe-O	Fe-N ²	Fe-N ³	Fe-N ⁴	Fe-N ⁷	Fe-N ^x	O-H
L ² Fe ^{III} -OH	S = 0.5	1.807	2.005	2.030	1.996	2.172	1.993	0.964
	S = 1.5	1.777	2.004	2.090	1.994	2.460	2.213	0.965
	S = 2.5	1.810	2.168	2.270	2.167	2.329	2.154	0.962
L ³ Fe ^{III} -OH	S = 0.5	1.806	2.006	2.019	2.016	2.167	2.001	0.966
	S = 1.5	1.857	1.985	2.064	1.995	2.512	2.096	0.963
	S = 2.5	1.827	2.194	2.253	2.204	2.376	2.136	0.963

Tabelle 39: Valenz-*d*-Orbitale (NBOs^[194,195]) des L²Fe^{IV}=O Systems (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP, NBO 6^[196,197]).

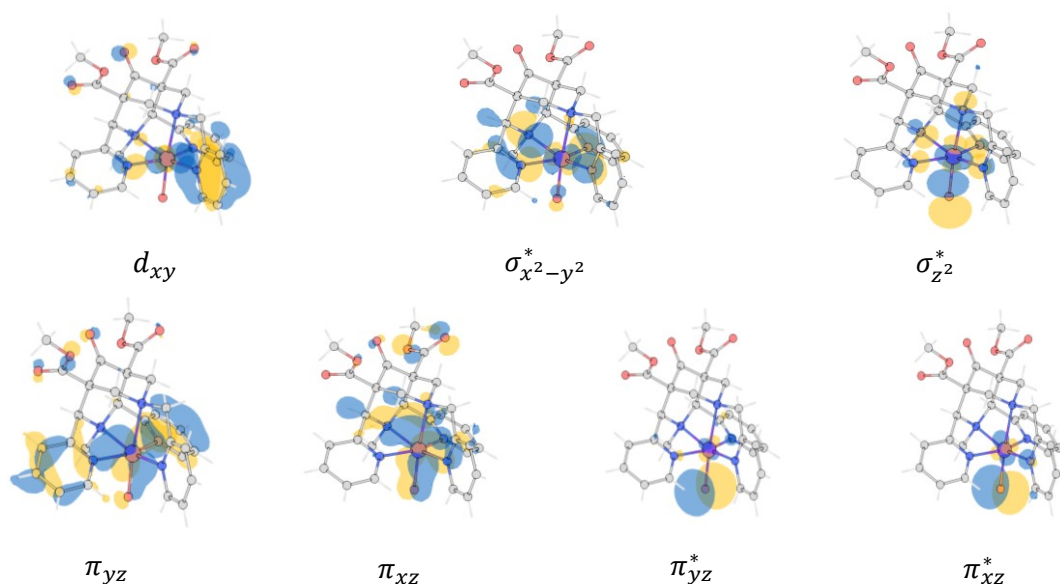
Nickel(III)-Oxo-Verbindungen

Tabelle 40: Bindungslängen [\AA] in der ersten Koordinationssphäre der Ni^{II} -Hydroxo Komplexe der Liganden L^2 und L^3 für die Spinzustände $S = 0$ und $S = 1$ (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

	[\AA]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x	O-H
$\text{L}^2\text{Ni}^{\text{II}}$ -OH	S = 0	1.894	2.040	2.130	2.055	2.542	2.214	0.961
	S = 1	1.929	2.123	2.189	2.137	2.314	2.116	0.959
$\text{L}^3\text{Ni}^{\text{II}}$ -OH	S = 0	1.896	2.385	2.156	2.315	2.179	2.033	0.962
	S = 1	1.944	2.171	2.169	2.147	2.334	2.096	0.961

Tabelle 41: Bindungslängen [\AA] in der ersten Koordinationssphäre der Ni^{II} -Hydroxo Komplexe der Liganden L^2 und L^3 für die Spinzustände $S = 0$ und $S = 1$ (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[\AA]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x	O-H
$\text{L}^2\text{Ni}^{\text{II}}$ -OH	S = 0	1.916	2.048	2.118	2.065	2.536	2.236	0.962
	S = 1	1.956	2.139	2.177	2.147	2.323	2.113	0.961
$\text{L}^3\text{Ni}^{\text{II}}$ -OH	S = 0	1.940	2.288	2.170	2.245	2.220	2.052	0.962
	S = 1	1.978	2.164	2.172	2.143	2.322	2.091	0.962

Abbildung 40: Kanonische MOs der Strukturen im Lösungsmittel MeCN von $\text{L}^3\text{Ni}^{\text{III}}=\text{O}$ im *low spin* Zustand, $S = 1.5$ (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

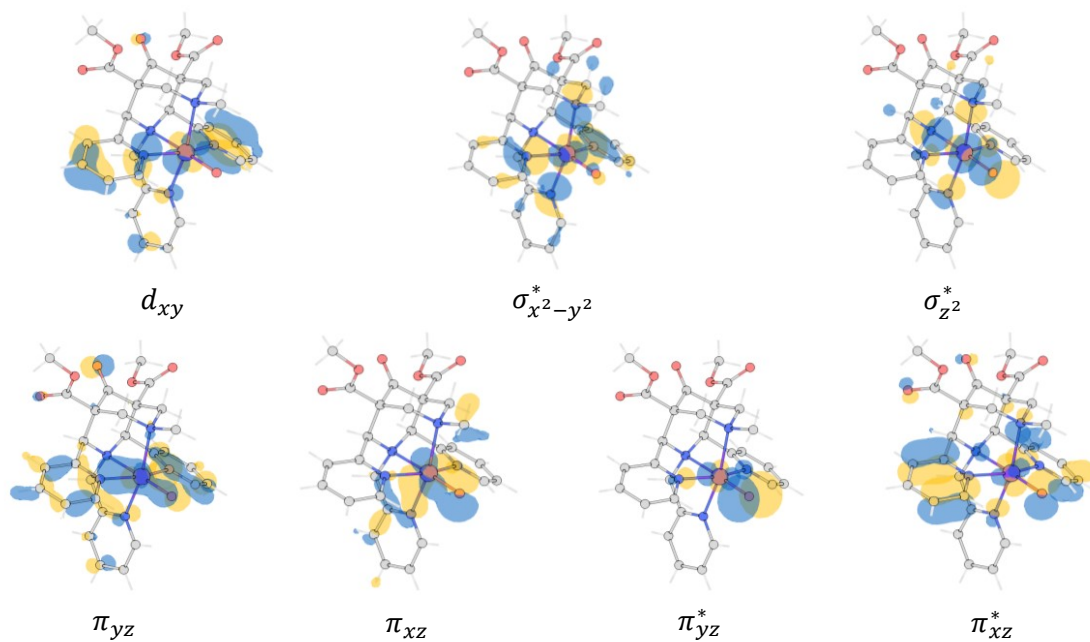


Abbildung 41: Kanonische MOs der Strukturen im Lösungsmittel MeCN von $L^2Ni^{III}=O$ im *high spin* Zustand, $S = 1.5$ (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

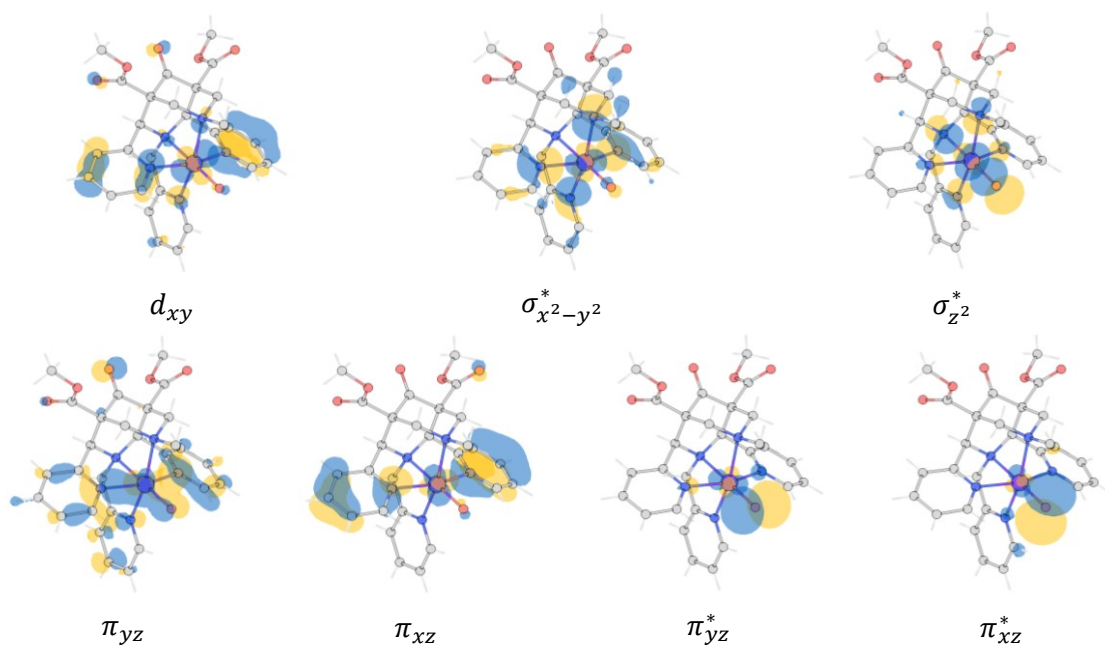


Abbildung 42: Kanonische MOs der Strukturen im Lösungsmittel MeCN von $L^2Ni^{III}=O$ im *low spin* Zustand, $S = 1.5$ (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

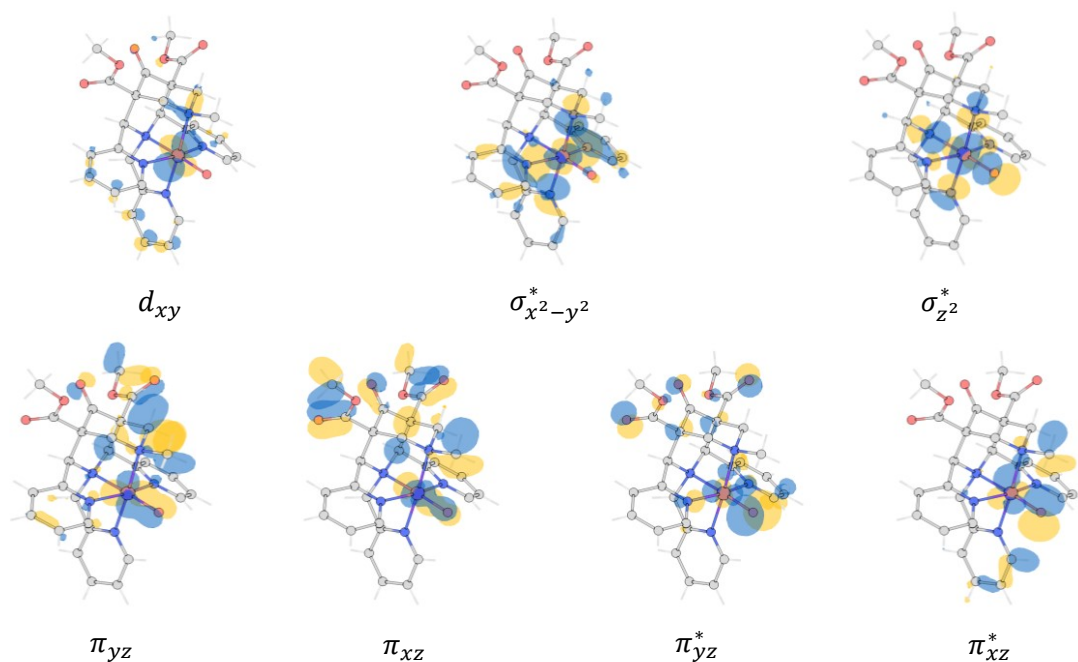
Nickel(IV)-Oxo-Verbindungen

Tabelle 42: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der Ni^{III}-Hydroxo Komplexe der Liganden L² und L³ für die Spinzustände S = 0.5 und S = 1.5 (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x	O-H
L ² Ni ^{III} -OH	S = 0.5	1.822	1.963	1.981	1.971	2.367	2.118	0.964
	S = 1.5	1.822	2.099	2.136	2.109	2.286	2.110	0.968
L ³ Ni ^{III} -OH	S = 0.5	1.830	2.161	2.067	2.148	2.074	1.993	0.966
	S = 1.5	1.842	2.139	2.125	2.130	2.291	2.093	0.970

Tabelle 43: Bindungslängen [Å] in der ersten Koordinationssphäre der Ni^{III}-Hydroxo Komplexe der Liganden L² und L³ für die Spinzustände S = 0.5 und S = 1.5 (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[Å]	Ni-O	Ni-N ²	Ni-N ³	Ni-N ⁴	Ni-N ⁷	Ni-N ^x	O-H
L ² Ni ^{III} -OH	S = 0.5	1.827	1.955	1.981	1.968	2.114	1.981	0.965
	S = 1.5	1.824	2.105	2.138	2.108	2.278	2.102	0.969
L ³ Ni ^{III} -OH	S = 0.5	1.834	2.167	2.065	2.138	2.067	1.980	0.966
	S = 1.5	1.844	2.137	2.124	2.117	2.289	2.077	0.971

Abbildung 43: Kanonische MOs der Strukturen im Lösungsmittel MeCN von L²Ni^{IV}=O im *intermediate spin* Zustand, S = 1 (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

7.4.3. MULLIKEN-LADUNGEN UND -SPINDICHTEN

Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen

Tabelle 44: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Fe-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre inklusive CH-Einheit des Cyclohexans im Übergangszustand (TS). Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xFe^{IV}=O$ in den Spinzuständen $S = 1$ und $S = 2$ sowie der Übergangszustand in $S = 2$ zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2TZPV).

	[e]	Fe	O	C	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Fe^{IV}=O$	S = 1	0.029	-0.454			-0.012	-0.061	-0.013	0.023	0.040
	S = 2	0.397	-0.444			-0.141	-0.096	-0.150	-0.092	-0.080
	S = 2, TS	0.691	-0.687	-0.178	0.204	-0.176	-0.179	-0.176	-0.132	-0.105
$L^3Fe^{IV}=O$	S = 1	0.010	-0.404			0.043	-0.058	0.051	-0.027	-0.020
	S = 2	0.385	-0.394			-0.143	-0.245	-0.082	-0.040	-0.065
	S = 2, TS	0.681	-0.621	-0.189	0.223	-0.155	-0.271	-0.114	-0.129	-0.126

Tabelle 45: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Fe-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre inklusive CH-Einheit des Cyclohexans im Übergangszustand (TS). Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xFe^{IV}=O$ in den Spinzuständen $S = 1$ und $S = 2$ sowie der Übergangszustand in $S = 2$ zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2TZPV).

		Fe	O	C	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Fe^{IV}=O$	S = 1	1.224	0.856			-0.013	-0.020	-0.012	-0.015	-0.020
	S = 2	3.106	0.656			0.045	-0.041	0.043	0.047	0.053
	S = 2, TS	3.839	0.232	-0.226	-0.053	0.051	0.020	0.048	0.055	0.056
$L^3Fe^{IV}=O$	S = 1	1.219	0.869			-0.016	-0.018	-0.016	-0.024	-0.008
	S = 2	3.102	0.650			0.057	0.074	0.049	-0.040	0.034
	S = 2, TS	3.825	0.241	-0.225	-0.052	0.051	0.079	0.050	0.010	0.048

Tabelle 46: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Fe-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion $L^xFe^{III}-OH$ in den Spinzuständen $S = 0.5, 1.5$ und 2.5 zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2TZPV).

	[e]	Fe	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Fe^{III}-OH$	S = 0.5	-0.014	-0.618	0.314	-0.040	-0.019	0.002	0.028	0.026
	S = 1.5	0.298	-0.645	0.339	0.006	-0.100	-0.013	-0.136	-0.157
	S = 2.5	0.686	-0.720	0.332	-0.183	-0.202	-0.191	-0.145	-0.110
$L^3Fe^{III}-OH$	S = 0.5	-0.054	-0.576	0.315	0.016	-0.072	0.072	0.031	-0.064
	S = 1.5	0.212	-0.688	0.322	0.023	-0.151	0.109	-0.134	-0.121
	S = 2.5	0.650	-0.677	0.333	-0.194	-0.276	-0.124	-0.140	-0.146

Tabelle 47: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Fe-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion $L^xFe^{III}-OH$ in den Spinzuständen $S = 0.5, 1.5$ und 2.5 zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2TZPV).

		Fe	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Fe^{III}-OH$	S = 0.5	0.959	0.136	-0.005	-0.018	-0.020	-0.012	-0.020	-0.025
	S = 1.5	2.791	0.173	0.009	-0.044	-0.024	-0.040	0.051	0.063
	S = 2.5	4.172	0.353	0.014	0.069	0.059	0.065	0.076	0.076
$L^3Fe^{III}-OH$	S = 0.5	0.965	0.128	-0.005	-0.026	-0.016	-0.020	-0.022	-0.013
	S = 1.5	2.748	0.293	0.011	-0.070	-0.007	-0.061	0.030	0.013
	S = 2.5	4.167	0.364	0.013	0.066	0.095	0.071	0.043	0.066

Tabelle 48: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Fe-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion $L^xFe^{III}-OH$ in den Spinzuständen $S = 0.5, 1.5$ und 2.5 zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[e]	Fe	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Fe^{III}-OH$	S = 0.5	-0.031	-0.643	0.325	0.004	-0.028	-0.032	0.009	0.033
	S = 1.5	0.296	-0.660	0.352	-0.016	-0.115	0.027	-0.153	-0.151
	S = 2.5	0.660	-0.716	0.346	-0.196	-0.217	-0.179	-0.157	-0.107
$L^3Fe^{III}-OH$	S = 0.5	-0.074	-0.613	0.330	0.062	-0.096	0.050	0.018	-0.051
	S = 1.5	0.182	-0.717	0.333	0.101	-0.173	0.054	-0.154	-0.110
	S = 2.5	0.667	-0.682	0.345	-0.142	-0.297	-0.178	-0.161	-0.130

Tabelle 49: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Fe-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion $L^xFe^{III}-OH$ in den Spinzuständen $S = 0.5, 1.5$ und 2.5 zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

		Fe	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Fe^{III}-OH$	$S = 0.5$	0.965	0.132	-0.005	-0.013	-0.020	-0.019	-0.019	-0.024
	$S = 1.5$	2.798	0.168	0.009	-0.040	-0.025	-0.043	0.048	0.064
	$S = 2.5$	4.193	0.338	0.011	0.065	0.054	0.070	0.070	0.080
$L^3Fe^{III}-OH$	$S = 0.5$	0.966	0.126	-0.004	-0.021	-0.014	-0.025	-0.021	-0.014
	$S = 1.5$	2.765	0.276	0.009	-0.063	-0.010	-0.071	0.031	0.012
	$S = 2.5$	4.186	0.353	0.010	0.069	0.092	0.066	0.041	0.070

Nickel(III)-Oxo-Verbindungen

Tabelle 50: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre inklusive CH-Einheit des Cyclohexans im Übergangszustand (TS). Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xNi^{III}=O$ sowie die Übergangszustände in den Spinzuständen $S = 0.5$ und $S = 1.5$ zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

	[e]	Ni	O	H	C	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Ni^{III}=O$	S = 0.5	0.330	-0.563			-0.135	-0.152	-0.146	-0.091	-0.068
	S = 1.5	0.326	-0.550			-0.136	-0.159	-0.148	-0.087	-0.072
	S = 0.5, TS	0.458	-0.777	0.255	-0.208	-0.122	-0.151	-0.162	-0.104	-0.050
	S = 1.5, TS	0.470	-0.757	0.280	-0.240	-0.147	-0.157	-0.153	-0.115	-0.055
$L^3Ni^{III}=O$	S = 0.5	0.364	-0.534			-0.156	-0.244	-0.104	-0.059	-0.098
	S = 1.5	0.358	-0.518			-0.154	-0.243	-0.101	-0.067	-0.100
	S = 0.5, TS	0.478	-0.747	0.249	-0.179	-0.103	-0.237	-0.135	-0.074	-0.096
	S = 1.5, TS	0.500	-0.743	0.279	-0.214	-0.094	-0.229	-0.160	-0.080	-0.122

Tabelle 51: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre inklusive CH-Einheit des Cyclohexans im Übergangszustand (TS). Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xNi^{III}=O$ sowie die Übergangszustände in den Spinzuständen $S = 0.5$ und $S = 1.5$ zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

		Ni	O	H	C	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Ni^{III}=O$	S = 0.5	1.582	-0.854			0.048	0.050	0.045	0.051	0.062
	S = 1.5	1.617	1.095			0.055	0.046	0.052	0.052	0.064
	S = 0.5, TS	1.596	-0.508	0.038	0.348	0.057	0.049	0.040	0.043	0.061
	S = 1.5, TS	1.625	0.719	-0.048	0.399	0.052	0.047	0.045	0.042	0.061
$L^3Ni^{III}=O$	S = 0.5	1.578	-0.839			0.048	0.053	0.051	0.037	0.051
	S = 1.5	1.609	1.126			0.054	0.057	0.053	0.033	0.057
	S = 0.5, TS	1.585	-0.480	0.039	-0.355	0.045	0.054	0.048	0.034	0.051
	S = 1.5, TS	1.611	0.744	-0.051	0.408	0.053	0.055	0.047	0.032	0.047

Tabelle 52: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion L^xNi^{II}-OH in den Spinzuständen S = 0 und S = 1 zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2TZPV).

	[e]	Ni	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L ² Ni ^{II} -OH	S = 0	0.315	-0.776	0.269	-0.016	-0.114	-0.058	-0.135	-0.153
	S = 1	0.405	-0.821	0.264	-0.114	-0.149	-0.146	-0.082	-0.073
L ³ Ni ^{II} -OH	S = 0	0.374	-0.747	0.274	-0.256	-0.215	-0.201	-0.034	-0.044
	S = 1	0.430	-0.796	0.265	-0.158	-0.221	-0.085	-0.064	-0.118

Tabelle 53: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion L^xNi^{II}-OH in den Spinzuständen S = 0 und S = 1 zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2TZPV).

		Ni	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L ² Ni ^{II} -OH	S = 0	-0.017	0.077	-0.001	-0.055	0.036	-0.052	0.000	0.010
	S = 1	1.632	0.102	0.000	0.049	0.049	0.048	0.042	0.062
L ³ Ni ^{II} -OH	S = 0	-0.030	0.088	-0.001	0.010	-0.052	0.017	0.022	-0.054
	S = 1	1.622	0.127	0.000	0.048	0.053	0.047	0.036	0.053

Tabelle 54: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion L^xNi^{II}-OH in den Spinzuständen S = 0 und S = 1 zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[e]	Ni	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L ² Ni ^{II} -OH	S = 0	0.335	-0.835	0.283	-0.022	-0.127	-0.078	-0.148	-0.166
	S = 1	0.419	-0.876	0.275	-0.123	-0.161	-0.158	-0.100	-0.072
L ³ Ni ^{II} -OH	S = 0	0.426	-0.829	0.282	-0.210	-0.228	-0.168	-0.056	-0.079
	S = 1	0.446	-0.868	0.276	-0.136	-0.230	-0.092	-0.080	-0.126

Tabelle 55: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion L^xNi^{II}-OH in den Spinzuständen S = 0 und S = 1 zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

	[e]	Ni	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L ² Ni ^{II} -OH	S = 0	-0.014	0.069	-0.001	-0.056	0.041	-0.053	0.002	0.008
	S = 1	1.634	0.091	-0.001	0.049	0.053	0.049	0.043	0.063
L ³ Ni ^{II} -OH	S = 0	-0.028	0.086	0.000	0.013	-0.058	0.022	0.028	-0.060
	S = 1	1.628	0.109	0.000	0.049	0.054	0.051	0.041	0.055

Nickel(IV)-Oxo-VerbindungenTabelle 56: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xNi^{IV}=O$ in den Spinzuständen $S = 0, 1$ und 2 zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

	[e]	Ni	O	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Ni^{IV}=O$	S = 0	0.014	-0.343	-0.087	0.039	-0.099	0.033	0.018
	S = 1	-0.046	-0.385	0.040	0.052	0.049	-0.036	-0.050
	S = 2	0.171	-0.202	-0.096	-0.129	-0.103	-0.044	-0.041
$L^3Ni^{IV}=O$	S = 0	0.047	-0.289	-0.036	-0.170	-0.096	0.129	0.003
	S = 1	0.042	-0.320	-0.108	-0.145	-0.057	0.128	0.032
	S = 2	0.190	-0.155	-0.111	-0.194	-0.057	-0.042	-0.062

Tabelle 57: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für die aktive Spezies $L^xNi^{IV}=O$ in den Spinzuständen $S = 0, 1$ und 2 zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

		Ni	O	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Ni^{IV}=O$	S = 0	-0.846	1.124	-0.080	-0.012	-0.076	-0.048	-0.056
	S = 1	0.745	0.925	0.041	-0.025	0.043	0.130	0.127
	S = 2	1.723	1.549	0.138	0.101	0.133	0.165	0.144
$L^3Ni^{IV}=O$	S = 0	0.890	-1.141	0.064	0.062	0.060	0.010	0.048
	S = 1	0.781	0.928	0.111	0.044	0.116	-0.029	0.038
	S = 2	1.721	1.597	0.126	0.163	0.132	0.090	0.133

Tabelle 58: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre des Übergangszustandes der CH-Abstraktion durch die L^xNi^{IV} -Oxo Komplexe für die Spinzustände $S = 0, 1$ und 2 (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

	[e]	Ni	O	H	C	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Ni^{IV}=O$	S = 0	0.302	-0.598	0.246	-0.212	-0.109	-0.063	-0.073	-0.062	-0.001
	S = 1	0.157	-0.549	0.192	-0.226	-0.092	0.012	-0.081	0.016	0.013
	S = 2	0.333	-0.405	0.210	-0.200	-0.147	-0.131	-0.143	-0.065	-0.054
$L^3Ni^{IV}=O$	S = 0	0.211	-0.486	0.214	-0.159	0.014	-0.192	-0.100	0.074	-0.068
	S = 1	0.167	-0.483	0.186	-0.182	-0.074	-0.169	-0.029	0.102	-0.024
	S = 2	0.327	-0.337	0.177	-0.170	-0.046	-0.202	-0.142	-0.049	-0.103

Tabelle 59: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre des Übergangszustandes der CH-Abstraktion durch die L^xNi^{IV} -Oxo Komplexe für die Spinzustände $S = 0, 1$ und 2 (Gasphase, B3LYP/def2-TZVP).

		Ni	O	H	C	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 0$	1.001	-0.779	-0.028	-0.329	0.037	0.009	0.082	0.048	0.077
	$S = 1$	0.928	0.587	-0.012	0.152	0.082	-0.003	0.075	0.057	0.063
	$S = 2$	1.671	1.347	0.039	0.268	0.093	0.090	0.080	0.113	0.106
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 0$	-1.127	0.977	0.012	0.292	-0.039	-0.067	-0.063	-0.026	-0.055
	$S = 1$	0.978	0.565	-0.013	0.139	0.085	0.059	0.083	-0.002	0.045
	$S = 2$	1.668	1.462	0.024	0.195	0.093	0.117	0.097	0.074	0.100

Tabelle 60: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion L^xNi^{III} -OH in den Spinzuständen $S = 0.5$ und $S = 1.5$ zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2TZPV).

[e]		Ni	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L^2Ni^{III} -OH	$S = 0.5$	-0.037	-0.641	0.314	0.109	0.049	0.084	-0.068	-0.069
	$S = 1.5$	0.258	-0.526	0.334	-0.076	-0.118	-0.102	-0.042	-0.052
L^3Ni^{III} -OH	$S = 0.5$	0.107	-0.572	0.318	-0.127	-0.120	-0.100	0.120	0.009
	$S = 1.5$	0.287	-0.493	0.336	-0.124	-0.179	-0.062	-0.041	-0.088

Tabelle 61: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion L^xNi^{III} -OH in den Spinzuständen $S = 0.5$ und $S = 1.5$ zusammengefasst (Gasphase, B3LYP/def2TZPV).

		Ni	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L^2Ni^{III} -OH	$S = 0.5$	0.795	-0.072	0.001	0.020	-0.003	0.021	0.099	0.124
	$S = 1.5$	1.782	0.578	-0.011	0.132	0.114	0.131	0.110	0.118
L^3Ni^{III} -OH	$S = 0.5$	0.879	-0.121	0.003	0.093	0.038	0.077	-0.010	0.033
	$S = 1.5$	1.769	0.620	-0.011	0.099	0.156	0.098	0.103	0.127

Tabelle 62: Atomladungen nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion L^xNi^{III} -OH in den Spinzuständen $S = 0.5$ und $S = 1.5$ zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

[e]		Ni	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L^2Ni^{III} -OH	$S = 0.5$	-0.048	-0.671	0.325	0.138	0.038	0.069	-0.089	-0.057
	$S = 1.5$	0.260	-0.524	0.351	-0.080	-0.133	-0.103	-0.059	-0.042
L^3Ni^{III} -OH	$S = 0.5$	0.095	-0.610	0.329	-0.115	-0.142	-0.093	0.100	0.041
	$S = 1.5$	0.268	-0.499	0.355	-0.101	-0.202	-0.059	-0.063	-0.062

Tabelle 63: Spindichten nach Mulliken^[200] auf dem Ni-Zentralatom und den Atomen der ersten Koordinationssphäre. Es sind die Daten für das Produkt der CH-Abstraktion $L^xNi^{III}-OH$ in den Spinzuständen $S = 0.5$ und $S = 1.5$ zusammengefasst (PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN, B3LYP/def2-TZVP).

		Ni	O	H	N ²	N ³	N ⁴	N ⁷	N ^x
L^2Ni^{III} -OH	S = 0.5	-0.990	0.822	-0.005	-0.056	-0.056	-0.072	-0.010	-0.048
	S = 1.5	1.668	1.372	0.031	0.089	0.114	0.085	0.078	0.101
L^3Ni^{III} -OH	S = 0.5	0.864	-0.102	0.003	0.090	0.035	0.083	-0.012	0.030
	S = 1.5	1.766	0.640	-0.011	0.092	0.153	0.096	0.100	0.130

7.4.4. ABSOLUTE UND RELATIVE ENERGIEWERTE

Tabelle 64: (Freie) Standardbildungs-Enthalpien ΔG und ΔH (in a.u.) von Cyclohexan und dem Cyclohexylradikal in der Gasphase und im PCM-Lösungsmittelmodell für MeCN (B3LYP/def2-TZVP).

[a.u.]	Gasphase		PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN	
	ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
Cyclohexan	-235.826420	-235.790945	-235.826907	-235.791478
Cyclohexylradikal	-235.176210	-235.139494	-235.177021	-235.140292

Eisen(IV)-Oxo-Verbindungen

Tabelle 65: (Freie) Standardbildungs-Enthalpien ΔG und ΔH (in a.u.) für die $L^xFe^{IV}=O$ Spezies, die entsprechenden Übergangszustände (TS) der CH-Abstraktion von Cyclohexan sowie die resultierenden Produkte $L^xFe^{III}-OH$ in der Gasphase und im PCM-Lösungsmittelmodell für MeCN (B3LYP/def2-TZVP).

[a.u.]		Gasphase		PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN	
		ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
$L^2Fe^{IV}=O$	S = 1	-3073.031513	-3072.932935	-3073.236823	-3073.138113
$L^2Fe^{IV}=O$	S = 2	-3073.026099	-3072.924036	-3073.229894	-3073.127982
$L^2Fe^{IV}=O$	S = 1, TS	-3308.813996	-3308.693376	x	x
$L^2Fe^{IV}=O$	S = 2, TS	-3308.832638	-3308.710414	-3309.027007	-3308.904133
$L^2Fe^{III}-OH$	S = 0.5	-3073.667002	-3073.567833	-3073.871852	-3073.772529
$L^2Fe^{III}-OH$	S = 1.5	-3073.659451	-3073.556178	-3073.862773	-3073.759504
$L^2Fe^{III}-OH$	S = 2.5	-3073.676748	-3073.571843	-3073.879909	-3073.774615
$L^3Fe^{IV}=O$	S = 1	-3073.029952	-3072.929554	-3073.231694	-3073.135561
$L^3Fe^{IV}=O$	S = 2	-3073.024618	-3072.922970	-3073.229351	-3073.126940
$L^3Fe^{IV}=O$	S = 1, TS	-3308.815525	-3308.695433	x	x
$L^3Fe^{IV}=O$	S = 2, TS	-3308.831067	-3308.71028	-3309.026082	-3308.904488
$L^3Fe^{III}-OH$	S = 0.5	-3073.667230	-3073.567049	-3073.871862	-3073.772120
$L^3Fe^{III}-OH$	S = 1.5	-3073.655349	-3073.552216	-3073.859639	-3073.756529
$L^3Fe^{III}-OH$	S = 2.5	-3073.677047	-3073.572312	-3073.880847	-3073.775706

Tabelle 66: Relative (Freie) Enthalpien ΔG und ΔH (in kJ/mol) für die $L^xFe^{IV}=O$ Spezies + Cyclohexan, die entsprechenden Übergangszustände (TS) der CH-Abstraktion von Cyclohexan sowie die resultierenden Produkte $L^xFe^{III}-OH$ + Cyclohexyl-Radikal in der Gasphase und im PCM-Lösungsmittelmodell für MeCN. Als Referenz diente für beide Ligandensysteme L^2 und L^3 der $Fe^{IV}=O$ -Komplex im Spinzustand $S = 1$ (B3LYP/def2-TZVP).

[kJ/mol]		Gasphase		PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN	
		ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
$L^2Fe^{IV}=O$	$S = 1$	0.0	0.0	0.0	0.0
$L^2Fe^{IV}=O$	$S = 2$	14.2	23.4	18.2	26.6
$L^2Fe^{IV}=O$	$S = 1, TS$	115.4	80.1	x	x
$L^2Fe^{IV}=O$	$S = 2, TS$	66.4	35.4	96.8	67.1
$L^2Fe^{III}-OH$	$S = 0.5$	38.6	43.5	39.4	44.3
$L^2Fe^{III}-OH$	$S = 1.5$	58.5	74.1	63.3	78.5
$L^2Fe^{III}-OH$	$S = 2.5$	13.1	32.9	18.3	38.8
$L^3Fe^{IV}=O$	$S = 1$	0.0	0.0	0.0	0.0
$L^3Fe^{IV}=O$	$S = 2$	14.0	17.3	6.2	22.6
$L^3Fe^{IV}=O$	$S = 1, TS$	107.2	65.8	x	x
$L^3Fe^{IV}=O$	$S = 2, TS$	66.4	26.8	85.8	59.5
$L^3Fe^{III}-OH$	$S = 0.5$	34.0	36.6	25.9	38.7
$L^3Fe^{III}-OH$	$S = 1.5$	65.1	75.6	58.0	79.6
$L^3Fe^{III}-OH$	$S = 2.5$	8.2	22.8	2.4	29.2

Nickel(III)-Oxo-Verbindungen

Tabelle 67: (Freie) Standardbildungs-Enthalpien ΔG und ΔH (in a.u.) für die $L^xNi^{III}=O$ Spezies, die entsprechenden Übergangszustände (TS) der CH-Abstraktion von Cyclohexan sowie die resultierenden Produkte $L^xNi^{II}-OH$ in der Gasphase und im PCM Lösungsmittelmodell für MeCN (B3LYP/def2-TZVP).

[a.u.]		Gasphase		PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN	
		ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
$L^2Ni^{III}=O$	$S = 0.5$	-3317.927853	-3317.824219	-3317.998476	-3317.894571
$L^2Ni^{III}=O$	$S = 1.5$	-3317.934015	-3317.830007	-3318.004297	-3317.89992
$L^2Ni^{III}=O$	$S = 0.5, TS$	-3553.732438	-3553.610753	-3553.799081	-3553.677243
$L^2Ni^{III}=O$	$S = 1.5, TS$	-3553.734077	-3553.612269	-3553.800783	-3553.678631
$L^2Ni^{II}-OH$	$S = 0$	-3318.581029	-3318.476026	-3318.648049	-3318.543196
$L^2Ni^{II}-OH$	$S = 1$	-3318.601634	-3318.496933	-3318.669667	-3318.564606
$L^3Ni^{III}=O$	$S = 0.5$	-3317.927390	-3317.824575	-3317.998435	-3317.895085
$L^3Ni^{III}=O$	$S = 1.5$	-3317.933859	-3317.830506	-3318.004273	-3317.900430
$L^3Ni^{III}=O$	$S = 0.5, TS$	-3553.732751	-3553.612070	-3553.800170	-3553.678880
$L^3Ni^{III}=O$	$S = 1.5, TS$	-3553.735186	-3553.613716	-3553.801355	-3553.679376
$L^3Ni^{II}-OH$	$S = 0$	-3318.580927	-3318.475711	-3318.647953	-3318.543192
$L^3Ni^{II}-OH$	$S = 1$	-3318.600876	-3318.496321	-3318.669770	-3318.565050

Tabelle 68: Relative (Freie) Enthalpien ΔG und ΔH (in kJ/mol) für die $L^xNi^{III}=O$ Spezies + Cyclohexan, die entsprechenden Übergangszustände (TS) der CH-Abstraktion von Cyclohexan sowie die resultierenden Produkte $L^xNi^{II}-OH$ + Cyclohexyl-Radikal in der Gasphase und im PCM-Lösungsmittelmodell für MeCN. Als Referenz diente für beide Ligandensysteme L^2 und L^3 der $Ni^{III}=O$ -Komplex im Spinzustand $S = 1.5$ (B3LYP/def2-TZVP).

[kJ/mol]		Gasphase		PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN	
		ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
$L^2Ni^{III}=O$	$S = 0.5$	16.2	15.2	15.3	14.0
$L^2Ni^{III}=O$	$S = 1.5$	0.0	0.0	0.0	0.0
$L^2Ni^{III}=O$	$S = 0.5, TS$	73.5	26.8	84.3	37.2
$L^2Ni^{III}=O$	$S = 1.5, TS$	69.2	22.8	79.9	33.5
$L^2Ni^{II}-OH$	$S = 0$	8.4	14.3	16.1	20.8
$L^2Ni^{II}-OH$	$S = 1$	-45.7	-40.6	-40.7	-35.4
$L^3Ni^{III}=O$	$S = 0.5$	17.0	15.6	15.3	14.0
$L^3Ni^{III}=O$	$S = 1.5$	0.0	0.0	0.0	0.0
$L^3Ni^{III}=O$	$S = 0.5, TS$	72.3	24.6	81.4	34.2
$L^3Ni^{III}=O$	$S = 1.5, TS$	65.9	20.3	78.3	32.9
$L^3Ni^{II}-OH$	$S = 0$	8.2	16.4	16.3	22.1
$L^3Ni^{II}-OH$	$S = 1$	-44.1	-37.7	-41.0	-35.3

Nickel(IV)-Oxo-Verbindungen

Tabelle 69: (Freie) Standardbildungs-Enthalpien ΔG und ΔH (in a.u.) für die $L^xNi^{IV}=O$ Spezies, die entsprechenden Übergangszustände (TS) der CH-Abstraktion von Cyclohexan sowie die resultierenden Produkte $L^xNi^{III}-OH$ in der Gasphase und im PCM-Lösungsmittelmodell für MeCN (B3LYP/def2-TZVP).

[a.u.]		Gasphase		PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN	
		ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 0$	-3317.588432	-3317.487757	-3317.792275	-3317.691866
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 1$	-3317.589148	-3317.487869	-3317.793481	-3317.691911
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 2$	-3317.582372	-3317.479701	-3317.786135	-3317.683509
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 0, TS$	-3553.398022	-3553.27732	-3553.592943	-3553.475115
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 1, TS$	-3553.399369	-3553.278928	-3553.595383	-3553.475868
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 2, TS$	-3553.398490	-3553.276882	-3553.589819	-3553.469985
$L^2Ni^{III}-OH$	$S = 0.5$	-3318.256548	-3318.155049	-3318.460956	-3318.359238
$L^2Ni^{III}-OH$	$S = 1.5$	-3318.241049	-3318.137533	-3318.445216	-3318.341727
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 0$	-3317.590188	-3317.489990	-3317.794403	-3317.693737
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 1$	-3317.590729	-3317.489649	-3317.794747	-3317.693740
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 2$	-3317.582690	-3317.480185	-3317.786054	-3317.683191
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 0, TS$	-3553.402372	-3553.284477	-3553.595913	-3553.478406
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 1, TS$	-3553.400933	-3553.281012	-3553.597322	-3553.478363
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 2, TS$	-3553.399151	-3553.278603	-3553.592003	-3553.471442
$L^3Ni^{III}-OH$	$S = 0.5$	-3318.255020	-3318.153880	-3318.459520	-3318.358766
$L^3Ni^{III}-OH$	$S = 1.5$	-3318.241078	-3318.138428	-3318.445476	-3318.342519

Tabelle 70: Relative (Freie) Enthalpien ΔG und ΔH (in kJ/mol) für die $L^xNi^{IV}=O$ Spezies + Cyclohexan, die entsprechenden Übergangszustände (TS) der CH-Abstraktion von Cyclohexan sowie die resultierenden Produkte $L^xNi^{III}-OH$ + Cyclohexyl-Radikal in der Gasphase und im PCM-Lösungsmittelmodell für MeCN. Als Referenz diente für beide Ligandensysteme L^2 und L^3 der $Ni^{IV}=O$ -Komplex im Spinzustand $S = 1$ (B3LYP/def2-TZVP).

[kJ/mol]		Gasphase		PCM Lösungsmittelkorrektur für MeCN	
		ΔG	ΔH	ΔG	ΔH
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 0$	1.9	0.3	3.2	0.1
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 1$	0.0	0.0	0.0	0.0
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 2$	17.8	21.4	19.3	22.1
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 0, TS$	46.1	3.9	72.1	21.7
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 1, TS$	42.5	-0.3	65.7	19.7
$L^2Ni^{IV}=O$	$S = 2, TS$	44.8	5.1	80.3	35.2
$L^2Ni^{III}-OH$	$S = 0.5$	-45.1	-41.3	-46.2	-42.4
$L^2Ni^{III}-OH$	$S = 1.5$	-4.4	4.7	-4.9	3.6
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 0$	1.4	-0.9	0.9	0.0
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 1$	0.0	0.0	0.0	0.0
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 2$	21.1	24.8	22.8	27.7
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 0, TS$	38.8	-10.2	67.6	17.9
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 1, TS$	42.6	-1.1	63.9	18.0
$L^3Ni^{IV}=O$	$S = 2, TS$	47.3	5.2	77.8	36.2
$L^3Ni^{III}-OH$	$S = 0.5$	-37.0	-33.6	-39.1	-36.3
$L^3Ni^{III}-OH$	$S = 1.5$	-0.4	7.0	-2.2	6.3

8. LITERATUR

- [1] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 575.
- [2] M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2841.
- [3] M. Costas, M. P. Mehn, M. P. Jensen, L. Que, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 939.
- [4] R. P. Hausinger, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **2004**, *39*, 21.
- [5] A. R. McDonald, L. Que Jr, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 414.
- [6] L. Que, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 493.
- [7] W. Nam, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 522.
- [8] J. Hohenberger, K. Ray, K. Meyer, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 720.
- [9] M. L. Matthews, C. M. Krest, E. W. Barr, F. H. Vaillancourt, C. T. Walsh, M. T. Green, C. Krebs, J. M. Bollinger, *Biochemistry* **2009**, *48*, 4331.
- [10] D. Galonić Fujimori, E. W. Barr, M. L. Matthews, G. M. Koch, J. R. Yonce, C. T. Walsh, J. M. Bollinger, C. Krebs, P. J. Riggs-Gelasco, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13408.
- [11] D. A. Proshlyakov, T. F. Henshaw, G. R. Monterosso, M. J. Ryle, R. P. Hausinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1022.
- [12] P. J. Riggs-Gelasco, J. C. Price, R. B. Guyer, J. H. Brehm, E. W. Barr, J. M. Bollinger, C. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8108.
- [13] M. S. Seo, N. H. Kim, K.-B. Cho, J. E. So, S. K. Park, M. Clémancey, R. Garcia-Serres, J.-M. Latour, S. Shaik, W. Nam, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1039.
- [14] A. Company, I. Prat, J. R. Frisch, D. R. Mas-Ballesté, M. Güell, G. Juhász, X. Ribas, D. E. Münck, J. M. Luis, L. Que, M. Costas, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1622.
- [15] M. H. Lim, J.-U. Rohde, A. Stubna, M. R. Bukowski, M. Costas, R. Y. N. Ho, E. Münck, W. Nam, L. Que, *PNAS* **2003**, *100*, 3665.
- [16] S. A. Wilson, J. Chen, S. Hong, Y.-M. Lee, M. Clémancey, R. Garcia-Serres, T. Nomura, T. Ogura, J.-M. Latour, B. Hedman, K. O. Hodgson, W. Nam, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11791.
- [17] T. A. Jackson, J.-U. Rohde, M. S. Seo, C. V. Sastri, R. DeHont, A. Stubna, T. Ohta, T. Kitagawa, E. Münck, W. Nam, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12394.
- [18] M. R. Bukowski, K. D. Koehntop, A. Stubna, E. L. Bominaar, J. A. Halfen, E. Münck, W. Nam, L. Que, *Science* **2005**, *310*, 1000.
- [19] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Münck, W. Nam, L. Que, *Science* **2003**, *299*, 1037.
- [20] C. A. Grapperhaus, B. Mienert, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5306.
- [21] M. R. Bukowski, P. Comba, A. Lienke, C. Limberg, C. Lopez de Laorden, R. Mas-Ballesté, M. Merz, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3446.
- [22] J. Bautz, M. R. Bukowski, M. Kerscher, A. Stubna, P. Comba, A. Lienke, E. Münck, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5681.
- [23] P. Comba, S. Fukuzumi, H. Kotani, S. Wunderlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2622.
- [24] P. Comba, M. Kerscher, W. Schiek, *Progr. Inorg. Chem.* **2008**, *55*, 613.
- [25] A. Thibon, J. England, M. Martinho, V. G. Young, J. R. Frisch, R. Guillot, J.-J. Girerd, E. Münck, L. Que, F. Banse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7064.
- [26] E. J. Klinker, J. Kaizer, W. W. Brennessel, N. L. Woodrum, C. J. Cramer, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3690.

- [27] J. England, Y. Guo, E. R. Farquhar, V. G. Young Jr, E. Münck, L. Que Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8635.
- [28] D. C. Lacy, R. Gupta, K. L. Stone, J. Greaves, J. W. Ziller, M. P. Hendrich, A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12188.
- [29] H. Hirao, L. Que, W. Nam, S. Shaik, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1740.
- [30] D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139.
- [31] S. Shaik, D. Danovich, A. Fiedler, D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1393.
- [32] J. Kaizer, E. J. Klinker, N. Y. Oh, J.-U. Rohde, W. J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 472.
- [33] M. Jaccob, P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, P. Venuvanalingam, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11276.
- [34] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13028.
- [35] K.-B. Cho, X. Wu, Y.-M. Lee, Y. H. Kwon, S. Shaik, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20222.
- [36] C. Krebs, D. Galonić Fujimori, C. T. Walsh, J. M. Bollinger, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 484.
- [37] H. Hirao, D. Kumar, L. Que, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8590.
- [38] S. P. de Visser, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9813.
- [39] C. Geng, S. Ye, F. Neese, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5717.
- [40] K.-B. Cho, H. Hirao, S. Shaik, W. Nam, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1197.
- [41] P. Comba, M. Maurer, P. Vadivelu, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10389.
- [42] P. Comba, S. Fukuzumi, C. Koke, B. Martin, A.-M. Löhr, J. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11129.
- [43] P. Barman, A. K. Vardhaman, B. Martin, S. J. Worner, C. V. Sastri, P. Comba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2095.
- [44] P. Comba, Y.-M. Lee, W. Nam, A. Waleska, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 412.
- [45] D. Wang, K. Ray, M. J. Collins, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, L. Gomez, T. A. Jackson, M. Kerscher, A. Waleska, P. Comba, M. Costas, L. Que, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 282.
- [46] P. Comba, H. Wadepohl, S. Wunderlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *34*, 5242.
- [47] P. Comba, H. Wadepohl, S. Wiesner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *16*, 2610.
- [48] P. Comba, S. Wunderlich, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7293.
- [49] P. Comba, G. Rajaraman, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 78.
- [50] P. Comba, G. Rajaraman, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3826.
- [51] J. Bautz, P. Comba, C. Lopez de Laorden, M. Menzel, G. Rajaraman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8067.
- [52] A. E. Anastasi, P. Comba, J. McGrady, A. Lienke, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6420.
- [53] J. Bautz, P. Comba, L. Que, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7077.
- [54] M. R. Bukowski, P. Comba, C. Limberg, M. Merz, L. Que, T. Wistuba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1283.
- [55] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, M. Merz, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 407.
- [56] P. Comba, M. Kerscher, T. Krause, H. F. Schöler, *Environ. Chem.* **2015**, *12*, 381.
- [57] P. Comba, in *Molecular Catalysts*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**, 123.
- [58] T. Corona, A. Draksharapu, S. K. Padamati, I. Gamba, V. Martin-Diaconescu, F. Acuña-Parés, W. R. Browne, A. Company, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**.

- [59] T. Corona, A. Company, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13422.
- [60] P. Pirovano, E. R. Farquhar, M. Swart, A. J. Fitzpatrick, G. G. Morgan, A. R. McDonald, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3785.
- [61] Y. Morimoto, S. Bunno, N. Fujieda, H. Sugimoto, S. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5867.
- [62] A. Draksharapu, Z. Codolà, L. Gómez, J. Lloret-Fillol, W. R. Browne, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10656.
- [63] T. Corona, F. F. Pfaff, F. Acuña-Parés, A. Draksharapu, C. J. Whiteoak, V. Martin-Diaconescu, J. Lloret-Fillol, W. R. Browne, K. Ray, A. Company, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15029.
- [64] M. Sankaralingam, M. Balamurugan, M. Palaniandavar, P. Vadivelu, C. H. Suresh, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11346.
- [65] J. Wallick, C. G. Riordan, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14972.
- [66] Y.-J. Sun, Q.-Q. Huang, T. Tano, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10936.
- [67] M. Sankaralingam, P. Vadivelu, E. Suresh, M. Palaniandavar, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *407*, 98.
- [68] J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6010.
- [69] J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1191.
- [70] S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3346.
- [71] F. F. Pfaff, F. Heims, S. Kundu, S. Mebs, K. Ray, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3730.
- [72] M. Atanasov, P. Comba, S. Helmle, D. Müller, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12324.
- [73] J. Nakazawa, H. Ogiwara, Y. Kashiwazaki, A. Ishii, N. Imamura, Y. Samejima, S. Hikichi, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9933.
- [74] M. Balamurugan, R. Mayilmurugan, E. Suresh, M. Palaniandavar, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9413.
- [75] A. W. Pierpont, T. R. Cundari, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2038.
- [76] S. Hikichi, C. Kobayashi, M. Yoshizawa, M. Akita, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2086.
- [77] A. Company, S. Yao, K. Ray, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9669.
- [78] S. Hikichi, H. Okuda, Y. Ohzu, M. Akita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 188.
- [79] M. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 609.
- [80] T. Nagataki, S. Itoh, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 748.
- [81] T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, *Dalton Trans.* **2007**, *11*, 1120.
- [82] M. T. Kieber-Emmons, C. G. Riordan, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 618.
- [83] T. Nagataki, Y. Tachi, S. Itoh, *Chem. Commun.* **2006**, 4016.
- [84] M. T. Kieber-Emmons, J. Annaraj, M. S. Seo, K. M. Van Heuvelen, T. Tosha, T. Kitagawa, T. C. Brunold, W. Nam, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14230.
- [85] K. Fujita, R. Schenker, W. Gu, T. C. Brunold, S. P. Cramer, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3324.
- [86] M. Kujime, S. Hikichi, M. Akita, *Dalton Trans.* **2003**, 3506.
- [87] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1973.
- [88] J. F. Kinneary, J. S. Albert, C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6124.
- [89] M. Matsumoto, K. Nakatsu, *Acta Cryst. B* **1975**, *31*, 2711.
- [90] S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6994.
- [91] M.-C. Kafentzi, M. Orío, M. Reglier, S. Yao, U. Kuhlmann, P. Hildebrandt, M. Driess, A. J. Simaan, K. Ray, *Dalton Trans.* **2016**.
- [92] S. Kundu, E. Miceli, E. R. Farquhar, K. Ray, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4264.

- [93] S. Kundu, F. F. Pfaff, E. Miceli, I. Zaharieva, C. Herwig, S. Yao, E. R. Farquhar, U. Kuhlmann, E. Bill, P. Hildebrandt, H. Dau, M. Driess, C. Limberg, K. Ray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5622.
- [94] A. Kunishita, Y. Doi, M. Kubo, T. Ogura, H. Sugimoto, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4997.
- [95] S. Yao, E. Bill, C. Milsmann, K. Wieghardt, M. Driess, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7218.
- [96] E. J. Brown, A.-K. Duhme-Klair, M. I. Elliott, J. E. Thomas-Oates, P. L. Timmins, P. H. Walton, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1416.
- [97] J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3362.
- [98] B. S. Mandimutsira, J. L. Yamarik, T. C. Brunold, W. Gu, S. P. Cramer, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9194.
- [99] S. Itoh, H. Bando, M. Nakagawa, S. Nagatomo, T. Kitagawa, K. D. Karlin, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11168.
- [100] S. Hikichi, M. Yoshizawa, Y. Sasakura, H. Komatsuzaki, Y. Moro-oka, M. Akita, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5011.
- [101] K. Shiren, S. Ogo, S. Fujinami, H. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 254.
- [102] S. Itoh, H. Bando, S. Nagatomo, T. Kitagawa, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8945.
- [103] S. Hikichi, M. Yoshizawa, Y. Sasakura, M. Akita, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10567.
- [104] M. T. Rispens, O. J. Gelling, A. M. de Vries, A. Meetsma, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3521.
- [105] A. F. Kolodziej, in *Prog. Inorg. Chem.*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, 493.
- [106] R. K. Thauer, *Science* **2001**, *293*, 1264.
- [107] M. J. Maroney, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, *3*, 188.
- [108] M. A. Halcrow, G. Christou, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2421.
- [109] Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12317.
- [110] A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 3625.
- [111] D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. C. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. D. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82.
- [112] J. England, M. Martinho, E. R. Farquhar, J. R. Frisch, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3622.
- [113] P. Comba, M. Kerscher, W. Schiek, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *55*, 613.
- [114] G. R. Clemo, R. Raper, *J. Chem. Soc.* **1933**, 644.
- [115] C. Mannich, P. Mohs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 608.
- [116] U. Holzgrabe, E. Erciyas, *Arch. Pharm.* **1992**, *325*, 657.
- [117] A. Samhammer, U. Holzgrabe, R. Haller, *Arch. Pharm.* **1989**, *322*, 551.
- [118] U. Kuhl, W. Englberger, M. Haurand, U. Holzgrabe, *Arch. Pharm.* **2000**, *333*, 226.
- [119] P. C. Ruenitz, C. M. Mokler, *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 1668.
- [120] M. D. Thompson, G. S. Smith, K. D. Berlin, E. M. Holt, B. J. Scherlag, D. Van der Helm, S. W. Muchmore, K. A. Fidelis, *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 780.
- [121] O. Chuzel, O. Riant, in *Chiral Diazaligands for Asymmetric Synthesis* (Eds.: M. Lemaire, P. Mangeney), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2005**, 59.
- [122] D. Hoppe, G. Christoph, in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**,

- [123] P. Comba, S. Hunoldt, M. Morgen, J. Pietzsch, H. Stephan, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8131.
- [124] S. Juran, M. Walther, H. Stephan, R. Bergmann, J. Steinbach, W. Kraus, F. Emmerling, P. Comba, *Bioconjugate Chem.* **2009**, *20*, 347.
- [125] M. Breuning, M. Steiner, *Synthesis* **2008**, *2008*, 2841.
- [126] N. S. Zefirov, *Russ. J. Org. Chem.* **1970**, *6*, 1768.
- [127] S. K. Bhattacharjee, K. K. Chacko, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1999.
- [128] S. Norrehed, M. Erdelyi, M. E. Light, A. Gogoll, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 6292.
- [129] P. Comba, M. Kerscher, A. Roodt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4640.
- [130] P. Comba, M. Kerscher, *Cryst. Eng.* **2003**, *6*, 197.
- [131] P. Comba, A. Hauser, M. Kerscher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4536.
- [132] K. Born, P. Comba, R. Ferrari, G. A. Lawrance, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 458.
- [133] P. Comba, M. Kerscher, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek, Y. Xiong, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5750.
- [134] P. Comba, B. Kanellakopoulos, C. Katsichtis, A. Lienke, H. Pritzkow, F. Rominger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3997.
- [135] P. Comba, S. Kuwata, G. Linti, H. Pritzkow, M. Tarnai, H. Wadepohl, *Chem. Commun.* **2006**, 2074.
- [136] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Kerscher, H. Pritzkow, M. Schatz, S. Schindler, O. Walter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5440.
- [137] P. Comba, J. H. Koek, A. Lienke, M. Merz, L. Tsymbal, P. I. A. WO, 2003104234 (**2003**).
- [138] H. Börzel, P. Comba, R. Hage, M. Kerscher, A. Lienke, M. Merz, P. I. A. WO, 2002048301 (**2002**).
- [139] R. Hage, P. V. Wesenhagen, P. I. A. WO, 2008003652 (**2008**).
- [140] P. Comba, C. Lang, C. L. de Laorden, A. Muruganatham, G. Rajaraman, H. Wadepohl, M. Zajaczkowski, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5313.
- [141] P. Comba, M. Merz, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 1711.
- [142] J. Benet-Buchholz, P. Comba, A. Llobet, S. Roeser, P. Vadivelu, H. Wadepohl, S. Wiesner, *Dalton Trans.* **2009**, *30*, 5910.
- [143] K. Born, P. Comba, A. Daubinet, A. Fuchs, H. Wadepohl, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 36.
- [144] H. Borzel, P. Comba, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2001**, 97.
- [145] A. Muruganatham, Dissertation, (Heidelberg), **2009**.
- [146] J. Benet-Buchholz, P. Comba, A. Llobet, S. Roeser, P. Vadivelu, S. Wiesner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3315.
- [147] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [148] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2007**.
- [149] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [150] A. St-Amant, *Rev. Comp. Chem.* **1996**, *7*, 217.
- [151] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [152] J. C. Slater, *Physical Review* **1929**, *34*, 1293.
- [153] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [154] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [155] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.

- [156] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [157] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- [158] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [159] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [160] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [161] A. D. Becke, *J. Chem. Phys. B* **1993**, *98*, 5648.
- [162] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- [163] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, *30*, 57.
- [164] S. F. Boys, *Proc. R. Soc. (London) A* **1950**, *200*, 542.
- [165] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2657.
- [166] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [167] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *809*, 3265.
- [168] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [169] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [170] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057.
- [171] R. Ahlrichs, F. Weigand, *Phys. Chem.* **2005**, *7*, 3297.
- [172] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- [173] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*.
- [174] A. Austin, G. A. Petersson, M. J. Frisch, F. J. Dobek, G. Scalmani, K. Throssell, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4989.
- [175] *Gaussian 09, Revision D.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, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, **2013**.
- [176] M. Orozco, F. J. Luque, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4187.
- [177] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [178] S. Miertuš, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239.
- [179] J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, J. Tomasi, R. Bonaccorsi, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 778.
- [180] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.
- [181] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [182] B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10506.
- [183] J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, *J. Mol. Struct.* **1999**, *464*, 211.
- [184] S. P. de Visser, M. G. Quesne, B. Martin, P. Comba, U. Ryde, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 262.
- [185] A. D. Becke, *J. Chem. Phys. B* **1993**, *98*, 5648.

- [186] M. Cossi, B. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 253.
- [187] B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 5151.
- [188] M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 3032.
- [189] M. Cossi, G. Scalmani, N. Raga, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 43.
- [190] J. Krzystek, J. England, K. Ray, A. Ozarowski, D. Smirnov, L. Que, J. Telsler, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3483.
- [191] J. England, J. Prakash, M. A. Cranswick, D. Mandal, Y. Guo, E. Munck, S. Shaik, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7828.
- [192] A. N. Biswas, M. Puri, K. K. Meier, W. N. Oloo, G. T. Rohde, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2428.
- [193] J. Prakash, G. T. Rohde, K. K. Meier, E. Münck, L. Que, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 11055.
- [194] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 1.
- [195] F. Weinhold, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **1998**, 1792.
- [196] *NBO 6.0*, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, University of Wisconsin, Madison, **2013**.
- [197] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, 34, 1429.
- [198] J.-U. Rohde, J.-H. In, M. H. Lim, W. W. Brennessel, M. R. Bukowski, A. Stubna, E. Müncker, W. Nam, L. Que Jr, *Science* **2003**, 299, 1037.
- [199] H. A. Jahn, E. Teller, in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 161, The Royal Society, **1937**, 220.
- [200] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
- [201] Die Werte für die Spindichten nach Mulliken sind nicht als halb-zahlige Elektronenspins sondern als Differenz der Spin- α und Spin- β -Elektronen zu lesen. Ein Wert von 1.000 entspricht somit einem ungepaarten Spin- α -Elektron und nicht zweien.
- [202] K. P. O'Halloran, C. Zhao, N. S. Ando, A. J. Schultz, T. F. Koetzle, P. M. B. Piccoli, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. Bobyr, M. L. Kirk, S. Knottenbelt, E. C. Depperman, B. Stein, T. M. Anderson, R. Cao, Y. V. Geletii, K. I. Hardcastle, D. G. Musaev, W. A. Neiwert, X. Fang, K. Morokuma, S. Wu, P. Kögerler, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7025.
- [203] H. B. Gray, C. R. Hare, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 363.
- [204] C. J. Ballhausen, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 111.
- [205] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.
- [206] M. Atanasov, P. Comba, B. Martin, V. Müller, G. Rajaraman, H. Rohwer, S. Wunderlich, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1263.
- [207] O. Salomon, M. Reiher, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 4729.
- [208] J. E. Meany, V. Minderhout, Y. Pocker, *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 204.
- [209] G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 334.
- [210] H. P. Hratchian, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 9918.
- [211] H. P. Hratchian, H. B. Schlegel, *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1, 61.
- [212] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 962.
- [213] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics* **2009**, 28, 3727.
- [214] *ADF2014*, <http://www.scm.com>, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, Niederlande, **2014**.

-
- [215] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [216] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- [217] K. Born, P. Comba, R. Ferrari, G. A. Lawrance, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 458.
- [218] P. E. M. Siegbahn, J. Almlöf, A. Heiberg, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2384.
- [219] C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, P. R. Taylor, N. C. Handy, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1469.
- [220] P. Comba, H. Rudolf, H. Wadepohl, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2724.
- [221] J. G. Osteryoung, R. A. Osteryoung, *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 101A.
- [222] L. Ramaley, M. S. Krause, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1362.
- [223] M. S. Krause, L. Ramaley, *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1365.
- [224] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
- [225] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255.
- [226] C. H. Hassall, in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**,
- [227] V. K. Aggarwal, Z. Gultekin, R. S. Grainger, H. Adams, P. L. Spargo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2771.
- [228] G. Jander, K. F. Jahr, *Maßanalyse*, De Gruyter, Berlin, **2002**.
- [229] This research was supported in part by the bwHPC initiative and the bwHPC-C5 project (bwHPC and bwHPC-C5 (<http://www.bwhpc-c5.de>) funded by the Ministry of Science, Research and the Arts Baden-Württemberg (MWK) and the Germany Research Foundation (DFG)) provided through associated compute services of the JUSTUS HPC facility at the University of Ulm.
- [230] P. Comba, M. Kerscher, M. Jakob, *Inorg. Synth.* **2004**, *35*, 70.