

Teilprojekt A1

Theoretische Aspekte der heterogenen und homogenen Katalyse: Quantenchemische Untersuchungen und Molecular Modeling

Prof. Dr. N. Rösch

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,

Technische Universität München, 85747 Garching

Ziel der Arbeiten des Teilprojekts (TP) ist die Charakterisierung homogen- und heterogenkatalytischer Reaktionen mit Hilfe theoretischer Methoden im Hinblick auf die Bestimmung aktiver Spezies und die Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Als zentrale Einrichtung des Forschungsverbundes wurden während der Berichtsperiode schwerpunktmäßig folgende Fragenkomplexe in Kooperation mit experimentell arbeitenden Teilprojekten untersucht:

- Olefinepoxidierung mit Methyltrioxorhenium (TP B1, Prof. Herrmann, TU München)
- Heck-Reaktion (TP B1, Prof. Herrmann, TU München)
- Sauerstoff-Transfer mit Dimethyldioxiran (TP B3, Prof. Adam, Universität Würzburg)
- Metalloxide, getragene Metallpartikel und Zeolith-Katalysatoren (TP A2, Prof. Knözinger, LMU München)

1. Olefinepoxidierung mit Methyltrioxorhenium (MTO)

Ein thematischer Schwerpunkt lag in der Untersuchung des Mechanismus der Olefinoxidation durch $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.^{5,9,14,21} Nach einem Studium der elektronischen Eigenschaften (Reaktivität und Lewis-Azidität) von ausgewählten Re-Peroxokomplexen,^{9,14,21} wurden verschiedene Reaktionspfade im Katalysesystem $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ untersucht. Auf der Basis von Dichtefunktional(DF)-Rechnungen wurden zwei konkurrierende mechanistische Hypothesen betrachtet. Zum einen kann ein Olefin direkt ein Sauerstoffatom einer Peroxogruppe angreifen (Sharpless), was zu einer Drei-

ringstruktur im Übergangszustand führt. Zum anderen kann das Olefin eine Re-O-Bindung einer Peroxogruppe angreifen und zu einem intermediären Fünfring führen (Mimoun).

Die Rhenium-Verbindungen. Der Einfluß des Liganden R im System $RReO_3$ wurde quantenchemisch für R = Alkyl (CH_3), σ -Aryl ($\eta^1-C_6H_5$) und π -Aryl ($\eta^5-C_5H_5$) untersucht.^{5,14} DF-Rechnungen erbrachten eine sehr gute Beschreibung der elektronischen Struktur, die sich in der präzisen Wiedergabe der Valenz-Photoionisierungsspektren der drei Verbindungen widerspiegelt. Die katalytische Aktivität dieser Verbindungen nimmt mit zunehmender Stabilität ab, die mit der Donorfähigkeit des jeweiligen Liganden R korreliert, wie eine Analyse der Ladungsverteilung in den verschiedenen Verbindungen ergab. Zur Untersuchung und Bewertung der Lewis-Azidität des betrachteten Katalysatorsystems wurden DF-Rechnungen an den NH_3 -Basenaddukten der Modell-Verbindungen CH_3MO_3 (M = Tc, Re) durchgeführt.^{14,21} Unter Berücksichtigung skalarrelativistischer Effekte^{7,13} konnte eine hervorragende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Geometrie- und Schwingungsdaten erzielt werden. Die verringerte Reaktivität des Basenadduktes $CH_3ReO_3 \cdot NH_3$ läßt sich als synergistischer Effekt elektronischer und sterischer Faktoren erklären: Mit der Erhöhung der Ligandenzahl steigt der sterische Anspruch am Metallzentrum an, gleichzeitig verringert sich die Elektrophilie des Metalls durch den Ladungstransfer von der Lewis-Base. Im Vergleich der analogen Tc- und Re-Verbindungen konnte die Selektivität von Re-MTO als Epoxidationskatalysator verglichen mit Tc-MTO oder OsO_4 , die die Diol-Bildung katalysieren, als relativistischer Effekt identifiziert werden.^{14,21}

Der Reaktionsweg. Entsprechend unserer kombinierten Mehrmethoden-Strategie (siehe Kapitel 5) wurden die Geometrien und Energien von Intermediaten und Übergangszuständen mit verschiedenen Methoden berechnet. Hieraus ergab sich, daß die stufenweisen Peroxidierungen von MTO mit H_2O_2 nahezu isotherm verlaufen. Die Übertragung eines Sauerstoffatoms auf das Olefin liefert somit die thermodynamische Triebkraft der Epoxidierungsreaktion, wobei etwa 30 kcal/mol frei werden. Mit steigendem

Peroxidierungsgrad wird die Bindungsenergie zwischen dem Aquo-Liganden und der Rhenium-Verbindung größer. Beim Methyl-oxo-bis(2-peroxo)-rhenium(VII)-Hydrat ($\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) beträgt sie 21,7 kcal/mol. In Anwesenheit von Wassermolekülen ist deswegen bei der Untersuchung der Reaktionspfade von einem wasserkoordinierten Komplex auszugehen, obwohl die Aktivierungsenergien ohne Beteiligung eines koordinierenden Wasserliganden etwa 4 kcal/mol niedriger liegen als mit Wasserliganden. Experimentelle Arbeiten haben gezeigt, daß der Bis-Peroxo-Komplex $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die katalytisch aktive Spezies im Katalysezyklus darstellt, was durch die von uns berechneten Aktivierungsenergien bestätigt werden konnte.

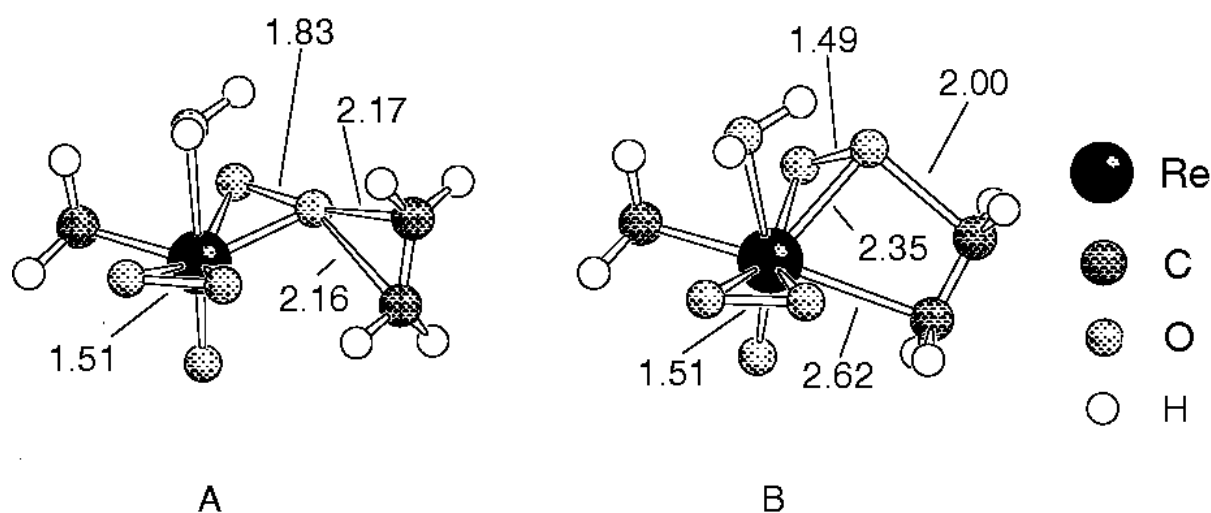


Abb. 1: Spirozyklischer Übergangszustand **A** (Sharpless-Mechanismus) und Übergangszustand beim Angriff auf eine Re-O-Bindung **B** (Mimoun-Mechanismus). Abstände in Å.

Ziel der mechanistischen Untersuchungen am Bis-Peroxo-Komplex $\text{CH}_3\text{ReO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ war eine Differenzierung zwischen den zwei obengenannten Reaktionspfaden. Dem spirozyklischen Übergangszustand **A** (Abb. 1) entspricht eine Aktivierungsenergie von 7,8 kcal/mol, die Aktivierungsbarriere des entsprechenden Mono-Peroxo-Komplex ist mit 14,9 kcal/mol doppelt so hoch. Im Übergangszustand ist die Re-O-Bindung des angegriffenen Sauerstoffatoms etwas länger als im stabilen Komplex, wohingegen die Re-O-Bindung des zweiten Sauerstoffatoms der angegriffenen Peroxogruppe gegenüber der Gleichgewichtsstruktur verkürzt ist. Die Peroxobindung ist deutlich

aufgeweitet. Der Abstand der Kohlenstoffatome zum angegriffenen Sauerstoffatom ist im Vergleich zum Epoxidmolekül mit etwa 2,2 Å noch sehr groß; die Struktur des Ethens entspricht weitgehend seiner Gleichgewichtsgeometrie (früher Übergangszustand). Der Übergangszustand zerfällt dann in ein metastabiles Intermediat, in dem das gebildete Epoxidmolekül noch mit einer Energie von 9,7 kcal/mol an das Rheniumzentrum gebunden ist. Die Länge der entsprechenden Re-O-Bindung beträgt 2,6 Å.

Ein alternativer Reaktionspfad führt über einen Angriff des Ethens auf eine Re-O-Bindung einer Peroxogruppe, wobei ein intermediärer Komplex mit einem Fünfring entsteht, aus welchem unter Bildung des Mono-Peroxo-Komplexes ein Epoxid-Molekül eliminiert werden muß. Die Barriere zum entsprechenden Übergangszustand **B** (Abb. 1) ist mit 31,0 kcal/mol wesentlich höher als diejenige des spirozyklischen Reaktionsweges, so daß der direkte Angriff eines Olefins auf ein Sauerstoffatom einer Peroxogruppe als Mechanismus für die Olefinepoxidierung durch $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ deutlich bevorzugt ist.

2. Heck-Reaktion

Bei der Heck-Reaktion erfolgt eine C-C-Kupplung, wobei ein vinyllisches H-Atom unter Halogenwasserstoffabspaltung durch eine Vinyl-, Aryl- oder Benzylgruppe ersetzt wird. Die Aktivität des in der Reaktion verwendeten Pd-Katalysators konnte jüngst durch Stabilisierung mit zwei Carbenliganden vom Typ 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden beträchtlich gesteigert werden. Im Unterschied zur klassischen Heck-Reaktion mit Phosphanliganden bleibt das Carben während der ganzen Reaktion an das Pd gebunden. Dennoch muß eine Koordinationsstelle am Pd für das Olefin geschaffen werden. Denkbar ist, daß das Halogen austritt und die Reaktion über kationische Zwischenstufen verläuft. Ziel unserer Untersuchung war, durch DF-Rechnungen Einblick in den Mechanismus der Heck-Reaktion für das carbenstabilisierte System zu erhalten. Für die Berechnungen wurde der im Experiment verwendete Carbenligand 1,3-Dimethylimidazol-2-yliden durch ein geeignetes kleineres Modell ersetzt. Im Hinblick auf ihre Bedeutung in der Heck-Reaktion wurde die Natur der Palladium-Carbenbindung untersucht.^{14,24} Car-

bene vom Imidazoltyp sind starke σ -Donoren; die $M-d_{\pi} \rightarrow C-p_{\pi}$ -Rückbindung spielt im Gegensatz zu alkylsubstituierten Carbenen nur eine untergeordnete Rolle.

Wir haben einen neuen Ligandentyp vorgeschlagen, der aus einem Carben- und einem Phosphanrest besteht, die über eine CH_2 -Brücke verbunden sind. Dieser Ligand könnte bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus besonders hilfreich sein, denn sein Carbenteil stabilisiert den Komplex, während sich die schwächere Pd-Phosphan-Bindung öffnen kann, um eine Koordinationsstelle für das Olefin freizumachen. Für das Dicarben- und Phosphan-Carbensystem wurden Intermediate und Übergangszustände berechnet und Aussagen zur Energetik der Reaktion gemacht.

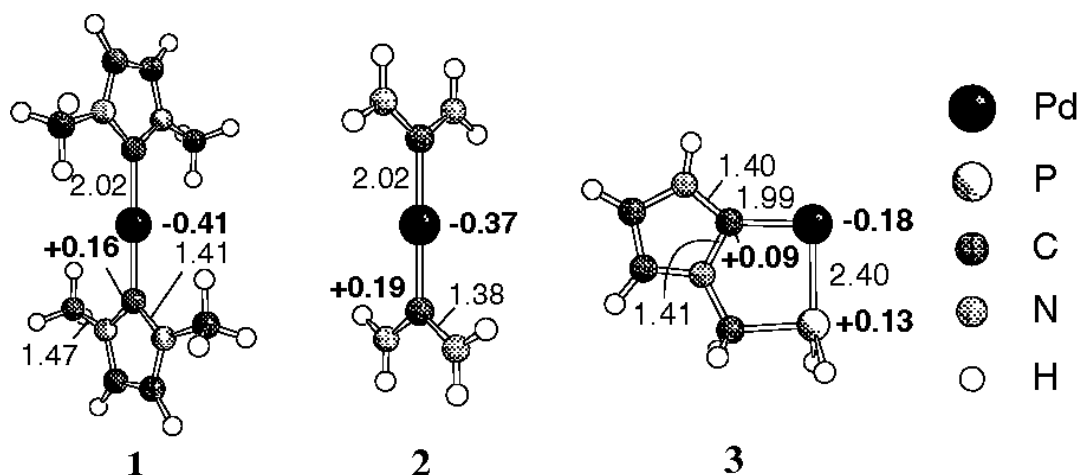


Abb. 2: Optimierte Strukturen von Pd-Komplexen: mit experimentell synthetisierten Liganden (1), mit Modellliganden (2) und mit hypothetischem Phosphan-Carbenliganden (3). Bindungslängen in Å, Mullikenladungen (fett) in au.

Die Palladium-Carbenbindung.¹⁴ Die Geometrien der Palladium-Carbenkomplexe sind in Abb. 2 dargestellt. Die berechneten Pd- C_C -Bindungslängen liegen im Bereich von Pd-C-Einfachbindungen (1.99 Å - 2.05 Å). Eine Analyse der MOs der Palladiummonocarbenkomplexe zeigt, daß die σ -Bindung über eine Drei-Orbitalwechselwirkung aus dem lone-pair des Carbenliganden, Pd 5s und $4d_{z^2}$ vermittelt wird. Das HOMO des Komplexes ist ein n_{σ} -Orbital, das hauptsächlich am Pd lokalisiert ist. Die π -Bindung ist äußerst schwach, da das Carben- π^* -Orbital energetisch weit über den Pd d-

Orbitalen liegt. Die Bindungsenergie beider Carbenliganden beträgt 114,1 kcal/mol in **1** und 112,4 kcal/mol in **2**. Diaminocarben ist ein geeignetes Modell für ein Carben vom Imidazoltyp.

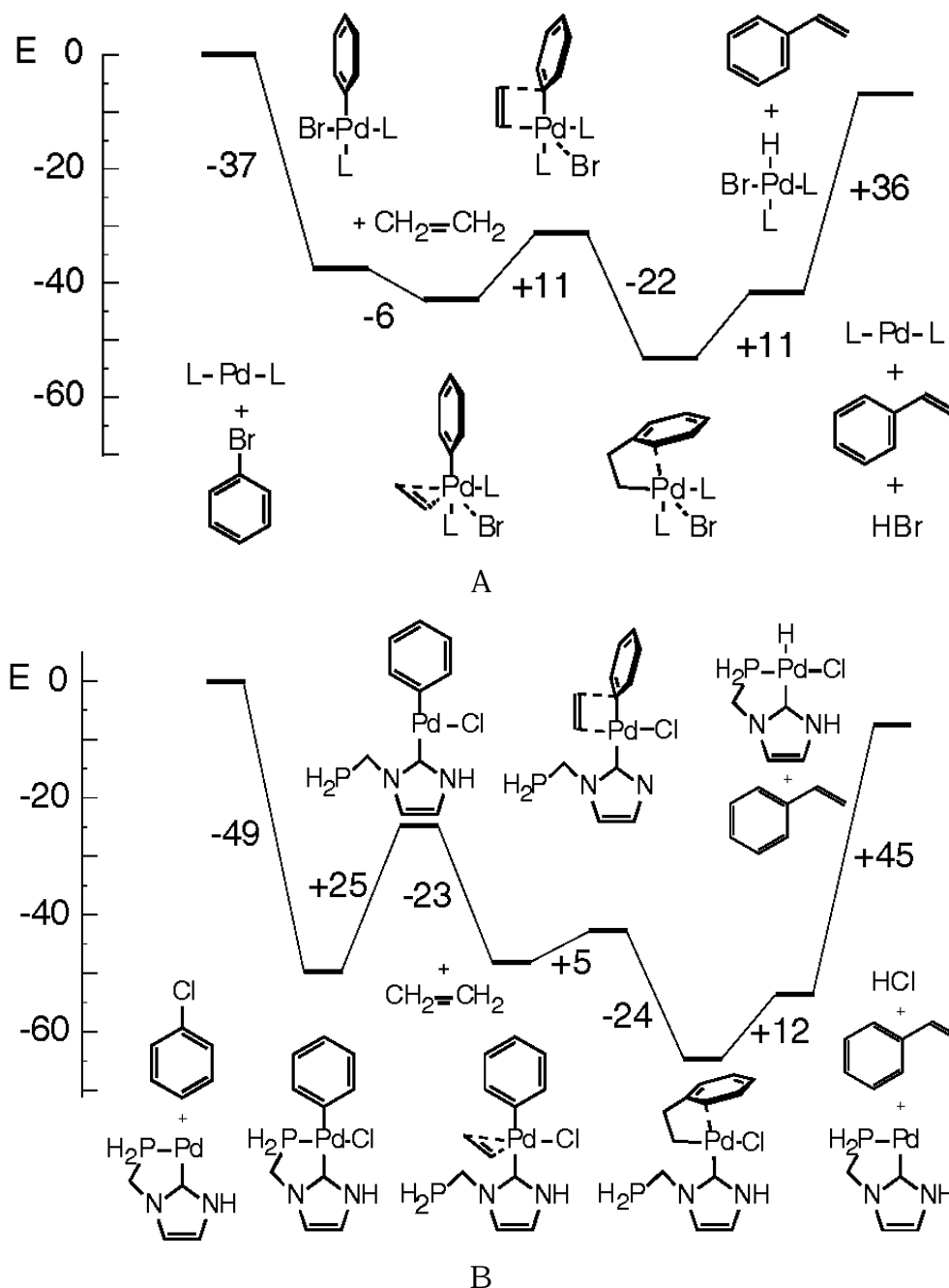


Abb. 3: Energieprofil der Heck-Reaktion mit (A) zwei Carbenliganden und (B) einem Carben-Phosphanliganden (Energie E in kcal/mol)

Der Reaktionsweg.^{15,24} In Abb. 3 sind die Reaktionsprofile für (A) das Pd/Dicarbene- und (B) das Pd/Carbene/Phosphansystem gezeigt. Der erste Schritt ist die oxidative Addition des Arylhalogenids, welche zu einem quadratisch-planaren Pd(II)-Komplex führt. In beiden Fällen handelt es sich um

einen stark exothermen Prozeß. Für den erfolgreichen Verlauf der Heck-Reaktion ist die relative Anordnung der Liganden (cis-trans) von Bedeutung. Damit das Olefin (in der Rechnung: Ethen) an das Pd-Zentrum koordinieren kann, muß jeweils eine Koordinationsstelle freigemacht werden. Im Dicarbensystem nimmt das Ethen die Stelle des Br-Atoms ein, das als Br⁻ in der Nähe des Komplexes verbleibt. Im Chelatkomplex wird die relativ schwache Pd-P-Bindung gebrochen. In beiden Fällen steht die C=C-Achse des Ethens senkrecht zur Koordinationsebene am Pd. Im Übergangszustand der Insertion ist die C-C-Bindung des Ethens nahezu parallel zur Pd-C_{Ph}-Bindung ausgerichtet. Es bildet sich ein Intermediat, in dem der Phenylring über das β-C-Atom an das Pd-Atom koordiniert. Durch β-H-Eliminierung wird Styrol abgespalten. Die freie Koordinationsstelle wird durch das Br-Atom bzw. den Phosphanrest besetzt. Der katalytisch aktive Pd(0)-Komplex wird durch Abspaltung von HX (X = Br, Cl) regeneriert. Die Gesamtreaktion ist leicht exotherm, etwa 7 kcal/mol.

3. Sauerstoff-Transfer mit Dioxiran

Dimethyldioxiran kann Kohlenwasserstoffe unter milden Bedingungen zu den entsprechenden Alkoholen oxidieren. Aufgrund der äquivalenten Bindungsstärke (C-H, H-H ≈ 108 kcal/mol) wurde am Modellsystem Dioxiran + H₂ die Aktivierung von C-H-Einfachbindungen untersucht. Dioxiran wurde zusammen mit seinen beiden stabilen reaktiven Isomeren, dem diradikalischen Dioxymethan (DOM) und dem ionischen Peroxymethylen (DOZ) untersucht. DF-Rechnungen für Dioxiran geben sehr gut die experimentelle Geometrie wieder; außerdem stimmen die DF-Resultate für Dioxiran und DOZ sehr gut mit den Ergebnissen genauer post-Hartree-Fock-Rechnungen (MP2, CAS-SCF) überein.²⁵

Der Zerfall von Dioxiran zu Ameisensäure wurde mit der CAS-Methode genauer untersucht. Die Öffnung der O-O-Bindung verläuft über eine Barriere von etwa 12 kcal/mol zu dem um 2 kcal/mol stabileren DOM. Über eine 1,2-H-Verschiebung entsteht Ameisensäure (E_a = 15 kcal/mol).

Für den Reaktionsmechanismus der Oxidation am Modellsystem Dioxiran + H₂ ergab sich, daß kein direkter Sauerstofftransfer von Dioxiran aus

stattfindet, sondern H_2 mit DOM zu Methandiol als Produkt reagiert ($E_a = 8 \text{ kcal/mol}$ CAS-SCF/CAS-MP2). Dieser neu vorgestellte Additions-Mechanismus sollte als alternativer Reaktionspfad auch bei den Epoxidierung von Olefinen berücksichtigt werden.

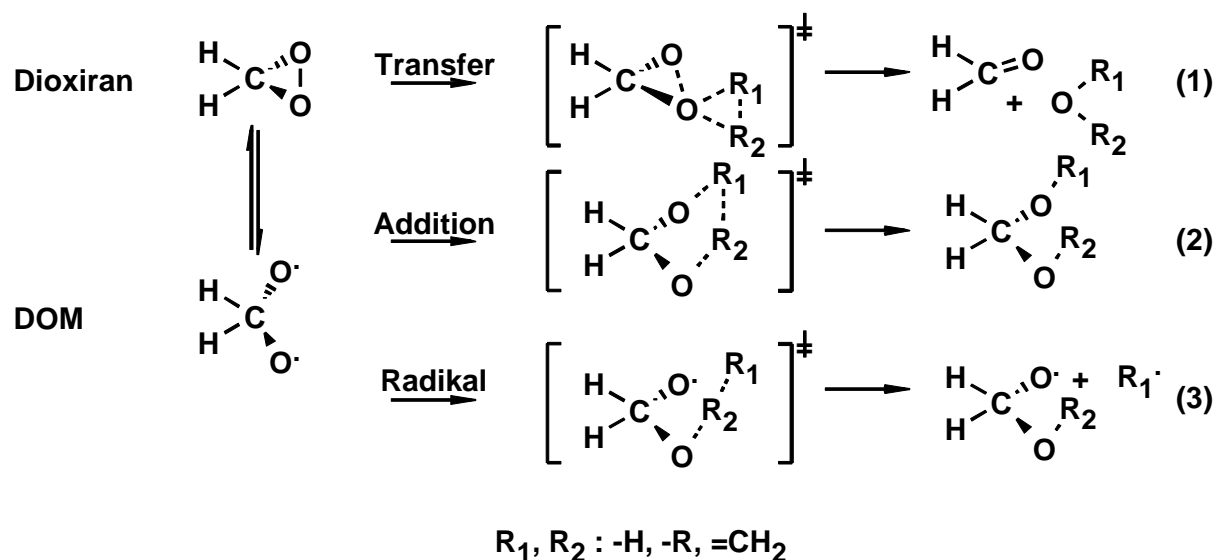


Abb. 4: Reaktionsschema für den Sauerstofftransfer mit Dioxiran. (1) direkter Transfer, (2) Additions- und (3) Radikalketten-Mechanismus

Als weiteren Mehrstufenmechanismus konnten wir den diskutierten Radikalketten-Mechanismus bestätigen. Die Barriere für den entsprechenden Initialisierungsschritt, die Addition eines Wasserstoffatoms an ein Sauerstoffzentrum ist mit 12 kcal/mol etwas höher als für den Additionsmechanismus (3), könnte aber für Kohlenwasserstoffe $R_1 \neq \text{H}$ durch deren größeren sterischen Anspruch begünstigt sein. Da das gebildete H-Radikal räumlich weit von den reaktiven Zentren entfernt ist, sollten Diffusionseffekte für die weitere Kinetik bestimmend sein. Diese radikalischen Reaktionsmechanismen bieten eine Erweiterung des Reaktionsspektrums von Dioxiran und interessante Aspekte in der homogenen Katalyse; weitere Untersuchungen sind in Arbeit.²⁵

4. Heterogene Katalysatoren: Metalloxide, Zeolithe und getragene Metallsysteme^{11,12}

4.1. Adsorptionskomplexe von CO und CH₄-Sonden für Metalloxide und Zeolithe

CO als Sonde für Lewis-azide Adsorptionsplätze in Zeolithen und Al₂O₃.

Mit der DF-Methode wurden Clustermodelle von starken und mittelstarken Lewis-aziden Adsorptionsplätzen auf Aluminiumoxid und in Zeolithen untersucht.¹⁻³ Eine „constrained space orbital variation“-Analyse (CSOV) der auf dem kationischen Al-Zentrum adsorbierten CO Moleküle zeigte,¹⁰ daß die wesentlichen Beiträge zur Adsorptionsenergie von Ladungsübertragung auf Al und der Polarisierung von CO stammen. Ein Vergleich gemessener und berechneter C-O-Frequenzverschiebungen unterstützt die Hypothese, daß Lewis-azide Zentren auch in Form vierfach-koordinierter Al-Kationen in Oxiden existieren können.

CH₄-Sonde für M⁺-Kationen in Zeolithen. DF-Rechnungen zu Struktur, Bindung und Schwingungen von Methan, welches auf Alkalikationen Na⁺, K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ adsorbiert ist, zeigten, daß gemäß dem einfachsten Modell die Stärke der im wesentlichen elektrostatischen Bindung CH₄-M⁺ innerhalb der Gruppe abnimmt. Zur Reproduktion schwingungsspektroskopischer Ergebnisse für CH₄ auf kationischen Adsorptionsplätzen in Zeolithen sind realistischere Modelle erforderlich, welche neben M⁺-Kationen ein Fragment der zeolithischen Umgebung enthalten.

4.2. Übergangsmetallspezies in Zeolith-Hohlräumen und auf Oxidträgern

Eine weit verbreitete Klasse von Katalysatoren besteht aus Übergangsmetallen, die auf oxidischen Substraten adsorbiert bzw. in deren Hohlräume eingeschlossen sind. Drei derartige Systeme, die wichtige Aspekte der starken Metall-Substrat-Wechselwirkung illustrieren, wurden untersucht.^{4,6,8,16,17}

Protonierung von Pd_n-Clustern in Zeolithen.⁴ Metallpartikel in Zeolith-Hohlräumen werden oft als protonierte Spezies angesehen. Kleine Pd_n-Cluster in Pd/NaHY wurden experimentell als elektronenarm und protoniert charakterisiert. Um diese Hypothese zur Protonierung von Palladiumspezies

in Zeolithen zu überprüfen, wurden DF-Rechnungen an nackten und protonierten Clustern Pd_n (n=4, 6) sowie an ihren Komplexen mit der Sonde CO durchgeführt. In Übereinstimmung mit experimentellen Daten führt die Protonierung zu einer Abnahme der CO-Adsorptionsenergie und zu einer Zunahme der C-O-Vibrationsfrequenz. Berechnete Protonenaffinitäten der Pd_n-Cluster sind sogar größer als diejenige der starken Base NH₃. Dieses Ergebnis stützt somit die Hypothese, daß elektronenarme [Pd_nH_x]^{x+}-Spezies als Folge der Wechselwirkung von Gast-Metallteilchen mit zeolithischen Protonen gebildet werden.

Isolierte Metallatome auf MgO(001).^{16,17} Die Adsorption isolierter Metallatome auf einer Oberfläche stellt den ersten Schritt zur Bildung getragener Metallpartikel bzw. eines metallischen Films dar. Die Bindung von neun Übergangsmetallatomen, adsorbiert auf den Oxidanionen einer idealen MgO(001)-Oberfläche, wurden anhand von DF-Rechnungen analysiert. Es konnte gezeigt werden, daß einige der untersuchten Adsorbate, nämlich Cu, Ag, Au, Cr and Mo, schwache Bindungen (etwa 8 kcal/mol) ausbilden; die Wechselwirkung wird durch Polarisierung und Dispersionswechselwirkung verursacht, Substratorbitale mischen nur wenig ein. Andererseits gehen Übergangsmetallatome wie Ni, Pd, Pt und W ziemlich starke, kovalent-polare Bindungen von ungefähr 20-25 kcal/mol mit den Oxidionen ein. Für Cu, Ni und Pd wurde ein alternativer Adsorptionsplatz (verbrückend über zwei Oxidanionen), betrachtet und energetisch ungünstiger gefunden;¹⁷ eine entsprechende Hypothese, die zur Interpretation verschiedener EXAFS-Experimenten herangezogen worden war, wurde damit zurückgewiesen.

Metallcluster adsorbiert auf MgO(001).⁶ Die DF-Untersuchung der Wechselwirkung quadratischer Ni₄- und Cu₄-Cluster mit einer MgO(001)-Oberfläche zeigte eine schwache Adhäsion von Cu₄ auf MgO, 35 kcal/mol, und eine Adhäsionsenergie von 60 kcal/mol für Ni₄. Die auf MgO adsorbier-ten Übergangsmetallcluster behalten ihre „Clusteridentität“, denn die Metall-Metall-Bindung wird bei Adsorption zwar geschwächt, aber die Wechselwirkung mit dem Substrat reicht nicht aus, um eine pseudomorphe Struktur, bei der die Metallatome direkt auf den O-Anionen sitzen, zu stabili-

sieren. Demnach ist insbesondere für Ni ein dreidimensionales Wachstum der auf MgO(001) adsorbierten Metall-Spezies zu erwarten.

5. Methodenausbau und Metallkomplex-Reaktionen

Reaktionsmechanismen wurden mit einer kombinierten Mehrmethoden-Strategie untersucht. Hierbei wurden die Geometrie und Reaktionsenergien von Intermediaten und Übergangszuständen zunächst mit der kostengünstigen semiempirischen AM1/d-Methode untersucht. Die so gewonnenen Erkenntnisse ermöglichten eine Vorauswahl der mit DF-Methoden zu untersuchenden Reaktionswege. Weitere Einsparungen konnten dadurch erzielt werden, daß DF-Rechnungen zuerst in der Lokale-Dichte-Näherung durchgeführt wurden, und die so erhaltenen Geometrien mit präzisen gradientenkorrigierten Funktionalen nachoptimiert wurden. Die Berücksichtigung relativistischer Effekte erfolgte, wo notwendig, durch die Verwendung effektiver Kernpotentiale, sowie durch einen skalarrelativistischen All-Elektronen-Ansatz. Sterische Effekte großer Liganden (z. B. chirale Induktion) wurden mit Kraftfeld-Methoden (UFF) untersucht. Als Reaktion auf die Erfordernisse im Rahmen des Projektes wurden verschiedene der eingesetzten Verfahren gezielt für die Beschreibung katalytischer Reaktionen verbessert bzw. erweitert. Folgende methodische Entwicklungen im Rahmen des Projektes seien erwähnt:

- Als wesentliche Erweiterung des LCGTO-DF-Programmes der Arbeitsgruppe steht nun eine skalarrelativistische Variante für die Behandlung schwerer Elemente sowie Module zur Berechnung analytischer Energiegradienten zur Verfügung (auch für die relativistische Variante).¹⁴ Damit können Geometrieoptimierung und Lokalisierungen von Übergangszuständen effizient durchgeführt werden.⁷ Außerdem wurden moderne Dichtefunktionalansätze auf der Basis gradientenkorrigierter Austausch-Korrelations-Potentiale implementiert, ferner ein Modul zur Bestimmung von stationären Zuständen, und hier insbesondere für Übergangszustände, sowie ein Modul zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen. Weiter wurden methodische Ergänzungen zur verbesserten Beschreibung von Clustermodellen für Metalloxid-Oberflächen mit Hilfe von „Total-Ion-Model“-Potentialen durchgeführt²³ so-

wie die Constrained-Space-Orbital-Analyse erstmals für DF-Verfahren implementiert.¹

- Zur Beschreibung von Übergangsmetallen wurde das erweiterte semiempirische Verfahren AM1/d für ausgewählte 4d-Elemente (u.a. Pd und Re) parametrisiert. Ferner wurden Module zur Untersuchung von Lösungsmiteleinflüssen (Kontinuuumsmethode) und zur Lokalisierung von Übergangszuständen implementiert.
- Das „Universal Force Field“ (UFF) in Verbindung mit dem Valbond-Ansatz wurde in der Arbeitsgruppe zur Untersuchung sterischer Einflüsse von Übergangsmetallkomplexen erfolgreich etabliert.

Eine umfassende Evaluierung der obengenannten Methodenentwicklungen erfolgte anhand von Studien zur Stickstoffaktivierung durch Mo(III)-Komplexe^{18,22} sowie des Mo-Reaktionszentrums von Xanthin-Oxidase.¹⁹

6. Veröffentlichungen (in zeitlicher Reihenfolge)

- (1) K. M. Neyman, S. Ph. Ruzankin, N. Rösch: Adsorption of CO Molecules on a MgO(001) Surface: Model Cluster Density Functional Study Employing a Gradient-Corrected Potential, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 546-554 (1995).
- (2) K. M. Neyman, P. Strodel, S. Ph. Ruzankin, N. Schlenzog, H. Knözinger, N. Rösch: N₂ and CO Molecules as Probes of Zeolite Acidity: An Infrared Spectroscopy and Density Functional Study, *Catal. Lett.* **31**, 273-285 (1995).
- (3) P. Strodel, K. M. Neyman, H. Knözinger, N. Rösch: Acidic Properties of [Al], [Ga] and [Fe] Isomorphously Substituted Zeolites: Density Functional Study of the Complexes with a Probe CO Molecule, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 547-552 (1995).
- (4) A. L. Yakovlev, G. M. Zhidomirov, K. M. Neyman, V. A. Nasluzov, N. Rösch: Electron-Deficient Palladium Clusters in Zeolites and Their Complexes with Probe CO Molecules. A Density Functional Model Cluster Study, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 413-417 (1996).
- (5) S. Köstlmeier, O. D. Häberlen, N. Rösch, W. A. Herrmann, B. Solouki, H. Bock: Density Functional Study on the Electronic Structure of Trioxorhenium Organyls, *Organometallics* **15**, 1872-1878 (1996).
- (6) G. Pacchioni, N. Rösch: Supported Nickel and Copper Clusters on MgO(100): a First-Principles Calculation on the Metal/Oxide Interface, *J. Chem. Phys.* **104**, 7329-7337 (1996).
- (7) V. A. Nasluzov, N. Rösch: Density Functional Based Structure Optimization for Molecules Containing Heavy Elements: Analytical Energy Gradients

- of the Douglas-Kroll-Hess Approach to the LCGTO-DF Method, *Chem. Phys.* **210**, 413-425 (1996).
- (8) A. L. Yakovlev, K. M. Neyman, G. M. Zhidomirov, N. Rösch: Interaction of CO Molecules With an Electron-Deficient Pt Atom in Zeolites: A Density Functional Model Cluster Study, *J. Phys. Chem.* **100**, 3482-3487 (1996).
- (9) S. Köstlmeier, G. Pacchioni, W. A. Herrmann, N. Rösch: Structure and Properties of Dimer, Trimer, and Tetramer Aggregates of Methyltrioxorhenium (MTO): An Ab Initio Study, *J. Organomet. Chem.* **514**, 111-117 (1996).
- (10) K. M. Neyman, V. A. Nasluzov, G. M. Zhidomirov: A Density Functional Study of CO Adsorption on Three- and Five-Coordinate Al in Oxide Systems, *Catal. Lett.* **40**, 183-188 (1996).
- (11) N. Rösch, K. M. Neyman, U. Birkenheuer, S. Krüger, V. A. Nasluzov: Density Functional Cluster and Slab Model Studies of Catalysis-Relevant Adsorption Phenomena on Metal and Oxide Surfaces, *Kinet. Catal.* **37**, 651-660 (1996).
- (12) K. M. Neyman, G. Pacchioni, N. Rösch: Adsorption Complexes on Oxides: Density Functional Model Cluster Studies, in: *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, J. M. Seminario (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 1996, S. 569-620.
- (13) N. Rösch, S. Krüger, M. Mayer, V. A. Nasluzov: The Douglas-Kroll-Hess Approach to Relativistic Density Functional Theory: Methodological Aspects and Applications to Metal Complexes and Clusters, in: *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, J. M. Seminario (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 1996, S. 497-566.
- (14) S. Köstlmeier: „Theoretische Untersuchungen zur elektronischen Struktur homogen- und heterogen-katalytischer Systeme“, Dissertation, TU München 1996.
- (15) P. Gisdakis: „Quantenchemische Untersuchungen an homogen-katalytisch relevanten Übergangsmetallkomplexen. C-C-Kupplung nach Heck und Olefinepoxidierung mit Methyltrioxorhenium“, Diplomarbeit, TU München 1996.
- (16) I. V. Yudanov, G. Pacchioni, K. M. Neyman, N. Rösch: A Systematic Density Functional Study of the Adsorption of Transition Metal Atoms on the MgO(001) Surface, *J. Phys. Chem.* **101** (1997) im Druck.
- (17) K. M. Neyman, S. Vent, G. Pacchioni, N. Rösch: Adsorption of Transition Metal Atoms at Various Sites of MgO(001): Density Functional Study, *Nuovo Cim.* (1997) im Druck.

- (18) K. M. Neyman, V. A. Nasluzov, J. Hahn, C. R. Landis, N. Rösch: Density Functional Study of N₂ Activation by Mo(III) Complexes. Unusually Strong Relativistic Effects in 4d-Metal Complexes, *Organometallics* (1997) im Druck.
- (19) A. A. Voityuk, K. Albert, S. Köstlmeier, V. A. Nasluzov, K. M. Neyman, P. Hof, R. Huber, M. J. Romão, N. Rösch: Prediction of alternative Structures of the Molybdenum Site in Xanthine Oxidase, *J. Am. Chem. Soc.* (1997), im Druck.
- (20) N. Rösch, G. Pacchioni: Density Functional Cluster Calculations on Metal Deposition at Oxide Surfaces, in: Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films: Towards an Understanding of Microscopic Processes in Catalysis, R. M. Lambert und G. Pacchioni (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 1997, im Druck.
- (21) S. Köstlmeier, V. A. Nasluzov, W. A. Herrmann, N. Rösch: Lewis Acidity and Reactivity of Transition Metal Oxo Complexes. Density Functional Studies on CH₃MO₃, M = Tc, Re, *Organometallics* (1997) im Druck.
- (22) J. Hahn, C. R. Landis, V. A. Nasluzov, K. M. Neyman, N. Rösch: Steric Effects on the Dinitrogen Cleavage by Three-Coordinate Molybdenum(III) Complexes: A Molecular Mechanics Study, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- (23) I. V. Yudanov, V. A. Nasluzov, K. M. Neyman, and N. Rösch: Density Functional Cluster Description of Ionic Surfaces: Improvement of the Boundary Conditions for MgO Clusters with the Help of Cation Model Potentials, *Int. J. Quantum Chem.*, eingereicht.
- (24) K. Albert, „Dichtefunktionalstudien an bimetallischen Clustern und zur Palladiumkatalysierten C-C-Kupplung nach Heck“, Dissertation, TU München 1997, in Vorbereitung.
- (25) S. Nagel, „Modellierung von katalytisch relevanten Liganden und Reagenzien“, Dissertation, TU München 1997, in Vorbereitung.