

*Theoretische Untersuchungen zum Mechanismus und zur
Diastereoselektivität von NO_3^\bullet -induzierten selbstterminierenden,
oxidativen Radikalcyclisierungen*



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Tim Dreessen

Kiel 2004

Referentin: Dr. habil. Uta Wille

Korreferent: Prof. Dr. Ulrich Lüning

Tag der mündlichen Prüfung: 09.06.2004

Zum Druck genehmigt: 09.06.2004

Prof. Dr. Wulf Depmeier, Dekan

„Interesting reaction – but what does it mean?“

Tim Burton, *A Nightmare Before Christmas*

„Du sollst dich der Sonne zuwenden, nicht dem Schatten.“

Friedrich Nietzsche

„... solange die dicke Frau noch singt,
ist die Oper nicht zu Ende ...“

Kettcar, *Ich danke der Academy*

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung
von Frau Dr. habil. Uta Wille
am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
und in der School of Chemistry, The University Melbourne
in der Zeit von Juli 2000 bis April 2004 angefertigt.

Frau Dr. habil. Uta Wille möchte ich an dieser Stelle für das vergebene Thema und die äußerst angenehme Betreuung danken. Prof. Dr. Ulrich Lüning danke ich für die Übernahme des Korreferats. Beiden gebührt mein Dank für zahlreiche, fruchtbare wissenschaftliche Diskussionen.

Für weitere wissenschaftliche Diskussionen danke ich ferner Dr. Anke Krüger, Prof. Dr. Rainer Herges, Prof. Dr. Bernd Hartke, Prof. Dr. Stefan Grimme, Prof. Dr. Hendrik Zipse, sowie insbesondere Prof. Dr. Carl H. Schiesser.

Den jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der AKs Lüning und Herges sei für meine Adoption, wertvolle Diskussion, jede Menge Spaß und Freundschaft – auch außerhalb des Instituts – gedankt.

Dr. Torsten Winkler danke ich für die Hatz nach dem Fehlerteufel.

Den „guten Geistern“ der Fachbibliothek Celina Ahrens, Katrin Wagener und Manuela Krannich danke ich für die stets prompte Hilfe.

Mein Dank gilt auch den übrigen Mitarbeitern des Hauses, die mich immer bei meiner Arbeit unterstützt haben. Für die Hilfe im Kampf mit der Bürokratie gebührt mein Dank besonders Regina Meinschmidt.

Für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit geht mein Dank an die Rechenzentren der Universitäten Kiel und Melbourne, sowie Dr. Anke Krüger. Für finanzielle Unterstützung danke ich dem DAAD, der Studienstiftung des deutschen Volkes, der Stipendienstiftung der Universität Kiel und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Arne Stademann bin ich besonders für die während der letzten Jahre entstandene tiefe Freundschaft dankbar. (1%!)

Fern ab des Instituts danke ich der besten Mitbewohnerin der Welt, Tanja Trenkner, für stets aufbauende Worte („Alles wird gut!“ habe ich irgendjemanden schon einmal sagen hören ...) und den einen oder anderen gut gemixten Caipirinha und meinen Freunden für mein wahres Leben. Auch wenn der Platz hier viel zu kurz ist, alle namentlich zu ehren,

Euch allen ein herzliches Dankeschön!

Schließlich danke ich besonderes meinen Eltern für ihre stets rückhaltlose Unterstützung meines ganzen bisherigen Werdegangs.

Kurzdarstellung

Radikalische 5-*exo*-Cyclisierungen sind aufgrund ihrer in der Regel gut nach dem *Beckwith-Houk*-Modell vorhersagbaren Diastereoselektivität in der organisch-chemischen Synthese immer beliebter geworden. Eins der jüngeren Beispiele ist die durch das NO_3^\bullet -Radikal (NO_3^\bullet) induzierte selbstterminierende, oxidative Radikalcyclisierungskaskade (z.B. Abb. 1), deren sehr hohe Diastereoselektivität jedoch oft der Vorhersage widerspricht.

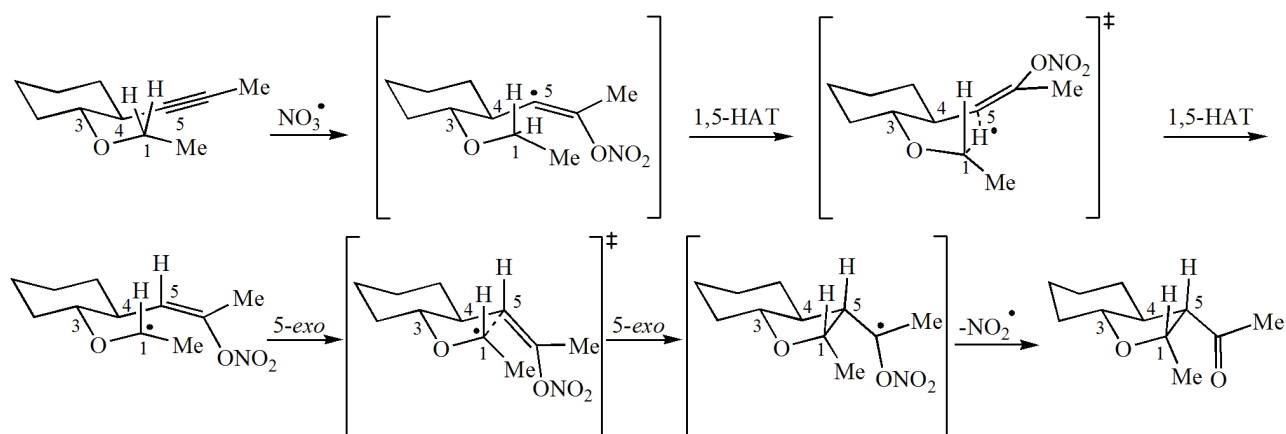


Abb. 1: Untersuchtes Beispiel der NO_3^\bullet -induzierten, selbstterminierenden, oxidativen Radikalcyclisierungskaskade.

Der Mechanismus und die hohe Diastereoselektivität dieser Radikalcyclisierungskaskade wurden mit *ab initio* und Dichtefunktional-Methoden detailliert untersucht. Die Geometrien verschiedener Konformere von reaktiven Zwischenstufen und Übergangszuständen, insbesondere des 1,5-Wasserstoffatomtransfers (1,5-HAT) und der 5-*exo*-Cyclisierung, sowie Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien wurden mit verschiedenen theoretischen Methoden berechnet, um die Konfiguration der Stereozentren C1, C3, C4 und C5 vorhersagen zu können. Des Weiteren wurden tiefere Einblicke in die Struktur alkylsubstituierter NO_3^\bullet -Vinylradikale, sowie in die Leistung verschiedener Hybrid-Dichtefunktionale bei der Berechnung der Struktur von NO_3^\bullet erhalten.

Abstract

5-*exo* radical cyclizations became popular in organic synthesis due to their generally highly predictable diastereoselectivity, according to the *Beckwith-Houk* model. A recent example is the nitrate radical (NO_3^\bullet) induced self-terminating, oxidative radical cyclization cascade (e.g. fig. 1). However its high diastereoselectivity is often in sharp contrast to the prediction.

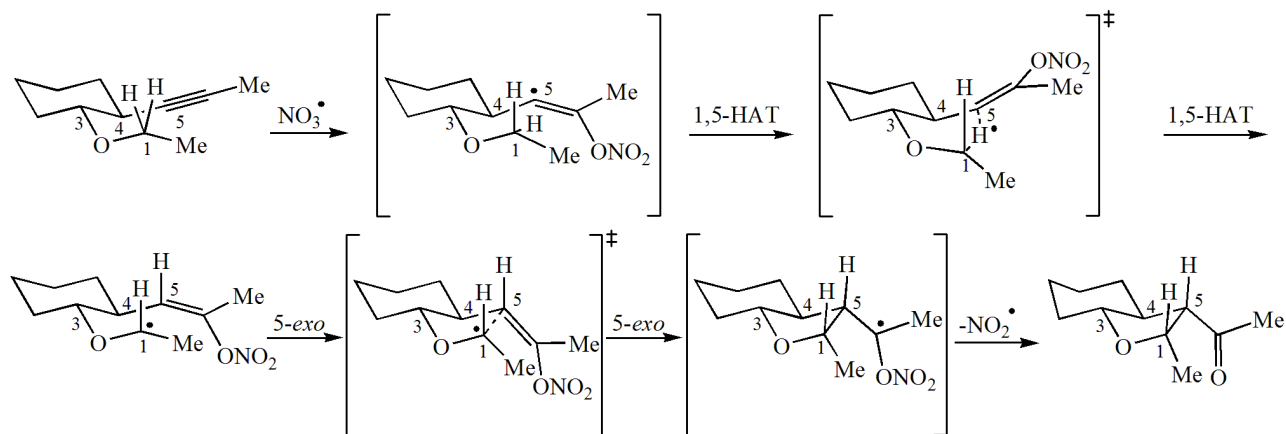


Fig. 1: Example of the NO_3^\bullet induced self-terminating, oxidative radical cyclization cascade.

The mechanism and the high diastereoselectivity of this radical cyclization cascade was examined in detail using *ab initio* and density functional methods. The geometries of various conformations of reactive intermediates and transition states, especially of those of the 1,5 hydrogen atom transfer (1,5-HAT) and of the 5-*exo* cyclization, as well as activation energies and reaction enthalpies were calculated using different theoretical methods in order to predict the configurations of the stereocentres C1, C3, C4 and C5. Furthermore, deeper insight was gained into the structure of alkyl substituted NO_3 -vinyl radicals and on the performance of different hybrid density functionals on calculations of the structure of NO_3^\bullet .

1 Einführung	1
1.1 Stereochemische Aspekte der 5- <i>exo</i> -Radikalcyclisierung	2
1.1.1 Substituenteneinflüsse	4
1.2 Die oxidative selbstterminierende Radikalcyclisierungskaskade	5
1.2.1 Beobachtete Diastereoselektivitäten	9
1.3 Zielsetzung	15
1.4 Computergestützte Chemie	16
1.4.1 <i>Ab initio</i> Verfahren	16
1.4.2 Dichtefunktional-Methoden	17
1.4.3 Basissätze	18
1.4.4 Spinkontamination	18
1.4.5 Details hier verwendeter Methoden	19
1.5 Strategie	19
2 Das Nitrat-Radikal (NO₃•)	20
2.1 Vorkommen und Bedeutung	20
2.2 Struktur	20
2.2.1 In Lösung	20
2.2.2 In der Gasphase	20
2.3 Vor- und Nachteile auf DFT basierender Methoden bei der Betrachtung von NO ₃ • und seinen Reaktionen	21
2.3.1 Zusammenfassung bisheriger DFT-Rechnungen zu NO ₃ •	22
2.3.2 Aktuelle Hybrid-DFT-Methoden	22
2.4 Verwendete Methoden	23
2.5 Resultate und Diskussion	24
2.6 Fazit	29
3 Addition von NO₃• an C≡C-Dreifachbindungen	30
3.1 Verwendete Methoden	30
3.2 Ergebnisse und Diskussion	32
3.2.1 Ethen	32
3.2.1.1 Adduktradikal	32
3.2.1.2 Übergangszustand	35
3.2.2 Ethin	38
3.2.3 Propin	44
3.2.4 2-Butin	47
3.2.5 Vergleich der verwendeten Rechenmethoden	50
3.2.6 Vergleich der verschiedenen Additionsreaktionen	53
3.2.6.1 Ethen – Ethin	53
3.2.6.2 Ethin – Propin – 2-Butin	53
3.2.6.2.a) Einfluss der Methylsubstituenten	55
3.2.6.2.b) Einfluss des Diederwinkels $D_{C=C-N-O}$	55
3.2.6.3 E/Z-Isomerie der NO ₃ •-Alkinaddukte	56
3.2.6.4 Entwicklung der Spindichte während des Additionsverlaufs	57
3.2.6.5 Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von NO ₃ • an Ethen, Ethin, Propin und 2-Butin	58
3.3 Fazit	59

4 1,5-HAT	60
4.1 Mögliche Ausgangskonformationen für den 1,5-HAT.....	60
4.2 Verwendete Methoden.....	62
4.3 Resultate und Diskussion.....	63
4.3.1 Ausgangsstrukturen für den 1,5-HAT.....	63
4.3.2 Übergangszustandskonformationen des 1,5-HAT.....	65
4.3.3 Endkonformationen des 1,5-HAT.....	67
4.3.4 Rotation der Vinylgruppe an C4.....	70
4.3.5 Einfluss der Position der NO ₃ -Gruppe.....	71
4.3.6 Energetischer Verlauf des 1,5-HAT.....	72
4.3.6.1 Untersuchungen auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau.....	72
4.3.6.2 Untersuchungen auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau.....	73
4.4 Fazit.....	74
5 5-exo-Cyclisierung	75
5.1 Mögliche Ausgangskonformationen für die 5-exo-Cyclisierung.....	76
5.2 Verwendete Methoden.....	76
5.3 Resultate und Diskussion.....	77
5.3.1 Untersuchungen auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau.....	77
5.3.1.1 Ausgangsstrukturen für die 5-exo-Cyclisierung.....	77
5.3.1.2 Übergangszustandskonformationen der 5-exo-Cyclisierung.....	79
5.3.1.3 Endkonfigurationen der 5-exo-Cyclisierung.....	81
5.3.1.4 Energetischer Verlauf der 5-exo-Cyclisierung.....	83
5.3.2 Untersuchungen auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau.....	85
5.3.2.1 Übergangszustandskonformere zu 56 und Diastereomere von Zwischenstufe 19d	85
5.3.2.2 Methodenbedingte Unterschiede der Übergangszustände.....	87
5.3.2.3 Energien auf BH-LYP-Niveau.....	88
5.4 Fazit.....	89
6 Zusammenfassung	90
6.1 Im Einzelnen.....	90
6.1.1 NO ₃ [•]	90
6.1.2 Addition von NO ₃ [•] an C≡C-Dreifachbindungen.....	90
6.1.3 1,5-HAT.....	90
6.1.4 5-exo-Cyclisierung.....	91
6.2 Die oxidative selbstterminierende Radikalcyclisierungskaskade im Überblick.....	91
6.3 Aspekte verschiedener Dichtefunktionale.....	92
7 Ausblick	93
7.1 Radikalcyclisierungskaskade von 15d	93
7.2 Radikalcyclisierungskaskaden anderer Systeme.....	93
Anhang	94
A.1 Allgemeines.....	94
A.1.1 Verwendete Soft- und Hardware.....	94
A.1.2 Anmerkung zu den Archiveinträgen in den Anhängen A.2 – A.5.....	94
A.1.2.1 Gaussian94/98.....	94

A.1.2.2 <i>Turbomole</i>	94
A.1.2.3 <i>QMPOT</i>	94
A.2 Das Nitradikal (NO_3^\bullet).....	95
A.2.1 <i>DFT-Integrationsgitter</i>	95
A.2.2 <i>Standardbildungsenthalpie</i>	96
A.2.3 <i>Archiveinträge für die Rechnungen zu NO_3^\bullet</i>	97
A.2.3.1 NO_3^\bullet (D_{3h} -symmetrisch).....	97
A.2.3.2 NO_3^\bullet (C_{2v} -symmetrisch).....	100
A.2.3.3 N-Atom.....	104
A.2.3.4 O-Atom.....	106
A.3 Addition von NO_3^\bullet an C=C-Dreifachbindungen	109
A.3.1 <i>Archiveinträge für die Strukturen zur Addition von NO_3^\bullet an Ethen</i>	109
A.3.1.1 Ethen.....	109
A.3.1.2 E=1	110
A.3.1.3 E=2	113
A.3.1.4 E=Üz	116
A.3.2 <i>Archiveinträge für die Strukturen zur Addition von NO_3^\bullet an Ethin</i>	120
A.3.2.1 Ethin.....	120
A.3.2.2 E=1_s	121
A.3.2.3 E=2_a	124
A.3.2.4 E=3_s	126
A.3.2.5 E=4_a	129
A.3.2.6 E=Üz_s	131
A.3.2.7 E=Üz_a	134
A.3.3 <i>Archiveinträge für die Strukturen zur Addition von NO_3^\bullet an Propin</i>	137
A.3.3.1 Propin.....	137
A.3.3.2 P1	139
A.3.3.3 P2	142
A.3.3.4 PÜz	145
A.3.4 <i>Archiveinträge für die Strukturen zur Addition von NO_3^\bullet an 2-Butin</i>	148
A.3.4.1 2-Butin.....	148
A.3.4.2 B1	150
A.3.4.3 B2	153
A.3.4.4 BÜz	156
A.3.5 <i>Archiveinträge für die Strukturen von NO_3^\bullet (D_{3h}-symmetrisch) für dessen Additionsreaktionen</i>	161
A.4 1,5-HAT.....	163
A.4.1 <i>Neuronales Netz</i>	163
A.4.2 <i>Archiveinträge für die Strukturen zum 1,5-HAT auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau</i>	165
A.4.2.1 +ea_vr	165
A.4.2.2 +ea_ts	165
A.4.2.3 +ea_a	166
A.4.2.4 -ea_vr	167
A.4.2.5 -ea_ts	168
A.4.2.6 -ea_a	169
A.4.2.7 +ae_vr	170
A.4.2.8 +ae_ts	170
A.4.2.9 +ae_a	171
A.4.2.10 -ae_vr	172

A.4.2.11	-ae_ts.....	173
A.4.2.12	-ae_α.....	174
A.4.2.13	+aa_vr.....	174
A.4.2.14	+aa_ts.....	175
A.4.2.15	+aa_α.....	176
A.4.2.16	-aa_vr.....	177
A.4.2.17	-aa_ts.....	178
A.4.2.18	-aa_α.....	179
A.4.2.19	+ee_vr.....	179
A.4.2.20	+ee_ts.....	180
A.4.2.21	+ee_α.....	181
A.4.2.22	-ee_vr.....	182
A.4.2.23	-ee_ts.....	182
A.4.2.24	-ee_α.....	183
A.4.3	Archiveinträge für die Strukturen zum 1,5-HAT auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau.....	185
A.4.3.1	+ea_vr.....	185
A.4.3.2	+ea_ts.....	185
A.4.3.3	+ea_α.....	186
A.4.3.4	+ae_vr.....	187
A.4.3.5	+ae_ts.....	188
A.4.3.6	+ae_α.....	189
A.4.3.7	+ee_vr.....	190
A.4.3.8	+ee_ts.....	190
A.4.3.9	+ee_α.....	191
A.4.3.10	-ee_vr.....	192
A.4.3.11	-ee_ts.....	193
A.4.3.12	-ee_α.....	194
A.5	5-exo-Cyclisierung.....	195
A.5.1	Archiveinträge für die Strukturen auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau.....	195
A.5.1.1	+ea_α.....	195
A.5.1.2	+ea_cts.....	195
A.5.1.3	+ea_vdW.....	196
A.5.1.4	-ea_α.....	196
A.5.1.5	-ea_cts.....	196
A.5.1.6	-ea_vdW.....	197
A.5.1.7	+ae_α.....	198
A.5.1.8	+ae_cts.....	198
A.5.1.9	+ae_vdW.....	199
A.5.1.10	-ae_α.....	200
A.5.1.11	-ae_cts.....	200
A.5.1.12	-ae_vdW.....	201
A.5.1.13	+aa_α.....	202
A.5.1.14	+aa_cts.....	202
A.5.1.15	+aa_vdW.....	203
A.5.1.16	-aa_α.....	203
A.5.1.17	-aa_cts.....	203
A.5.1.18	-aa_vdW.....	204
A.5.1.19	+ee_α.....	205
A.5.1.20	+ee_cts.....	205

A.5.1.21	+ee_vdW	206
A.5.1.22	-ee_α	207
A.5.1.23	-ee_cts	207
A.5.1.24	-ee_vdW	208
A.5.2	<i>Archiveinträge für die Strukturen auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau</i>	210
A.5.2.1	+ea_α	210
A.5.2.2	+ea_cts _{BH}	210
A.5.2.3	+ea_cyc _{BH}	211
A.5.2.4	+ea_vdW	211
A.5.2.5	+ae_α	212
A.5.2.6	+ae_cts _{BH}	212
A.5.2.7	+ae_cyc _{BH}	213
A.5.2.8	+ae_vdW	214
A.5.2.9	+ee_α	215
A.5.2.10	+ee_cts _{BH}	215
A.5.2.11	+ee_cyc _{BH}	216
A.5.2.12	+ee_vdW	216
A.5.2.13	-ee_α	217
A.5.2.14	-ee_cts _{BH}	217
A.5.2.15	-ee_cyc _{BH}	218
A.5.2.16	-ee_vdW	219

Liste verwendeter Abkürzungen

AIBN	<i>Azoisobutyronitril</i>
BSSE	<i>basis set superposition error</i>
Bu	<i>Butyl</i>
bzw.	<i>beziehungsweise</i>
CBS	<i>complete basis set</i>
d.h.	<i>das heißt</i>
DFT	<i>Dichtefunktional-Theorie</i>
Et	<i>Ethyl</i>
HAT	<i>hydrogen atom transfer</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
IRC	<i>intrinsic reaction coordinate</i>
k.A.	<i>keine Angabe</i>
Me	<i>Methyl</i>
n. A.	<i>nach Annihilierung</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
Pr	<i>Propyl</i>
s.o.	<i>siehe oben</i>
sog.	<i>so genannt</i>
s.u.	<i>siehe unten</i>
SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i>
TCE	<i>thermal correction to Gibbs Free Energy</i>
TST	<i>transition state theory</i>
v. A.	<i>vor Annihilierung</i>
z.B.	<i>zum Beispiel</i>
ZPC	<i>zero-point correction</i>

Abkürzungen der im Einzelnen verwendeten Rechenverfahren werden im laufenden Text erläutert.

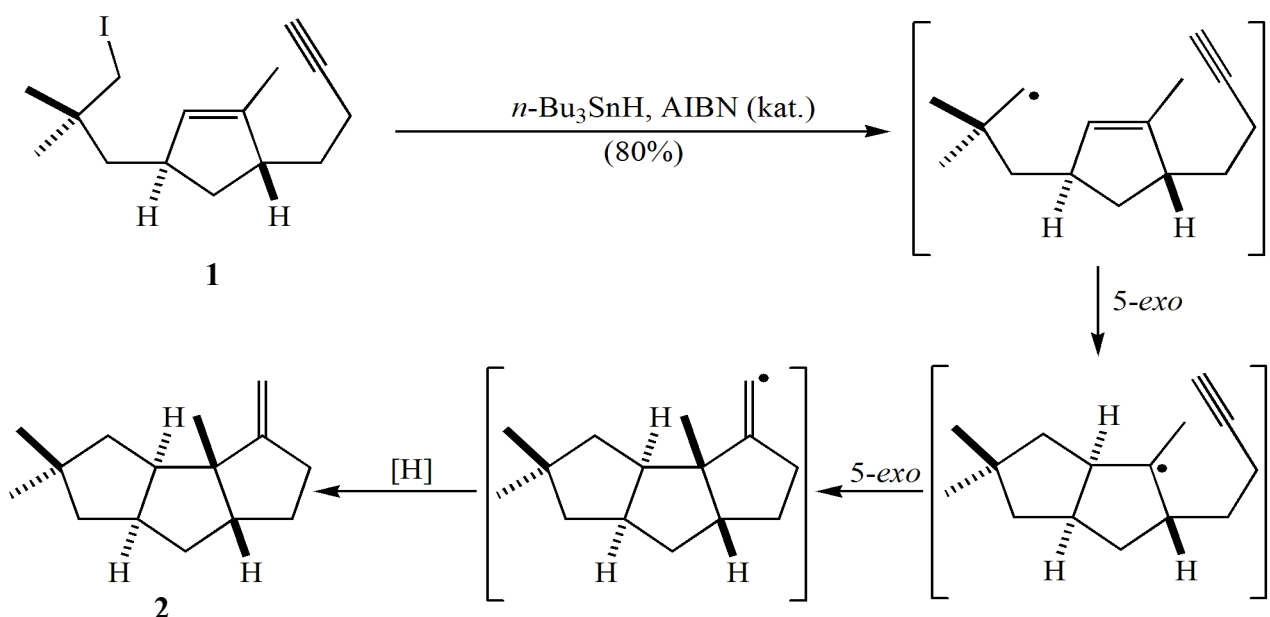
Die *E/Z*-Nomenklatur von Vinylradikalen erfolgt gemäß IUPAC-Vorschlag „Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry. Section E. Fundamental Stereochemistry“ in *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2849-2867.

1 Einführung

In der präparativen Organischen Chemie ist es oft von großem Interesse, einen Stoff mit einer ganz bestimmten Konfiguration der Stereozentren darzustellen, da hierdurch insbesondere die sterischen Eigenschaften stark beeinflusst werden. Die dreidimensionale Struktur eines Moleküls ist für molekulare Erkennungsprozesse von großer Bedeutung, die z.B. bei biologisch relevanten Substrat-Protein-Wechselwirkungen eine große Rolle spielen.

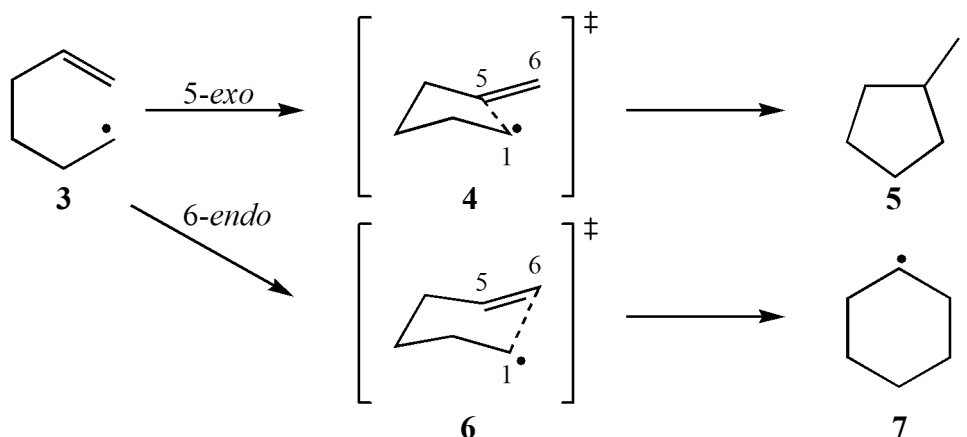
In der Organischen Chemie wurden in den letzten Jahrzehnten unzählige Reaktionen entwickelt, durch die Stereozentren mit hohen bis sehr hohen Selektivitäten erhalten werden können. Solche stereoselektiven Reaktionen waren lange Zeit auf ionische Reaktionspfade beschränkt, während Reaktionen über radikalische Zwischenstufen wegen deren hoher Reaktivität als zu unselektiv angesehen wurden. Erst seit etwa 20 Jahren ist bekannt, dass sich die Prinzipien der Stereoselektion ionischer Reaktionen auch auf Radikalreaktionen übertragen lassen, wie *Curran, Porter* und *Giese* in *Stereochemistry of Radical Reactions* anschaulich zeigen.^[1]

Im Gegensatz zu ionischen Reaktionen verlaufen Radikalreaktionen oftmals unter sehr milden Bedingungen und großer Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen, so dass diese besonders in der Naturstoffsynthese eingesetzt wurden und werden. Vor allem durch Radikalcyclisierungen lassen sich einfach, effizient und elegant komplexe Ringsysteme stereoselektiv aufbauen. Im Schlüsselschritt der Totalsynthese von (\pm)-Hirsuten (**2**) von *Curran et al.* (Schema 1.1) werden ausgehend von einer *trans*-3,5-disubstituierten Cyclopentenvorstufe **1** in einer Kaskade von zwei aufeinanderfolgenden stereoselektiven 5-*exo*-Radikalcyclisierungen zwei neue, jeweils *cis*-konfigurierte Fünfringe gebildet.^[2]



Schema 1.1: Beispiel für die Anwendung von stereoselektiven Radikalcyclisierungen als Schlüsselschritt in der Naturstoffsynthese.^[2]

5-*exo*-, aber auch 6-*endo*-Radikalcyclisierungen von 1-Hexenylsystemen (z.B. **3**) sind vielfach in der Literatur beschrieben (Schema 1.2).^[für Beispiele siehe 1]



Schema 1.2: 5-*exo*- vs. 6-*endo*-Radikalcyclisierung.

Der Angriff eines Radikals auf eine C=C-Doppelbindung erfolgt „von hinten“ unter einem Winkel von ca. 106° , der somit annähernd vergleichbar dem Bindungswinkel eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms (109.5°) ist. Gemäß dem *Hammond*-Postulat erfolgen Radikalreaktionen als exotherme Reaktionen über einen frühen Übergangszustand. Rechnungen ergaben für den Übergangszustand der 5-*exo*-Cyclisierung **4** einen C1-C5-Abstand von 2.2 – 2.3 Å.^[1] Dieser Übergangszustand ist somit bei weitem nicht so gespannt wie ein Cyclopentan-Ring mit einer C1-C5-Bindungslänge von 1.52 Å. Er ähnelt in seiner Größe vielmehr einem Cyclohexan-Ring.

Der Übergangszustand einer 6-*endo*-Cyclisierung **6** entspricht wiederum in der Größe eher einem Cycloheptan-Ring. Jedoch sagen Rechnungen dabei eine sesselförmige Cyclohexan-Struktur voraus, die durch den ebenfalls großen C1-C5-Abstand verzerrt ist.^[1] Der Übergangszustand der 6-*endo*-Cyclisierung ist somit, im Vergleich zum Übergangszustand der 5-*exo*-Cyclisierung, energetisch ungünstiger, so dass in der Regel das primäre Radikal **5** bevorzugt vor dem thermodynamisch stabileren sekundären Radikal **7** gebildet wird.

1.1 Stereochemische Aspekte der 5-*exo*-Radikalcyclisierung

Die beobachteten hohen Stereoselektivitäten von 5-*exo*-Radikalcyclisierungen führten zur Entwicklung eines Modells für den Übergangszustand **4** dieser Reaktionen durch *Beckwith* und *Schiesser*,^[3a-f] sowie *Spellmeyer* und *Houk*.^[3g] Die Grundprinzipien dieses in der Literatur als „*Beckwith-Houk*-Modell“ bekannten Modells sollen im folgenden erläutert werden.

Die Grundlage des *Beckwith-Houk*-Modells ist die Minimierung sterischer Spannungen im Übergangszustand der 5-*exo*-Cyclisierung **4**. Die Geometrien bzw. die sterischen Eigenschaften hängen stark von den unterschiedlichen Substituenten im 1-Hexenylradikal **3** ab. Elektronische Eigenschaften werden dagegen in diesem Modell nicht berücksichtigt.^[1]

Zwei mögliche Übergangszustandsgeometrien (**4-sl**, **4-bt**; Abb. 1.1) folgen aus dem bisher zur Struktur des Übergangszustands der 5-*exo*-Cyclisierung **4** Angeführtem. Die erste ähnelt der Sesselkonformation des Cyclohexans **8-sl**, die zweite der Bootkonformation **8-bt**.^[1]

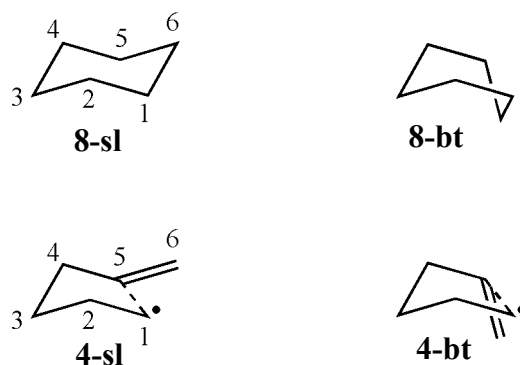


Abb. 1.1: Vergleich der Konformationen des Übergangszustands bei 5-*exo*-Cyclisierungen und Cyclohexan nach Curran *et al.*^[1]

Die energetische Barriere zwischen den Konformationen **4-sl** und **4-bt** wurde mit ca. 4 kJ/mol berechnet und ist damit, im Gegensatz zu der zwischen den Cyclohexan-Konformeren **8-sl** und **8-bt**, die ca. 28 kJ/mol beträgt, sehr niedrig.^[1] Die Umwandlung (**4-sl** → **4-bt**) erfolgt über eine 180°-Drehung um die allylische C4-C5-Bindung. In der *Newman*-Projektion (Abb. 1.2) wird deutlich, dass die beiden Übergangszustände **4-sl** und **4-bt** teileklptische Konformationen haben. Ebenso lässt sich aus den *Newman*-Projektionen erkennen, dass die Substituenten im günstigsten Übergangszustand einer 5-*exo*-Cyclisierung pseudo-äquatoriale Positionen einnehmen sollten. Der sesselförmige Übergangszustand **4-sl** ist wegen fehlenden *gauche*-Wechselwirkungen zwischen der C=C-Doppelbindung und einer C-C-Einfachbindung dabei energieärmer als der bootförmige Übergangszustand **4-bt**.^[1]

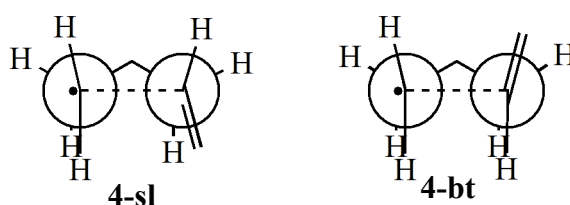
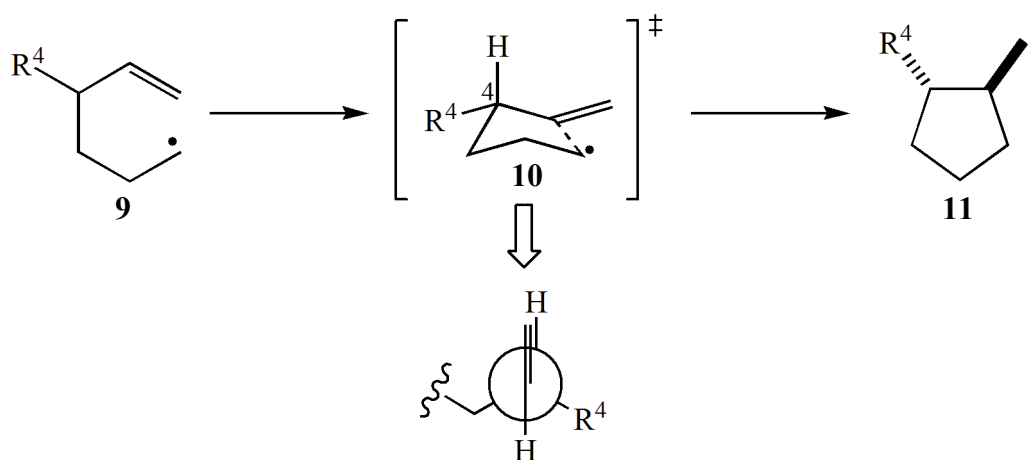


Abb. 1.2: *Newman*-Projektionen der Übergangszustände **4-sl** und **4-bt** nach Curran *et al.*^[1]

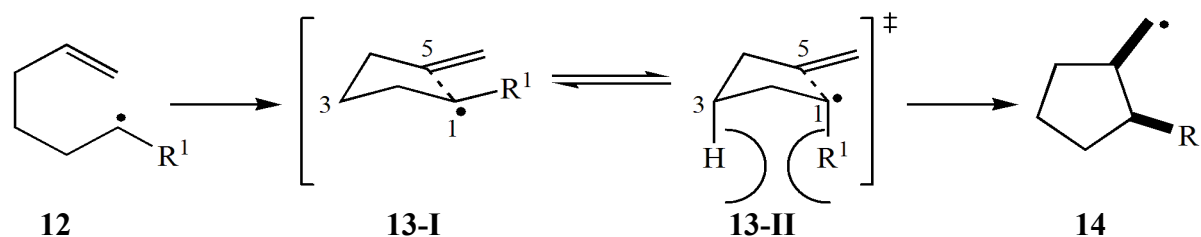
1.1.1 Substituenteneinflüsse

Für einfach substituierte 1-Hexenylsysteme lassen sich bereits recht gute Vorhersagen bezüglich der Stereoselektivität der 5-*exo*-Cyclisierung machen. Ein Substituent in pseudo-äquatorialer C4-Position (R^4) wie in **9** (Schema 1.1) ist in einem sesselförmigen Übergangszustand **10** Teil einer allylischen 1,3-Kette,^[1] d.h. die C4-H-Bindung ist annähernd ekliptisch zur C=C-Doppelbindung, was ein Energieminimum für dieses Molekülsegment bedeutet und diese Konformation zum günstigsten Übergangszustand macht. 5-*exo*-Radikalcyclisierungen mit Substituenten an C4 liefern daher mit hoher Stereoselektivität *trans*-substituierte Cyclopentan-Derivate, wie **11**.



Schema 1.3: Einfluss von Substituenten in C4-Position.

Ein Substituent in C1-Position (R^1) wie in **12** (Schema 1.4) ist im Übergangszustand ebenfalls in pseudo-äquatorialer Lage (**13-I**) energetisch günstiger, da dadurch eine negative 1,3-diaxiale Wechselwirkung (**13-II**) vermieden wird. Zudem ist eine *anti*-ständige Bindung des Substituenten zur C2-C3-Bindung energetisch niedriger als eine *gauche*-ständige. Wegen des großen C1-C5-Abstands im Übergangszustand (siehe S. 2) ist dagegen die ekliptische Anordnung von R^1 und der C=C-Doppelbindung energetisch nicht benachteiligt. C1-substituierte Hexenylradikale liefern daher *cis*-konfigurierte Produkte, wie **14**, wobei jedoch die *cis*-Selektivität der Cyclisierung bei weitem nicht so ausgeprägt ist wie die *trans*-Selektivität in C4-substituierten Systemen.^[1]



Schema 1.4: Einfluss von Substituenten in C1-Position.

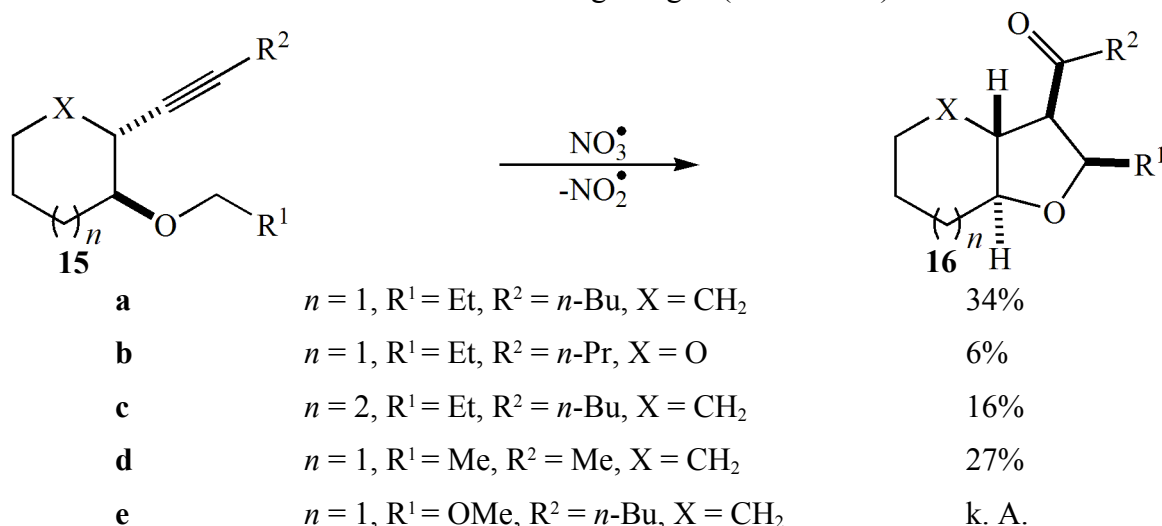
C2- bzw. C3-substituierte Hexenylradikale zeigen moderate *trans*- bzw. *cis*-Selektivitäten bei der 5-*exo*-Radikalcyclisierung, die sich ebenfalls mit einem Verlauf über einen sesselförmigen Übergangszustand mit pseudo-äquatorial angeordneten Substituenten erklären lassen (nicht dargestellt).^[1]

Bei den bisher weniger intensiv untersuchten mehrfachsubstituierten Systemen, bei denen die Substituentenanordnung eine gegensätzliche Selektivität erwarten lässt, wirkt, falls vorhanden, ein C4-Substituent in der Regel dirigierend, d.h. er nimmt eine pseudo-äquatoriale Position ein, weil damit die Allylspannung im Übergangszustand minimiert wird.

Durch Verringerung der konformativen Freiheitsgrade im Hexenylradikal lässt sich die Selektivität deutlich verbessern. So verbrückt der zentrale Cyclopentenring in **1** (Schema 1.1, S. 1) die C5- und C4-Position bei der ersten Cyclisierung, die deswegen vermutlich über einen sesselförmigen Übergangszustand mit pseudo-axialem C4-Substituenten verläuft.

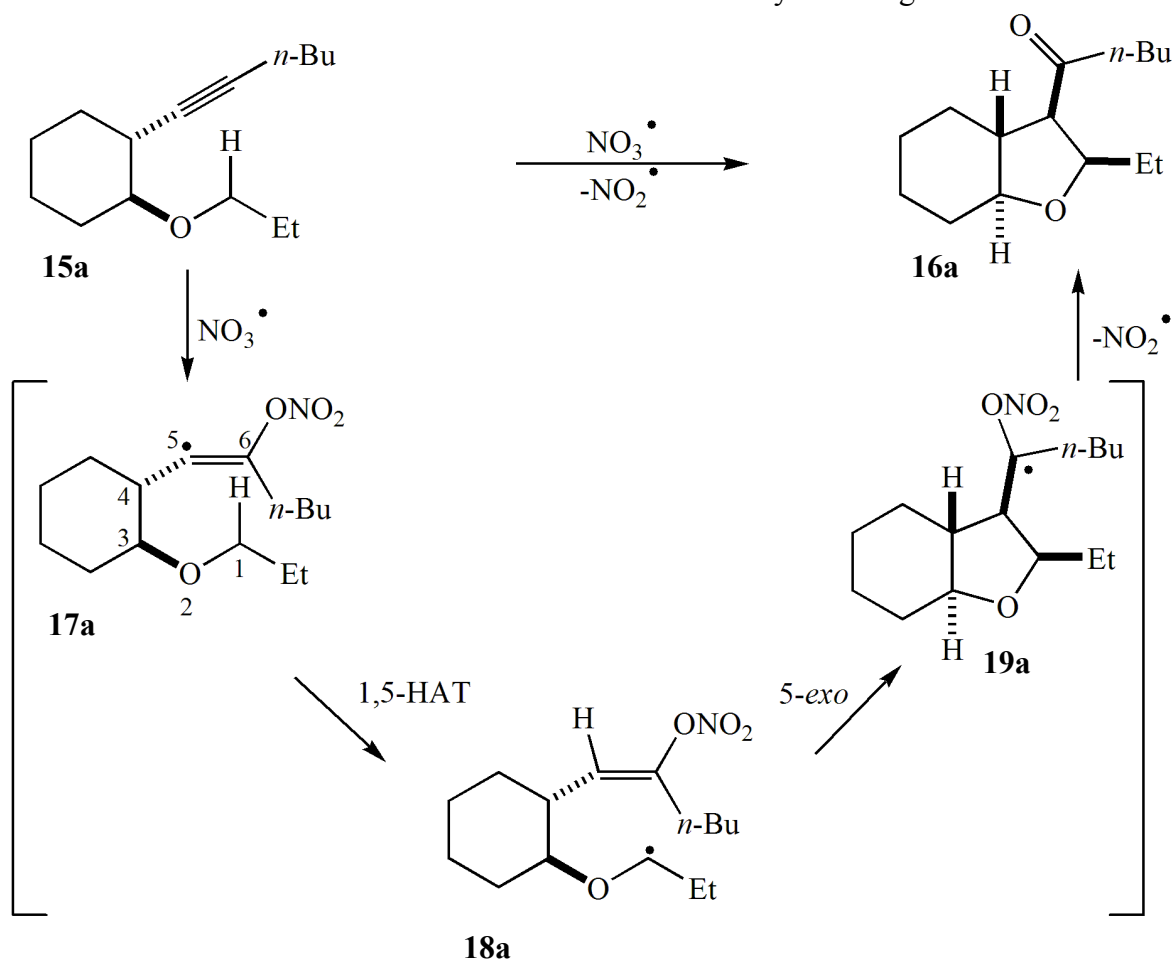
1.2 Die oxidative selbstterminierende Radikalcyclisierungskaskade

In den Bereich der stereoselektiven Radikalcyclisierungen fallen ebenfalls die Arbeiten von *Wille et al.*^[4-7] Durch intermolekulare Addition von sauerstoffzentrierten Radikalen, z.B. dem Nitratradikal (NO_3^\bullet), an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in Alkinylethern vom Typ **15** werden tetrasubstituierte Tetrahydrofurane, wie **16**, in einer diastereoselektiven Radikalcyclisierungskaskade erhalten (Schema 1.5). Analog können auch Alkinylamide zu Pyrrolidinen cyclisiert werden (nicht dargestellt).^[4] Interessanterweise lassen sich die Diastereoselektivitäten dieser Reaktionen häufig nicht mit dem *Beckwith-Houk*-Modell in Einklang bringen (Schema 1.5).^[5,6,7]



Schema 1.5: Beispiele diastereoselektiver Radikalcyclisierungen nach *Wille et al.*^[6]

Für den Mechanismus,^[6] der in Schema 1.6 am Beispiel des Alkinylethers **15a** dargestellt ist, wird eine Addition von NO_3^\bullet an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung angenommen, wobei sich vermutlich ein Vinylradikal **17a** mit hoher Überschussenergie bildet, die NO_3^\bullet durch seine sehr hohe Bildungsenthalpie (73.7 kJ/mol)^[8] mitbringt. Bedingt durch die Einschränkung der konformativen Freiheitsgrade in **18a**, die vom Cyclohexanring verursacht wird, kann nun leicht ein intramolekularer 1,5-Wasserstoffatomtransfer (1,5-HAT) erfolgen, an den sich dann eine 5-*exo*-Cyclisierung anschließt. Das entstandene Radikal **19a** fragmentiert in ein vergleichsweise wenig reaktives NO_2^\bullet -Radikal (NO_2^\bullet) und das tetrasubstituierte Tetrahydrofuran **16a**. Diese Reaktionsfolge wird nach *Wille et al.* als oxidative selbstterminierende Radikalcyclisierungskaskade bezeichnet.^[4-7]



Schema 1.6: Vermutlicher Mechanismus der oxidativen selbstterminierenden Radikalcyclisierung.^[6]

Experimente mit deuterierten Substraten haben nicht nur gezeigt, dass eine intermolekulare Wasserstoffatomabstraktion, z.B. vom Lösungsmittel, ausgeschlossen werden kann, sondern dass der 1,5-HAT mit einem kinetischen Isotopeneffekt $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3$ auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[6a]

Als Nebenprodukte wurden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen häufig monocyclische Oxidationsprodukte wie beispielsweise Diketone (z.B. **20**), Propionate (z.B. **21**) und α,β -ungesättigte Ketone (z.B. **22**) gefunden (Abb. 1.3).

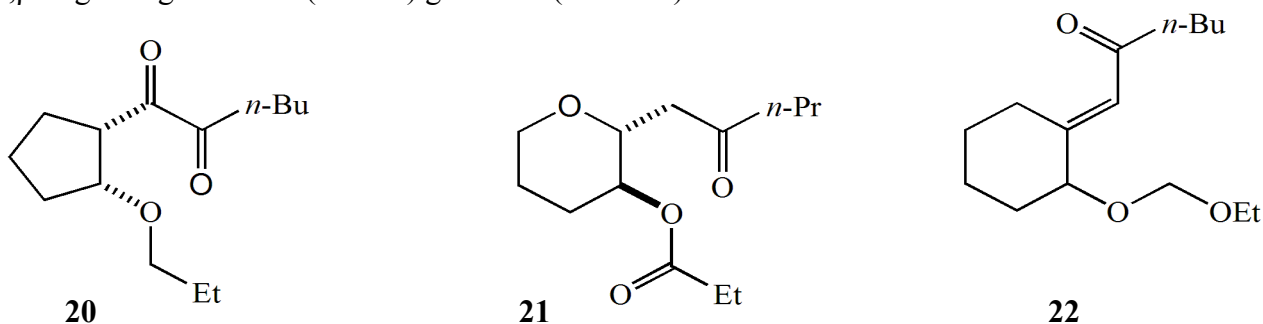
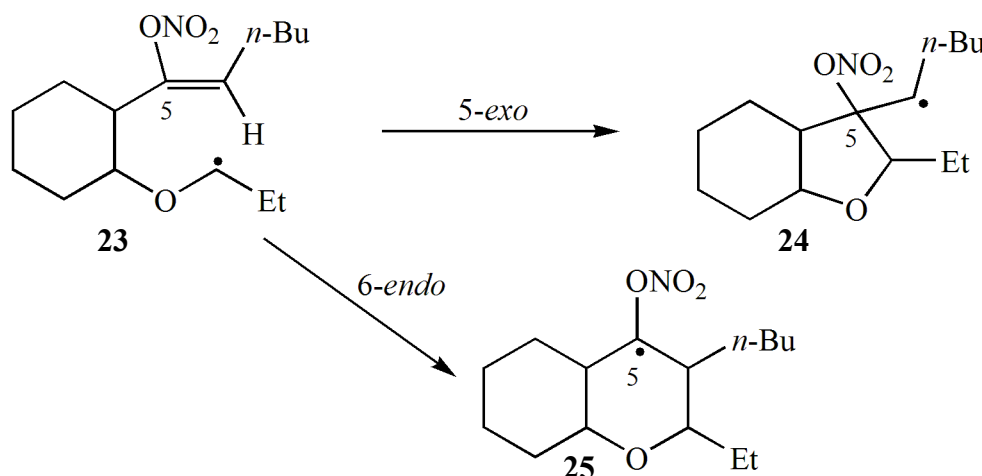


Abb. 1.3: Beispiele identifizierter Nebenprodukte.^[6d]

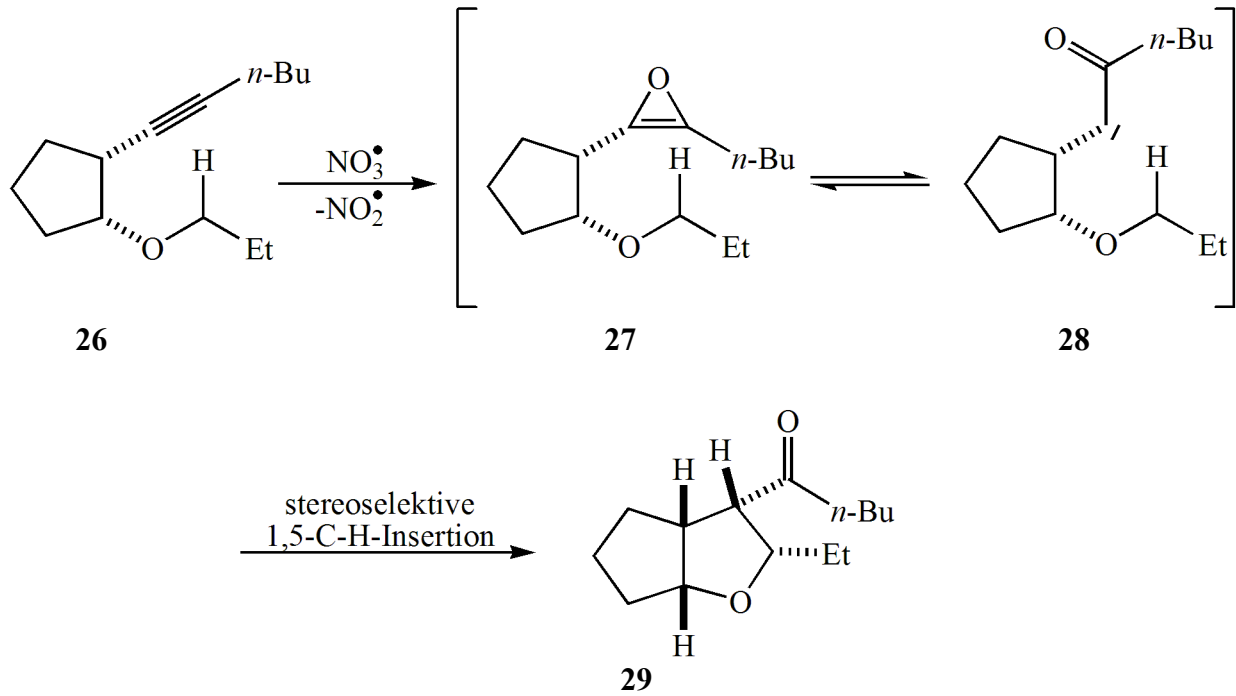
NO_3^\bullet wurde entweder photochemisch durch Belichtung von Cer(IV)ammoniumnitrat in Acetonitril oder durch anodische Oxidation von Lithiumnitrat in einem Acetonitril-Wasser-Diethylether-Gemisch (5:1:2) generiert, wobei letzteres Verfahren zu einem erhöhten Anteil an unerwünschten oxidierten Nebenprodukten führte.^[6]

Eine Addition von NO_3^\bullet an 5-Position und anschließenden 1,6-HAT (**23**, Schema 1.7) ist vermutlich aus sterischen Gründen auszuschließen, da in keinem Fall Produkte mit einem durch eine 6-*endo*-Cyclisierung gebildeten Sechsring (z.B. **25**) gefunden werden konnten. Dass es bei Addition an 5-Position schließlich zu einer 5-*exo*-Cyclisierung käme, ist unwahrscheinlich, da das entstehende Radikal wie z.B. **24** keine Stabilisierung durch α -ständige Sauerstoffatome erfahren würde.



Schema 1.7: Vorstellbare Zwischenstufen.

Ein denkbarer, alternativer Mechanismus über eine carbenoide Zwischenstufe **28** aus einem Oxiren **27**,^[9] das durch Addition von NO_3^\bullet und sofortiger Abspaltung von NO_2^\bullet gebildet werden könnte, konnte durch Kontrollexperimente ausgeschlossen werden (Schema 1.8).^[6]

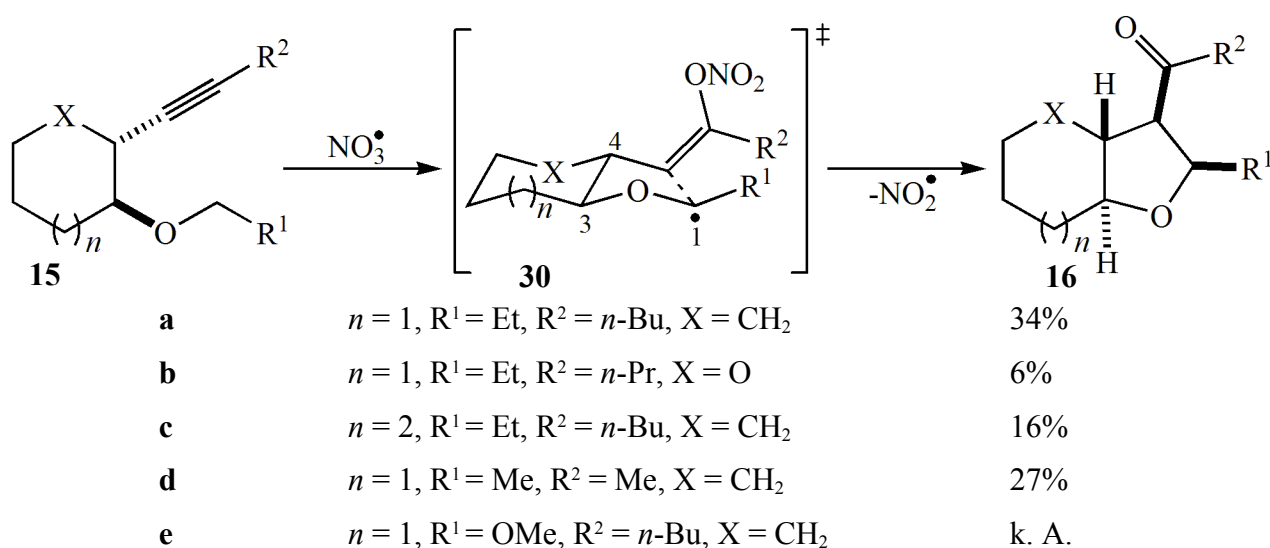


Schema 1.8: Beispiel eines denkbaren Mechanismus über eine carbenoide Zwischenstufe.^[6d]

1.2.1 Beobachtete Diastereoselektivitäten

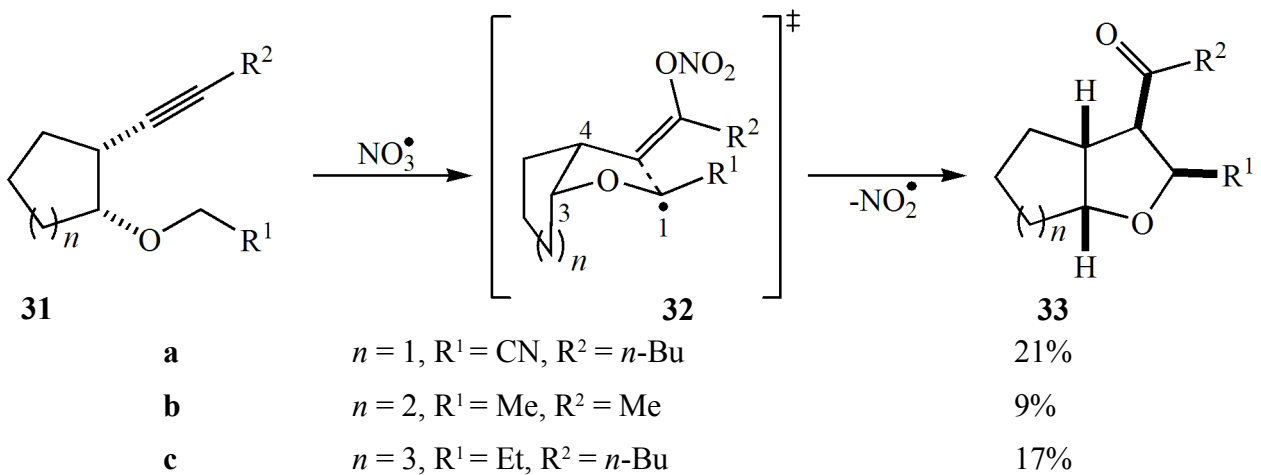
Die kommenden Beispiele^[4,6] sollen zeigen, dass eine rein sterische Betrachtung des Mechanismus im Sinne des *Beckwith-Houk*-Modells die Stereoselektivitäten der oxidierenden selbstterminierenden Radikalcyclisierungskaskade nicht befriedigend erklären kann, sondern dass elektronische Eigenschaften von Substituenten im und am 1-Hexenylstammsystem ebenfalls eine entscheidende Rolle spielen müssen.

Einige Beispiele für 5-*exo*-Cyclisierungen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit über sesselförmige Übergangszustände **30a-e** mit all-pseudo-äquatorialer Substituentenanordnung laufen und folglich dem *Beckwith-Houk*-Modell entsprechen, liefern Reaktionen der *trans*-substituierten **15a-e** (Schema 1.9).



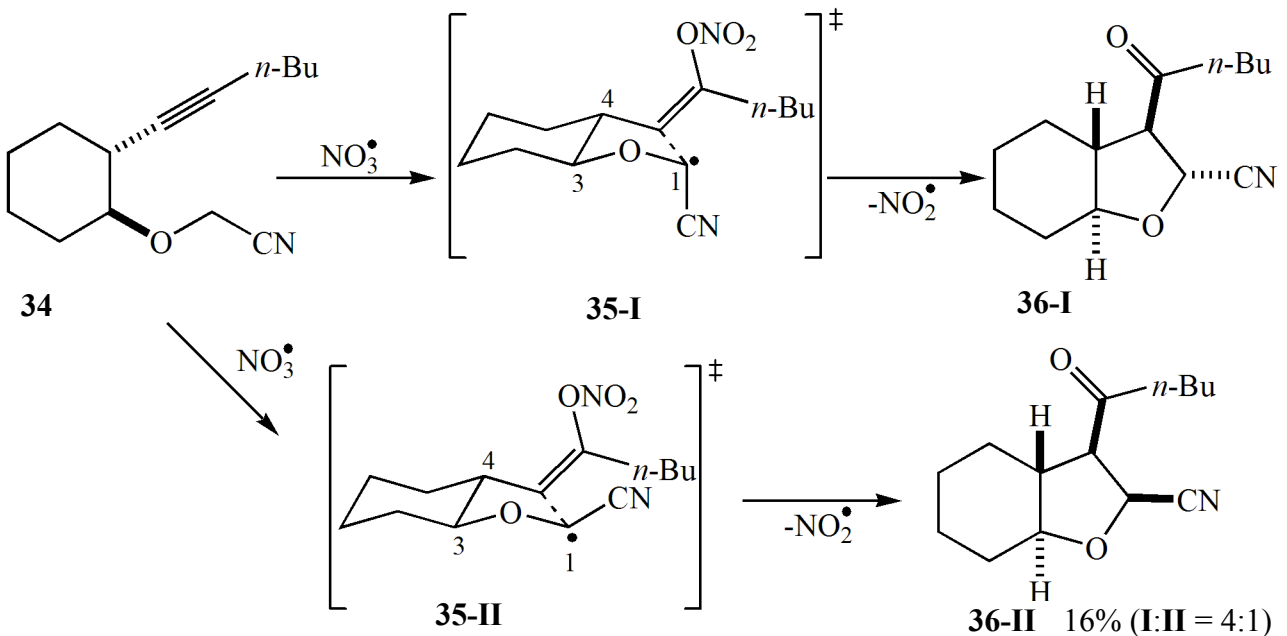
Schema 1.9: Reaktionen über all-pseudo-äquatoriale Übergangszustände.^[6]

Ebenfalls in Übereinstimmung mit den Konzepten von *Beckwith* und *Houk* verlaufen vermutlich die Cyclisierungen der *cis*-substituierten Alkinylother **31a-c**. Im Übergangszustand **32a-c** befindet sich der C3-Substituent zwar in einer axialen Position, die Substituenten in C4 und C1 stehen jedoch pseudo-äquatorial (Schema 1.10).



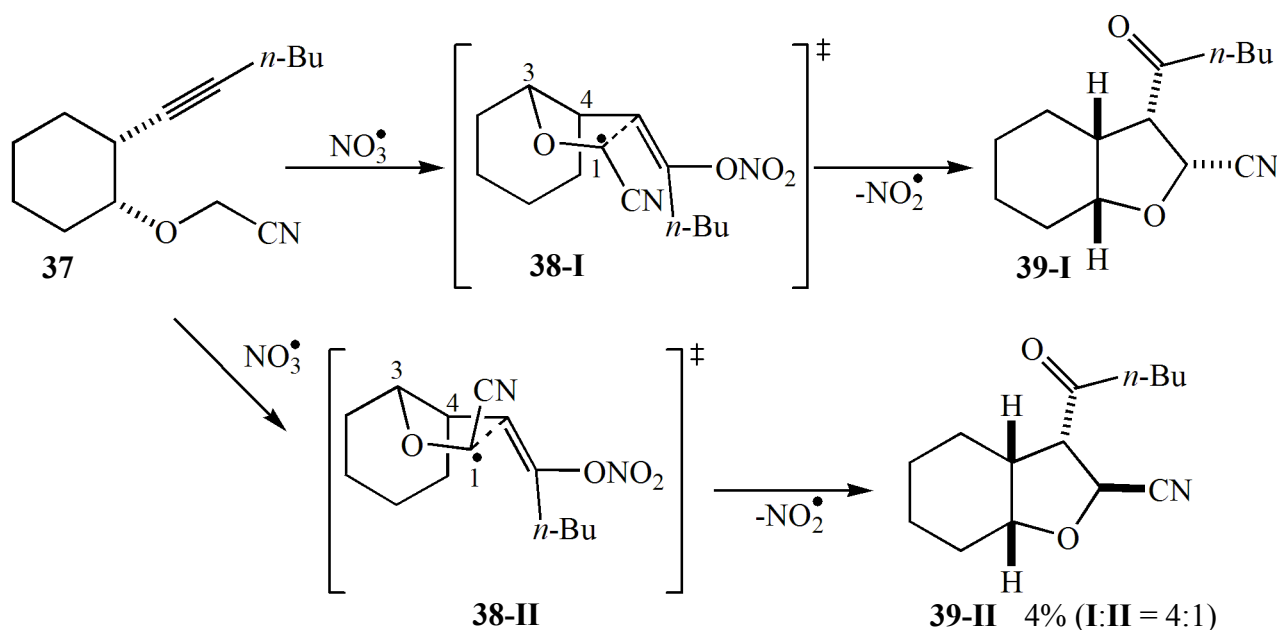
Schema 1.10: Reaktionen über Übergangszustände mit dirigierender Wirkung des C4-Substituenten.^[6]

Die Cyclisierung des cyanosubstituierten Alkinylethers **34** liefert nach Auswertung der NMR-Daten eine Diastereomerenmischung, die sich auch mit dem bestehenden Modell erklären lässt. Während das Nebenprodukt **36-II** vermutlich über einen all-pseudo-äquatorialen Sessel **35-II** gebildet wird, befindet sich beim zum Hauptprodukt **36-I** führenden **35-I** die Cyanogruppe an C1 in axialer Stellung. Da ein Radikal mit einem, wie hier, capto-dativen Substitutionsmuster besonders stabilisiert ist,^[10] wird die Reaktion über einen vergleichsweise späten Übergangszustand laufen, bei dem eine ekliptische Anordnung von C1-Substituent und C=C-Doppelbindung (siehe S. 4) in **35-II**, im Vergleich zu einem frühen Übergangszustand, energetisch benachteiligt ist und durch ein Ausweichen des C1-Substituenten in die axiale Position vermieden wird (Schema 1.11).



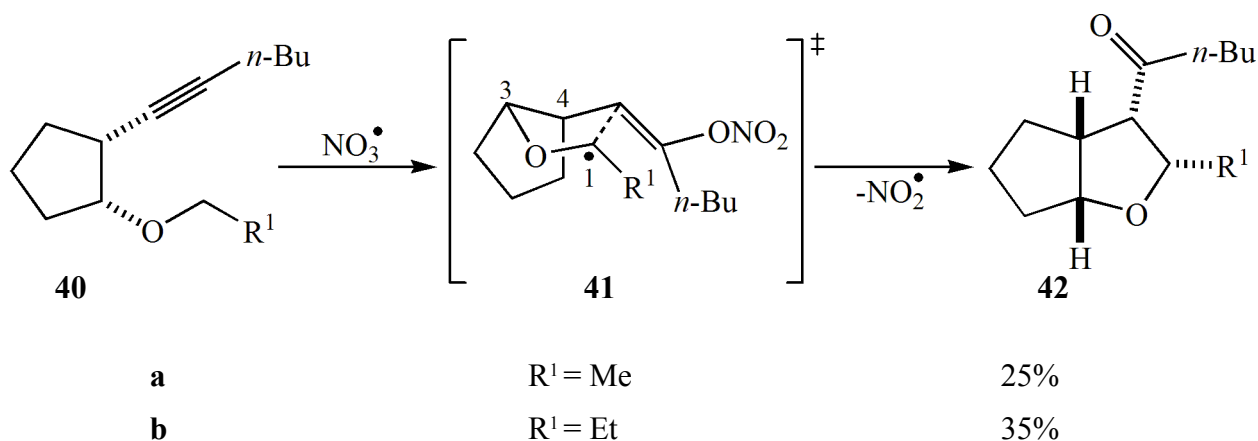
Schema 1.11: Reaktion mit capto-dativer Stabilisierung des Übergangszustands.^[6]

Die Umsetzung des *cis*-substituierten Cyclohexans **37** liefert nach NMR-Untersuchungen eine 4:1-Mischung der Diastereomere **39-I** und **39-II**, deren Bildung sich nicht mit dem *Beckwith-Houk*-Modell erklären läßt. So könnte das Hauptprodukt **39-I** über einen sesselförmigen Übergangszustand **38-I** mit einer pseudo-äquatorialen Anordnung der Substituenten an C1 und C3, jedoch einem axialen C4-Substituenten gebildet werden, was dem Modell widerspricht (siehe S. 4). Für das Nebenprodukt **39-II** wäre zusätzlich auch noch eine axiale Stellung für den C1-Substituenten im Übergangszustand **38-II** nötig (Schema 1.12). Das *Beckwith-Houk*-Modell hätte einen Reaktionsverlauf über einen zu **32b** (Schema 1.10, S. 10) vergleichbaren Übergangszustand erwarten lassen.



Schema 1.12: Nicht modellkonform cyclisierende Cyclohexylderivate.^[6]

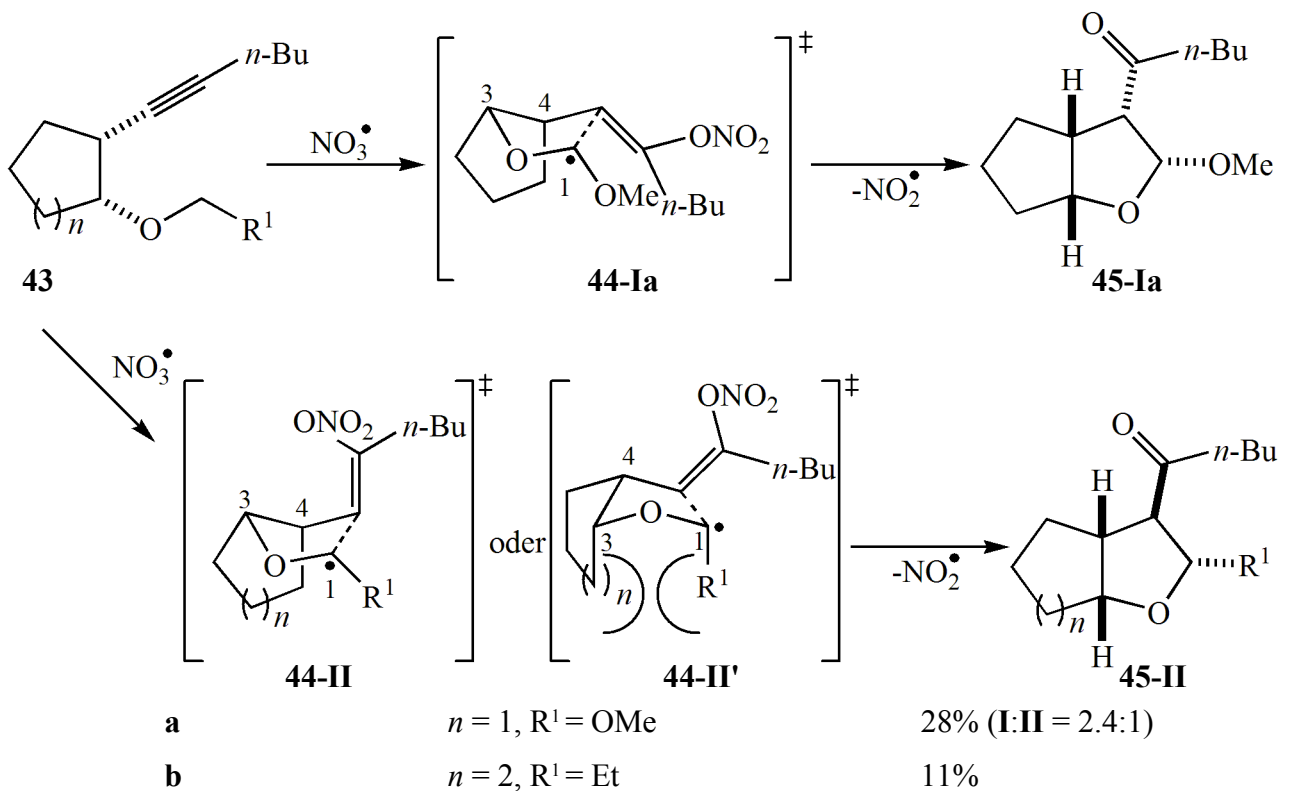
Über einen **38-I** analogen Übergangszustand könnten auch die Cyclisierungen der *cis*-konfigurierten Cyclopentylderivate **40a** und **40b** verlaufen (Schema 1.13). Nach dem *Beckwith-Houk*-Modell wäre ein Verlauf analog **31a** zu **33a** (Schema 1.10, S. 10) erwartet worden. Die entsprechenden *trans*-Isomere von **40** sind aufgrund fehlender Nähe der Kohlenstoffatome C1 und C5 nicht cyclisierbar.



Schema 1.13: Nicht modellkonform cyclisierende Cyclopentylderivate.^[6]

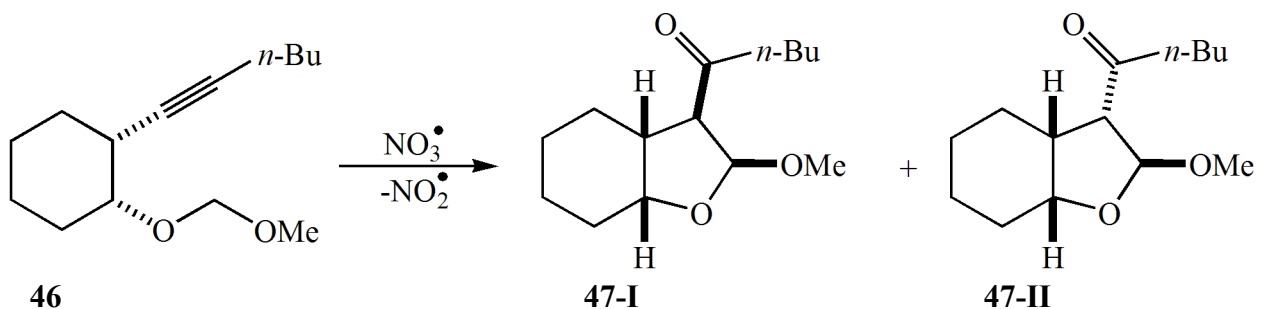
Der ebenfalls *cis*-konfigurierte methoxysubstituierte Cyclopentylalkinylether **43a** bildet vermutlich auf dem den Cyclopentylderivaten **40** analogen Weg **45-Ia** als Hauptprodukt. Aufgrund der Bisdonor-Stabilisierung des Radikalzentrums an C1^[10] wird wahrscheinlich ein weiterer Reaktionsweg konkurrenzfähig, auf dem als Nebendiastereomer **45-IIa** entsteht. Für den Übergangszustand sind die bootförmige Struktur **44-IIa** mit pseudo-äquatorialen C1- und C3-, sowie einem axialen C4-Substituenten oder auch das sesselförmige **44-II'a** mit pseudo-äquatorialem C4- und axialen C1- und C3-Substituenten denkbar, welches jedoch durch eine starke 1,3-diaxiale Wechselwirkung benachteiligt sein sollte (Schema 1.14). Auch in diesem Fall wäre nach dem *Beckwith-Houk*-Modell ein Reaktionsverlauf nach Schema 1.10 (S. 10) zu erwarten gewesen.

Auf dem gleichen Weg wie zu **45-IIa** könnte die Bildung von **45b** aus **43b** verlaufen (Schema 1.14). Ein zu **45-Ia** analoges Diastereomer konnte bei der Umsetzung von **43b** nicht gefunden werden.



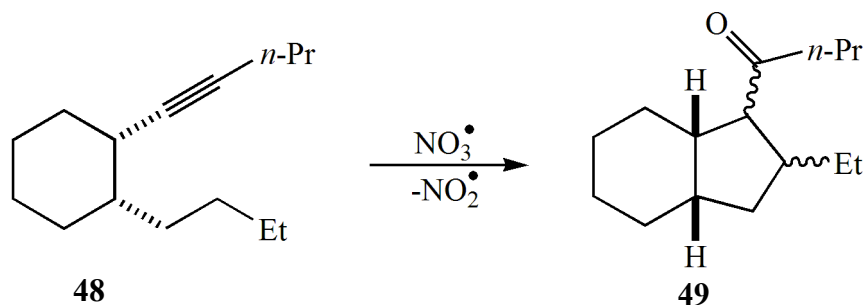
Schema 1.14: Weitere zum *Beckwith-Houk*-Modell widersprüchliche, diastereoselektive Radikalcyclisierungen.^[6]

Die Reaktion von **46** mit NO_3^\bullet lieferte eine Mischung der Diastereomere **47-I** und **47-II** (Schema 1.15). Der Reaktionspfad zu **47-I** sollte wahrscheinlich dem der Reaktion von **31b** zu **33b** gleichen (Schema 1.10, S. 10), wohingegen die Bildung von **47-II** vergleichbar zu der von **39-II** und damit im Widerspruch zum *Beckwith-Houk*-Modell sein könnte (Schema 1.12, S. 11).



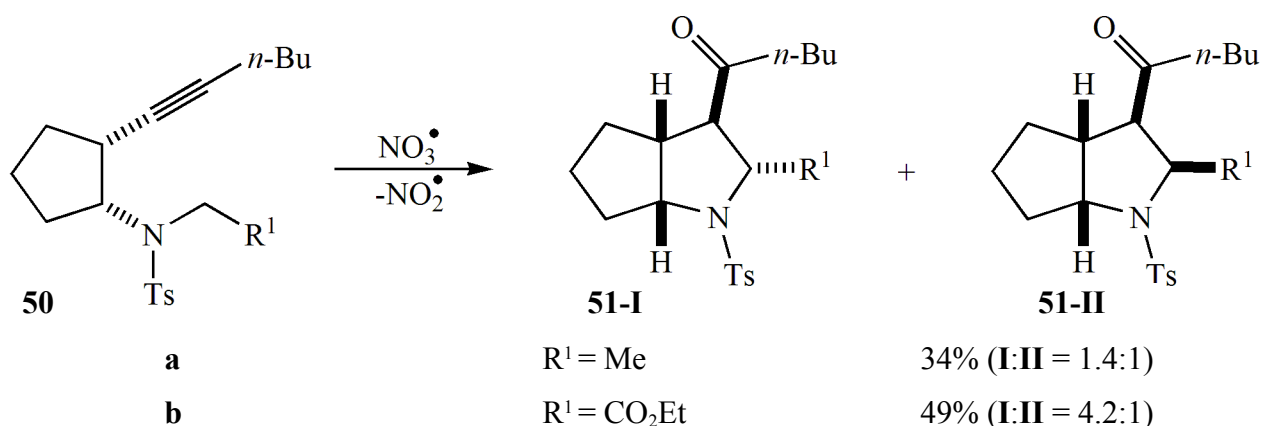
Schema 1.15: Weiteres Beispiel des Modellversagens bei Bisdonorstabilisierung.^[6]

Die Reaktion von **48**, einem reinen Kohlenwasserstoffanalogon zu **43b**, lieferte eine nicht trennbare Mischung von mindestens zwei nicht genauer charakterisierbaren Diastereomeren **49** (Schema 1.16).



Schema 1.16: Reaktion eines reinen Kohlenwasserstoffanalogons.^[6]

Die Umsetzung der analogen *N*-Tosylamide **50a** und **50b** (Schema 1.17) führte zu vermutlich analog **45-II** gebildeten Hauptdiastereomeren **51-Ia/b**, wohingegen die Nebendiastereomere **51-IIa/b** über einen Reaktionspfad wie zu **33** (Schema 1.10, S. 10) entstehen könnten.^[4]



Schema 1.17: Cyclisierungen mit Stickstoffanaloga.^[4]

Es ist anzumerken, dass die Stereochemie der Produkte nur auf zweidimensionalen NMR-spektroskopischen Untersuchungen basiert. Röntgenstrukturuntersuchungen konnten an den Verbindungen nicht durchgeführt werden, da die Produkte Öle waren und Derivatisierungen wegen möglicher Isomerisierungen (z.B. durch säure- oder basenkatalysierte Enolisierung) nicht in Frage kamen. Aufgrund der geringen Substanzmengen kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass diastereomere Nebenprodukte in einem Verhältnis kleiner 1:4 bei der Aufarbeitung verloren gegangen sein könnten.

Bisher sind auch noch keine Überlegungen angestellt worden, ob nicht auch noch eventuelle sterische, *Beckwith-Houk*-untypische Vororientierungen des Systems vor der 5-*exo*-Cyclisierung eine Rolle spielen könnten, die durch Konformationen bedingt sind, die aus dem 1,5-HAT resultieren. So könnte ein kinetisch kontrollierter Reaktionsverlauf eventuell über Übergangszustandskonformationen laufen, die nicht auf dem thermodynamisch günstigsten Pfad liegen.

1.3 Zielsetzung

Um die im vorherigen Abschnitt benannten Probleme zu erklären, sollten die einzelnen Reaktionsschritte der oxidativen selbstterminierenden Radikalcyclisierungskaskade mit Hilfe computergestützter Methoden detailliert analysiert werden. Von besonderem Interesse sind die Geometrien der einzelnen reaktiven Zwischenstufen und dazwischenliegender Übergangszustände. Ein weiteres Augenmerk liegt auf möglicherweise substituentenbedingten stabilisierenden Effekten, sowie den energetischen Eigenschaften der Strukturen.

In dieser Arbeit werden in jeweils eigenen Kapiteln die Addition von NO_3^\bullet an $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen, der nachfolgende 1,5-HAT und die abschließende 5-*exo*-Cyclisierung behandelt. Die Abspaltung von NO_2^\bullet nach der Cyclisierung wird im selben Kapitel wie die 5-*exo*-Cyclisierung behandelt. Der Zerfall des sich abschließend bildenden *van-der-Waals*-Komplexes ist für die stereochemischen Aspekte der Radikalcyclisierungskaskade nicht mehr relevant und ist daher nicht näher untersucht worden. Stattdessen wurde NO_3^\bullet selbst ein eigenes Kapitel gewidmet, da es aus spektroskopischer wie auch aus computerchemischer Sicht herausfordernd war und ist, wie die Ergebnisse zeigen.

1.4 Computergestützte Chemie

Zum besseren Verständnis folgen vorab zunächst noch einige Bemerkungen und Begriffsklärungen zur computergestützten Chemie. Weitergehende Informationen sind in der Literatur zu finden.^[11,12]

1.4.1 *Ab initio* Verfahren

Bei *ab initio* Methoden werden keine experimentellen Ergebnisse integriert. Rechnungen dieser Methoden werden in atomic units (a.u. bzw. Hartree) durchgeführt, die sich durch Naturkonstanten in allgemein verwendete Einheiten umrechnen lassen.

Die erste *ab initio* Methode von praktischer Relevanz war das *Hartree-Fock*-Verfahren (HF). Hierbei werden auf Basis der *Born-Oppenheimer*-Näherung die Atomorbitale in einer Ein-Determinanten-Wellenfunktion variiert, bis eine maximale obere Grenze für die Energie erreicht wird. Die Methode der Variation ist die des *self consistent field* (SCF). Nachteil des in der Rechenzeit mit N^4 skalierendenⁱ HF-Verfahrens ist, dass jedes Elektron unabhängig von den anderen betrachtet wird. Die fehlende Berücksichtigung der Korrelation zwischen den Elektronen führt zu einer grundsätzlich zu hohen Energie für das System.

Für dieses Problem gibt es verschiedene Lösungsansätze. Bei der Methode der *configuration interaction* (CI) werden verschiedene Ein-Determinanten-Wellenfunktionen entsprechend unterschiedlich angeregter Zustände variiert. Unter Berücksichtigung möglicher Anregungen von einem (*s*) und zwei (*d*) Elektronen (CISD) skaliert die Methode jedoch im Aufwand bereits mit N^6 und ist nicht mehr größenkonsistent, d.h. sie liefert für zwei sehr weit voneinander entfernte Fragmente eine von der Summe der Einzelenergien deutlich verschiedene Gesamtenergie. Dieses Problem überwindet erst ein *full CI* (FCI), welches zwar alle Anregungen berücksichtigt, jedoch vom Rechenaufwand her nur für kleinste Systeme verwendbar ist. Dafür liefert FCI dann die exakte Energie, wenn ein vollständiger, d. h. die volle Elektronendichte umfassender Basissatz verwendet wird (*complete basis set*; CBS).

Beim *multi-configurational SCF* (MCSCF) werden nur die Anregungen bei bestimmten vom Nutzer gewählten Atomorbitalen in einem CI-ähnlichen Multi-Determinanten-Verfahren berücksichtigt. Werden alle möglichen Anregungskombinationen der gewählten Orbitale betrachtet, spricht man vom *complete active space SCF* (CASSCF). Auf das Resultat einer MCSCF-Rechnung lässt sich eine CI-Rechnung anwenden als *multi reference CI* (MRCI).

Dagegen ist die *Møller-Plesset*-Störungsrechnung kein Variationsverfahren, so dass die berechnete Energie aber auch keine Obergrenze (s.o.) mehr darstellt. Die Korrelation wird als Störung der HF-Wellenfunktion integriert. Das größenkonsistente Verfahren wird üblicherweise bis zur zweiten, dritten oder vierten Ordnung durchgeführt (MP2, MP3, MP4). Da die Rechenzeit bei MP4 bereits mit N^7 skaliert, ist die Berücksichtigung höherer Ordnungen in der Regel zu kostspielig. Das

ⁱ N entspricht der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen, die im folgenden noch näher betrachtet werden.

coupled cluster Verfahren (CC) ist ebenfalls größenkonsistent. Es benutzt wie CI eine Linearkombination vieler Determinanten, jedoch mit viel komplexeren Auswahlmethoden. Werden im CC-Verfahren außer Einfach- und Doppel- auch Dreifachanregung, deren Bedeutung in MP4-Rechnungen zuerst aufgefallen ist, miteinbezogen, spricht man von CCSDT. CCSD skaliert in der Rechenzeit mit N^6 . Wenn Dreifachanregungen nicht exakt, sondern nur als Störung einzeln mit berücksichtigt werden (CCSD(T)), skalieren diese in der Rechenzeit mit N^7 .

Eine Kombination aus CI und CC stellen quadratische CI Rechnungen (QCISD bzw. QCIS(T)) dar. Sie sind eine Näherung von CC und liefern oft vergleichbare Ergebnisse bei etwas geringerem Ressourcenbedarf.

Die Präzision der Methoden folgt in der Regel folgender Reihe:

$$\text{HF} \ll \text{MP2} < \text{CISD} \text{ MP4} \approx \text{CCSD} < \text{CCSD(T)} < \text{CCSDT} < \text{FCI}$$

Die Hauptfehlerquellen in ab initio Verfahren liegen in der *Born-Oppenheimer*-Näherung, unvollständigen Basissätzen, unvollständiger Berücksichtigung der Korrelation und der Vernachlässigung relativistischer Effekte.

1.4.2 Dichtefunktional-Methoden

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) beruht auf dem Ansatz, die Energie aus der Elektronendichte zu bestimmen. *Kohn* und *Sham* haben eine Methode mit HF-analoger Struktur entwickelt, bei der in einer Linearkombination aus Basisfunktionen Determinanten zu sog. „*Kohn-Sham*-Orbitalen“ geformt werden.^[13] Mit einem Dichtefunktional wird dann daraus die Energie berechnet. Das exakte Dichtefunktional ist nicht bekannt. Es gibt verschiedene Ansätze zur Bestimmung des Funktionals. Einige beruhen *ab initio* analog nur auf Naturkonstanten, andere auf experimentell parametrisierten Ansätzen, ähnlich den semiempirischen Methoden.

Dichtefunktionale beinhalten üblicherweise bereits einen Teil der Elektronenkorrelation. In der Regel werden sie in ein Austausch- und ein Korrelationsfunktional separiert. Es lassen sich so unterschiedliche Austausch- und Dichtefunktionale untereinander kombinieren.

Nicht-lokale, auch gradientkorrigiert genannte, Methoden nutzen außer der Elektronendichte selbst auch noch deren Gradienten zur Energiebestimmung, da so Regionen mit starker Dichteänderung besser berücksichtigt werden.

In neuerer Zeit werden in sog. „Hybrid-Dichtefunktionalen“ dem Austauschfunktional HF-Austauschanteile beigemischt. Diese Dichtefunktionale zeichnen sich durch vergleichsweise genaue Ergebnisse bei verhältnismäßig geringem Ressourcenbedarf (z.B. B3-LYP: $\approx N^4$) und im Vergleich zu *ab initio* Methoden vergleichbaren Resultaten aus.

1.4.3 Basissätze

Die Orbitale bzw. Wellenfunktionen, welche die zuvor beschriebenen Methoden verwenden, werden in ihrer Form durch eine Linearkombination von Basisfunktionen beschrieben. Diese Basisfunktionen wiederum setzen sich in der Regel aus primitiven Gaussfunktionen zusammen. Die Basisfunktionen bilden den Basissatz der Rechnung.

Häufig werden die split-valence-Basissätze von *Pople et al.*^[14] verwendet. Ein Basissatz der Notation 6-311+G** benutzt sechs zu einer Basisfunktion kontrahierte primitive Gaussfunktionen für jedes Kernorbital, drei zu einer kontrahierte und zwei einzelne, jeweils unabhängige Basisfunktionen für jedes Valenzorbital. Ein „**“ steht für einen Satz Polarisationsfunktionen vom d-Typ für nicht-Wasserstoffatome, „***“ bedeutend noch einen zusätzlichen Satz von p-Typ-Polarisationsfunktionen für Wasserstoffatome. Polarisationsfunktionen führen in der Regel zu genaueren Geometrien und exakteren Schwingungsfrequenzen. „+“ entspricht diffusen Funktionen für nicht-Wasserstoffatome für eine bessere Beschreibung der Elektronendichte in größerer Entfernung vom Kern, beispielsweise bei lockerer gebundenen Elektronen bzw. nicht bindenden Elektronenpaaren in Anionen, Radikalen oder *van-der-Waals*-Komplexen.

Bei so genannten Double- ξ - oder Triple- ξ -Basissätzen (DZ bzw. TZ) werden zwei bzw. drei unabhängige, kontrahierte Basisfunktionen pro Orbital für jede Schale eines Atoms verwendet. Ein „V“ steht für ein spezielles Kontraktionsschema bei den Valenzorbitalen, „p“ für Polarisationsfunktionen. Diffuse Funktionen werden durch ein „aug“ für *augmented* abgekürzt. In einer *correlation-consistent* (cc) Form, die speziell für Korrelation berücksichtigende Methoden entwickelt wurde, sind die Basissätze von *Dunnig et al.*^[15] beliebt, z.B. aug-cc-pVDZ. Diese Basissätze sind aufgrund ihrer Entwicklung dazu geeignet, bei sukzessiver Erweiterung asymptotisch einige Moleküleigenschaften, wie z.B. die Energie am CBS-Limit (s.o.), vorherzusagen.

Die meisten Basissätze sind für den Einsatz mit HF-Methoden optimiert, denn es hat sich gezeigt, dass speziell für DFT optimierte Basissätze keine oder nur geringe Vorteile bringen. Zudem liefern DFT-Methoden oft schon mit HF-optimierten Basissätzen moderater Größe sehr gute Ergebnisse.

1.4.4 Spinkontamination

Rechnungen werden aus vereinfachenden Gründen meist *spin-restricted* durchgeführt, d. h. Orbitale sind mit zwei gepaarten Elektronen voll besetzt (closed shell) oder vollständig unbesetzt. Man spricht dann beispielsweise kurz von restricted HF-Verfahren (RHF) Im Falle von Mono- oder Mehrfachradikalen ist das nicht möglich, folglich sind ein oder mehrere Orbitale nur teilweise besetzt (open shell) und die Spinzustände sind nicht vollständig ausgeglichen. Die Wellenfunktion wird dann üblicherweise separat für α - und β -Spin gelöst und anschließend zu einer Gesamtlösung zusammengefügt. Man spricht dann von *spin-unrestricted* Rechnungen, z.B. UHF. Eine zu

ungleiche räumliche Verteilung der α - und β -Orbitale kann zu einer Mischung von verschiedenen Spinzuständen führen. Ein solches Artefakt kann sich auf Geometrien und Populationsanalysen auswirken. Erkennbar ist diese so genannte „Spinkontamination“ an deutlichen Abweichungen vom Spinerwartungswert $\langle \hat{S}^2 \rangle$. Besonders häufig treten Spinkontaminationen bei unrestricted HF-Kalkulationen auf, wohingegen sie bei den *Kohn-Sham*-Orbitalen der DFT in der Regel nicht nennenswert sind. Bei CI- und CC-Methoden korrigiert für gewöhnlich das Variationsprinzip eventuelle Spinkontaminationen in den Referenzwellenfunktionen.

Open-shell Systeme können auch spin-restricted behandelt (z.B. ROHF) und so Spinkontaminationen vollständig vermieden werden. Jedoch ist dieses spezielle Verfahren kostenaufwendiger und es können bei seiner Verwendung keine zuverlässigen Aussagen mehr über die Verteilung der Spindichte im System gemacht werden. Zudem besteht eine größere Wahrscheinlichkeit für einen Symmetriebruch der Wellenfunktion. Auf dieses Phänomen wird im folgenden Kapitel noch näher eingegangen.

1.4.5 Details hier verwendeter Methoden

Detailliertere Erläuterungen zu speziell gewählten Methoden, Basissätzen und Verfahren werden aus Gründen der Übersicht im jeweiligen Kapitel gegeben.

1.5 Strategie

Da die theoretische Betrachtung von NO_3^\bullet selbst nicht trivial ist, wurden an ihm zunächst moderne Hybrid-Dichtefunktionale selbst getestet. Im Anschluss wurde die Addition an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen an einfachsten Modellsystemen untersucht, um die Vorhersagekraft verschiedener Methoden für NO_3 -Vinylradikale zu vergleichen und die Eigenschaften dieser Radikale besser zu verstehen, da zu ihnen bisher noch keine Untersuchungen vorlagen.

Dann wurde für ein ausgesuchtes vollständiges Modell eines Substrats vom Typ **15** (Schema 1.5, S. 5) der Konformationsraum nach geeigneten Vinylradikalstrukturen für einen 1,5-HAT abgesucht. Nach sorgfältiger Auswahl geeigneter Konformationen wurden für diese die stationären Punkte entlang des Reaktionspfads des 1,5-HAT ermittelt.

Ausgehend von den sich ergebenden Produktstrukturen des 1,5-HAT wurden die Geometrien der Übergangszustände der folgenden 5-*exo*-Cyclisierung, sowie die der endgültigen Produkte berechnet. Zum Abschluss wurden die gefundenen Eigenschaften, wie z.B. Geometrien und Energien, mit den experimentellen Befunden verglichen.

2 Das Nitrat-Radikal (NO_3^\bullet)

2.1 Vorkommen und Bedeutung

Aufgrund des Fehlens von Kohlenstoff kann man als NO_3^\bullet als anorganisches Radikal bezeichnen. Seit der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts ist bekannt, dass es insbesondere in der Nacht eine wichtige Rolle in den Reaktionen in sowohl Tropo- als auch Stratosphäre spielt. Als starkes Oxidationmittel trägt es wesentlich zum Abbau von Kohlenwasserstoffen bei. Wegen dieser hohen umweltchemischen Relevanz haben zahlreiche Gruppen Kinetiken und Mechanismen dieser Abbaureaktionen, aber auch spektroskopische und photochemische Eigenschaften von NO_3^\bullet selbst sowohl in der Gas- wie auch in kondensierter Phase untersucht. Ein Übersicht über diese Arbeiten findet sich bei *Wayne et al.*^[16] und *Alfassi*^[17].

2.2 Struktur

2.2.1 In Lösung

NO_3^\bullet hat immer eine planare Struktur, in welcher sich das Stickstoffatom mittig zwischen den in einem Dreieck angeordneten Sauerstoffatomen befindet.

In polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder Wasser, wird eine Y-förmige, C_{2v} -symmetrische Struktur angenommen, welche im Fall von Wasser durch Wasserstoffatombrücken zusätzlich stabilisiert wird. Die negative Ladung wird über zwei Sauerstoffatome verteilt. Das ungepaarte Elektron ist am dritten Sauerstoffatom lokalisiert, was sich durch die Resonanzstruktur I und II (Abb. 2.1) veranschaulichen lässt:^[17]

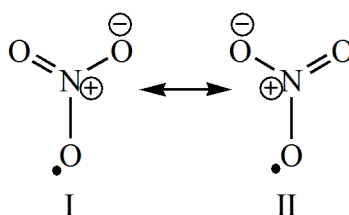


Abb. 2.1: Resonanzstrukturen in Lösung.

2.2.2 In der Gasphase

Die Struktur von NO_3^\bullet in der Gasphase war lange Zeit umstritten. Viele experimentelle und theoretische Studien wurden durchgeführt, um zu klären, ob die Struktur von NO_3^\bullet in der Gasphase C_{2v} - oder D_{3h} -symmetrisch ist.^[16] Die meisten frühen quantenchemischen Untersuchungen fanden unter Verwendung verschiedenster Methoden eine C_{2v} -symmetrische Geometrie für den Grundzustand von NO_3^\bullet ,^[18] während die experimentellen Ergebnisse eher auf eine D_{3h} -Struktur hinwiesen.^[19-21]

Hirota et al. untermauerten schließlich per hochauflösender Infrarotspektroskopie eine D_{3h} -symmetrische Struktur.^[20] Die anomalen Eigenschaften einiger Molekülkonstanten haben

Janoschek et al. durch *ab initio* Rechnungen auf eine vibronische Kopplung (pseudo-Jahn-Teller-Effekt) des Grundzustands $^2\text{A}_2'$ mit dem zweiten angeregten Zustand $^2\text{E}'$ zurückgeführt^[22] und haben somit die UV-photoelektronenspektroskopischen Ergebnisse von *Weaver et al.* bestätigt.^[21] Eine Kopplung mit dem ersten angeregten Zustand $^2\text{E}''$, wie von *Hirota et al.* vermutet,^[23] ist danach zu vernachlässigen.

Die verlässlichste theoretische Behandlung von NO_3^\bullet haben bis jetzt *Morokuma et al.* gezeigt. Mittels *multireference single double configuration interaction* (MR-SDCI) mit CASSCF-generierten Referenzorbitalen haben sie die D_{3h} -Symmetrie als einzigen stationären Punkt auf der Potentialhyperfläche bestätigt.^[24]

Andere theoretische Methoden, wie z.B. CASSCF, liefern eine C_{2v} -symmetrische Grundzustandsgeometrie und zusätzlich weitere stationäre Punkte auf der Hyperfläche. Methoden, die auf *Hartree-Fock*-Wellenfunktionen (HF) aufsetzen, wie beispielsweise CCSD(T), führen zu verschiedenen Lösungen für denselben elektronischen Grundzustand, die auf der Potentialhyperfläche nicht miteinander verbunden sind. Zurückzuführen ist das auf einen Symmetriebruch in der HF-Wellenfunktion, der insbesondere, aber nicht nur,^[25] bei hochsymmetrischen mehratomigen open-shell Molekülen häufig vorkommt.^[26] Beim Symmetriebruch handelt es sich um ein Artefakt aufgrund einer unzureichend genäherten Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung, bedingt durch eine Dominanz des stabilisierenden Orbitallokalisierungseffekt über den Resonanzeffekt.^[25,26] Dieser Symmetriebruch kann zu überhöhten Energien, falschen Geometrien und unzuverlässigen Moleküleigenschaften führen.

Bei der Gruppe der DFT-Methoden tritt dieses Problem aufgrund der nicht auf der *Hartree-Fock*-Theorie basierenden Wellenfunktion verständlicherweise nicht auf. So haben zahlreiche Untersuchungen mit DFT-Methoden eine D_{3h} -Symmetrie für NO_3^\bullet bestätigt,^[27] während C_{2v} -symmetrische Strukturen angeblich bisher nicht lokalisiert werden konnten.^[27b]

2.3 Vor- und Nachteile auf DFT basierender Methoden bei der Betrachtung von NO_3^\bullet und seinen Reaktionen

Abgesehen vom Ausbleiben des Symmetriebruchs bei der Berechnung von NO_3^\bullet macht der im Vergleich zu anspruchsvolleren *ab initio* Methoden geringere Rechenaufwand bei bekanntermaßen oft gleichwertigen Ergebnissen DFT-Methoden besonders attraktiv für die Untersuchung von Reaktionen größerer Substrate mit NO_3^\bullet . Gerade bei den Rechnungen zum 1,5-HAT und der anschließenden Cyclisierung würden CASSCF-, CCSD- oder MR-SDCI-Rechnungen den Rahmen des Machbaren verlassen. Außerdem sind DFT-Methoden weitestgehend immun gegen das Problem der Spinkontamination, welches bei der Behandlung von open-shell-Systemen mit *ab initio* Methoden häufig auftritt, wie auch *Munakata et al.* an MP2-Untersuchungen für NO_3^\bullet gezeigt haben.^[27a]

Leider ist auch bekannt, dass DFT-Methoden oft bei der Bestimmung von Radikaleigenschaften und Energiebarrieren von Radikalreaktionen versagen. In der Regel werden die Aktivierungsbarrieren zu niedrig berechnet. Deutlich bessere Resultate liefern oftmals auf diesem Gebiet Hybrid-DFT-Methoden mit einem höherem Anteil an HF-Austauschkorrelation.

2.3.1 Zusammenfassung bisheriger DFT-Rechnungen zu NO_3^\bullet

Dichtefunktionalen mit lokalen Austauschfunktionalen, wie beispielsweise S-VWN (*Slaters*^[28] Austauschterm in Kombination mit dem lokalen Korrelationsfunktional V von *Vosko, Wilke* und *Nusair*^[29]), werden zwar im Vergleich zu experimentellen Daten gute Geometrien, aber nur mäßige Frequenzen und schlechte Energien bescheinigt,^[27a] so ergibt sich z.B. eine negative Standardbildungsenthalpie für NO_3^\bullet . Methoden mit nicht-lokalen Austauschfunktionalen, z.B. B-P86 (nicht-lokaler, gradientkorrigierter Becke88-Austausch^[30] mit lokalem, gradientkorrigiertem Perdew86-Korrelationsfunktional^[31]), B-PW91 (B88-Austausch mit *Perdew* und *Wangs* gradientkorrigiertem Korrelationsfunktional)^[32] oder B-LYP (Becke88-Austausch mit dem Korrelationsfunktional nach *Lee, Yang* und *Parr*)^[33], liefern NO_3^\bullet -Geometrien mit generell zu großen Bindungslängen.^[27] Die Energien sind zwar deutlich besser als bei S-VWN, aber immer noch deutlich verschieden vom Experiment.^[8] Die Hybrid-Dichtefunktionale B3-P86, B3-PW91 und B3-LYP (*Beckes* 3-Parameter-Austauschfunktional^[34] mit den jeweils entsprechenden zuvor genannten Korrelationsfunktional) liefern Ergebnisse^[27], die von allen bisher verwendeten Dichtefunktionalen am besten mit experimentellen Werten für NO_3^\bullet übereinstimmen.

2.3.2 Aktuelle Hybrid-DFT-Methoden

Zwar liefern die erwähnten Hybrid-Methoden auf Basis von *Beckes* 3-Parameter-Austauschfunktional (B3) bessere Ergebnisse für die Grundzustände von Radikalen als reine DFT-Methoden, jedoch versagen auch sie oft bei der Beschreibung von Radikalreaktionen und ihrer zugehörigen Übergangszustände, was sich in der Regel in zu niedrigen Aktivierungsbarrieren bemerkbar macht. Eine Abhilfe in solchen Fällen können hier DFT-HF-Hybride mit höherem HF-Austauschanteil als in B3 schaffen.^[35] In jüngster Zeit vermehrt verwendete derartige Methoden sind BH-LYP (auch BH&HLYP genannt), welches sich in der Zusammensetzung von B3-LYP durch einen 50%igen statt 20%igen Anteil an HF-Austausch unterscheidet,^[36] mPW1-PW91 (B3-analog modifiziertes *Perdew-Wang-91*-Austauschfunktional^[37] nach *Barone* und *Adamo*^[38] mit *Perdew-Wang-91*-Korrelation) mit 25%igem HF-Austauschanteil und mPW1-K von *Truhlar et al.*, welches sich lediglich durch einen 43%igen HF-Austausch von mPW1-PW91 unterscheidet.^[39]

Mit einem steigenden Anteil an HF-Austausch steigt allerdings auch wieder das Risiko eines Symmetriebruchs der Wellenfunktion. Bei NO_3^\bullet führt zwar der 20%ige Anteil an HF-Austausch von B3-LYP nicht zum Bruch der Symmetrie der Wellenfunktion, jedoch haben *Sherill et al.* bei der

Untersuchung von $\text{O}_2^{\bullet+}$ festgestellt, dass es bei B88-HF-Kombinationen in Ergänzung mit LYP-Korrelationsfunktional ab einem Anteil von 72% HF-Austausch zum Symmetriebruch kommt, ohne LYP-Korrelation sogar bereits ab 63% HF-Austausch.^[26]

Außerdem ist zu bemerken, dass nicht jede Methode in allen Fällen gleich zuverlässig ist und zudem die Ergebnisse oft nur auf Untersuchungen anhand einfacher Modellreaktionen beruhen.^[40]

Bis jetzt gibt es unseres Wissens nach noch keine vergleichende Übersicht über die Leistung von aktuell verwendeten Hybrid-DFT-Methoden mit höherem DFT-Anteil (HF-Austauschanteil > 20%) bei der Behandlung von zu Symmetriebrüchen neigenden Molekülen, wie z.B. NO_3^\bullet . Daher sollen im Folgenden die vier oben dargestellten, aktuellen Hybrid-DFT-Methoden (B3-LYP, mPW1-PW91, mPW1-K, BH-LYP) auf ihre Eignung zur korrekten Beschreibung von NO_3^\bullet und der von ihm induzierten Radikalcyclisierungskaskade geprüft werden.

2.4 Verwendete Methoden

Geometrieoptimierungen wurden für D_{3h} - wie für C_{2v} -Geometrien von NO_3^\bullet durchgeführt. Die Startgeometrien sind Tab. 2.1 zu entnehmen. d_1 gibt den Diederwinkel der jeweiligen Struktur an (in der Abbildung nicht eingezeichnet). Der N-O-Abstand der D_{3h} -Geometrie entstammt dem Experiment,^[20a] die Werte für die C_{2v} -Struktur einer vorläufigen UHF-Rechnung. Eine alternative C_{2v} -Geometrie mit einer kurzen und zwei längeren N-O-Bindungen (2L1S = „2 long 1 short“) wurde mit einer Ausnahme (s.u.) vernachlässigt, da diese bisher nur gelegentlich in *ab initio* Rechnungen als Übergangszustand einer Pseudorotation zwischen zwei C_{2v} -Struktur mit zwei kurzen und einer längeren N-O-Bindung gefunden werden konnte^[41].

Tab. 2.1: Startgeometrien für NO_3^\bullet .

<i>Symmetrie</i>	D_{3h}	C_{2v}	
$r_1 / \text{Å}$	1.240	1.167	
$r_2 / \text{Å}$	1.240	1.167	
$r_3 / \text{Å}$	1.240	1.331	
$a_1 / ^\circ$	120.0	132.0	
$a_2 / ^\circ$	120.0	114.0	
$d_1 / ^\circ$	180.0	180.0	

Jede optimierte Struktur wurde einer Frequenzanalyse unterzogen und die berechnete Wellenfunktion auf interne Instabilitäten geprüft. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket *Gaussian98* durchgeführt,^[42a] dessen integrierte Dichtefunktionale B3-LYP, BH-LYP und mPW1-PW91 verwendet wurden. Die Parameter des Dichtefunktionals mPW1-K wurden Referenz [39] entnommen. Als Basissätze für die Berechnungen wurden sowohl 6-311G*,

ein split-valance-Basissatz in Tripel- ζ -Qualität mit d -Polarisationsfunktionen nach *Pople et al.*^[14] sowie auch cc-pVDZ, ein korrelationskonsistenter Doppel- ζ -Basissatz mit integrierten Polarisationsfunktionen nach *Dunning et al.* verwendet,^[15] um Einflüsse durch Basissatzeffekte erkennen zu können. Zur besseren Beschreibung der zahlreichen freien Elektronenpaare im NO_3^\bullet wurden auch die um diffuse Funktionen erweiterten Versionen der Basissätze (6-311+G* bzw. aug-cc-pVDZ) verwendet. Zur Vervollständigung des Bildes wurden experimentelle Daten bei den Ergebnistabellen mit aufgeführt.^[8,20a,20b,27a]

2.5 Resultate und Diskussion

In Tab. 2.2 sind die berechneten geometrischen Daten, *Mulliken*-Atomladungen und Dipolmomente μ_z für die C_{2v} - und D_{3h} -Geometrien zusammengestellt. In allen Fällen war der elektronische Grundzustand 2B_2 für C_{2v} - und ${}^2A_2'$ für D_{3h} -symmetrisches NO_3^\bullet .ⁱ Der Spinerwartungswert $\langle \hat{S}^2 \rangle$ überstieg nie 0.7625 vor der Annihilierung unerwünschter Spinzustände, so dass eine Verfälschung der Ergebnisse durch Spinkontamination ausgeschlossen werden konnte. Im Vergleich mit experimentellen Daten^[20a] lieferten alle hier verwendeten Rechenmethoden etwas zu kurze Bindungslängen $r_1 - r_3$, was auf den Anteil an HF-Austausch zurückzuführen ist. HF-Verfahren berechnen grundsätzlich etwas zu kurze Bindungslängen, während reine DFT-Methoden in der Regel zu lange Bindungslängen liefern.^[27] Im Fall des B3-LYP-Funktional unterschieden sich Bindungslängen, -winkel und Energien der C_{2v} -Struktur nicht signifikant von der D_{3h} -Struktur (die D_{3h} -Struktur ist ca. 0.03 kJ/mol stabiler (vgl. Tab. 2.3), die Geometrieparameter variierten in der dritten oder vierten Nachkommastelle), folglich gibt es auf der B3-LYP-Potentialhyperfläche nur die D_{3h} -Geometrie als einzigen stationären Punkt. Berechnungen mit dem mPW1-PW91-Funktional zeigten eine zusätzliche zweite C_{2v} -symmetrische Struktur auf, jedoch mit zwei langen und einer kurzen N-O-Bindung (2L1S). Die Verteilung der *Mulliken*-Atomladungen und das Dipolmoment μ_z waren immer in Übereinstimmung mit der entsprechenden berechneten Geometrie und zeigten somit keine Anzeichen für einen Symmetriebruch in der Wellenfunktion, selbst nicht im Fall des Funktional mit dem größten Anteil an HF-Austausch (BH-LYP; 50% HF). Obwohl die *Mulliken*-Atomladungen geeignet sind, eine generelle Aussage zur Symmetrie der Wellenfunktion zu treffen, zeigen die wechselnden Vorzeichen und stark wechselnden Absolutwerte der Ladungen bei Verwendung von Basissätzen mit diffusen Funktionen (6-311+G*, aug-cc-pVDZ) die grundsätzlich geringe physikalische Signifikanz der *Mulliken*-Atomladungen.

ⁱ Im Fall der mPW1-K/cc-pVDZ-Methode konnte der elektronische Grundzustand nur durch Verwendung eines feineren Integrationsgitters bestimmt werden (siehe Anhang 2.1). Der Einfluss auf andere Daten, z.B. Bindungslängen, -winkel, Atomladungen, Dipolmoment und Frequenzen, war vernachlässigbar.

Tab. 2.2: Geometrieparameter, Mulliken-Atomladungen und Dipolmoment für NO₃•.

Methode	Sym.	Geometrie			Mulliken-Atomladungen / a.u.			Dipolmoment
		$r_{1,2}/\text{Å}$	$r_3/\text{Å}$	$a_1/^\circ$	N	O1, O2	O3	$\mu_z/\text{a.u.}$
<i>20% HF-Austauschanteil</i>								
B3-LYP/6-311G*	C_{2v}	1.233(2)	1.233(1)	119.9	0.4312	-0.1435	-0.1441	0.0017
B3-LYP/6-311G*	D_{3h}	1.233(2)	1.233(2)	120.0	0.4312	-0.1437	-0.1437	0.0000
B3-LYP/cc-pVDZ	C_{2v}	1.235(1)	1.235(4)	120.0	0.3929	-0.1310	-0.1310	0.0001
B3-LYP/cc-pVDZ	D_{3h}	1.235(4)	1.235(4)	120.0	0.3929	-0.1310	-0.1310	0.0000
B3-LYP/6-311+G*	C_{2v}	1.233(6)	1.234(2)	120.1	-0.2016	0.0671	0.0674	0.0019
B3-LYP/6-311+G*	D_{3h}	1.234(1)	1.234(1)	120.0	-0.2016	0.0672	0.0672	0.0000
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	1.236(8)	1.237(1)	120.0	1.2522	-0.4175	-0.4173	0.0007
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	1.237(1)	1.237(1)	120.0	1.2520	-0.4173	-0.4173	0.0000
<i>25% HF-Austauschanteil</i>								
mPW1-PW91/6-311G*	C_{2v}	1.215	1.241	123.4	0.4599	-0.1668	-0.1262	0.1334
mPW1-PW91/6-311G*	$C_{2v}^{2L1S, a}$	1.239	1.198	113.1	0.4640	-0.1354	-0.1932	0.1241
mPW1-PW91/6-311G*	D_{3h}	1.223	1.223	120.0	0.4587	-0.1529	-0.1529	0.0000
mPW1-PW91/cc-pVDZ	C_{2v}	1.217	1.245	123.8	0.4189	-0.1529	-0.1130	0.1472
mPW1-PW91/cc-pVDZ	$C_{2v}^{2L1S, a}$	1.243	1.199	112.3	0.4221	-0.1229	-0.1764	0.1321
mPW1-PW91/cc-pVDZ	D_{3h}	1.225	1.225	120.0	0.4183	-0.1394	-0.1394	0.0000
mPW1-PW91/6-311+G*	C_{2v}	1.217	1.240	123.0	-0.2760	0.0839	0.1082	0.1199
mPW1-PW91/6-311+G*	$C_{2v}^{2L1S, a}$	1.237	1.202	114.4	-0.2705	0.0990	0.0724	0.1216
mPW1-PW91/6-311+G*	D_{3h}	1.224	1.224	120.0	-0.2785	0.0928	0.0928	0.0000
mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	1.219	1.245	123.4	1.3846	-0.4691	-0.4464	0.1375
mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ	$C_{2v}^{2L1S, a}$	1.243	1.203	112.8	1.3717	-0.4518	-0.4680	0.1405
mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	1.227	1.227	120.0	1.3897	-0.4632	-0.4632	0.0000
<i>43% HF-Austauschanteil</i>								
mPW1-K/6-311G*	C_{2v}	1.185	1.306	130.6	0.5213	-0.2376	-0.0460	0.7587
mPW1-K/6-311G*	D_{3h}	1.209	1.209	120.0	0.5071	-0.1690	-0.1690	0.0000
mPW1-K/cc-pVDZ	C_{2v}	1.187	1.305	130.8	0.4655	-0.2125	-0.0405	0.7466
mPW1-K/cc-pVDZ	D_{3h}^b	1.211	1.211	120.0	0.4627	-0.1542	-0.1542	0.0000
mPW1-K/6-311+G*	C_{2v}	1.185	1.307	130.5	-0.2015	0.0147	0.1720	0.7730
mPW1-K/6-311+G*	D_{3h}	1.210	1.210	120.0	-0.2417	0.0806	0.0806	0.0000
mPW1-K/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	1.190	1.304	130.7	1.4234	-0.5246	-0.3742	0.7520
mPW1-K/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	1.213	1.213	120.0	1.4980	-0.4993	-0.4993	0.0000
<i>50% HF-Austauschanteil</i>								
BH-LYP/6-311G*	C_{2v}	1.184	1.326	131.3	0.5219	-0.2417	-0.0385	0.8488
BH-LYP/6-311G*	D_{3h}	1.210	1.210	120.0	0.5053	-0.1684	-0.1684	0.0000
BH-LYP/cc-pVDZ	C_{2v}	1.186	1.326	131.4	0.4677	-0.2172	-0.0334	0.8399
BH-LYP/cc-pVDZ	D_{3h}	1.212	1.212	120.0	0.4642	-0.1547	-0.1547	0.0000
BH-LYP/6-311+G*	C_{2v}	1.184	1.327	131.2	-0.1071	-0.0237	0.1545	0.8648
BH-LYP/6-311+G*	D_{3h}	1.211	1.211	120.0	-0.1518	0.0506	0.0506	0.0000
BH-LYP/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	1.189	1.324	131.3	1.3327	-0.4972	-0.3384	0.8515
BH-LYP/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	1.214	1.214	120.0	1.4150	-0.4717	-0.4717	0.0000
Experiment ^c	D_{3h}	1.240	1.240	120.0	nicht bestimmt			

^a C_{2v} -symmetrische Struktur mit zwei langen und einer kurzen N-O-Bindung

^b unter Verwendung eines feineren Integrationsgitter (siehe Fußnote ⁱ S. 24 und Anhang 2.1)

^c Referenz [20a]

Tab. 2.3: Elektronische Energien, -differenzen, Atomisierungsenthalpien und $\Delta_f H^\circ$ für NO_3^\bullet .

Method	Sym.	Energie / a.u.	ΔE / kJ mol^{-1} ^a	Atomisierungsenergie (inkl. ZPC)/ kJ mol^{-1}	$\Delta_f H^\circ(298.15)(\text{NO}_3^\bullet)$ / kJ mol^{-1}
<i>20% HF-Austauschanteil</i>					
B3-LYP/6-311G*	C_{2v}	-280.298555		1137	43.8
B3-LYP/6-311G*	D_{3h}	-280.298567	-0.03	1137	43.8
B3-LYP/cc-pVDZ	C_{2v}	-280.243410		1150	30.9
B3-LYP/cc-pVDZ	D_{3h}	-280.243422	-0.03	1150	30.8
B3-LYP/6-311+G*	C_{2v}	-280.309314		1124	57.0
B3-LYP/6-311+G*	D_{3h}	-280.309326	-0.03	1124	57.0
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	-280.272496		1146	35.4
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	-280.272510	-0.04	1146	35.3
<i>25% HF-Austauschanteil</i>					
mPW1-PW91/6-311G*	C_{2v}	-280.219946		1115	67.5
mPW1-PW91/6-311G*	$C_{2v}^{2L1S, b}$	-280.220059	-0.30 ^c	1112	69.5
mPW1-PW91/6-311G*	D_{3h}	-280.219937	0.02	1117	66.8
mPW1-PW91/cc-pVDZ	C_{2v}	-280.169632		1122	60.7
mPW1-PW91/cc-pVDZ	$C_{2v}^{2L1S, b}$	-280.169807	-0.46 ^c	1119	62.7
mPW1-PW91/cc-pVDZ	D_{3h}	-280.169624	0.02	1124	59.6
mPW1-PW91/6-311+G*	C_{2v}	-280.229356		1106	76.3
mPW1-PW91/6-311+G*	$C_{2v}^{2L1S, b}$	-280.229410	-0.14 ^c	1104	77.5
mPW1-PW91/6-311+G*	D_{3h}	-280.229356	0.00	1108	75.9
mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	-280.196828		1128	54.8
mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ	$C_{2v}^{2L1S, b}$	-280.196953	-0.33 ^c	1125	56.7
mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	-280.196820	0.02	1129	54.1
<i>43% HF-Austauschanteil</i>					
mPW1-K/6-311G*	C_{2v}	-280.164255		972	209.6
mPW1-K/6-311G*	D_{3h}	-280.158893	14.08	964	219.6
mPW1-K/cc-pVDZ	C_{2v}	-280.115688		974	207.4
mPW1-K/cc-pVDZ	D_{3h}^d	-280.110416	13.84	966	217.8
mPW1-K/6-311+G*	C_{2v}	-280.172688		968	214.4
mPW1-K/6-311+G*	D_{3h}	-280.167413	13.85	959	220.5
mPW1-K/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	-280.141768		990	191.6
mPW1-K/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	-280.136615	13.53	982	201.5
<i>50% HF-Austauschanteil</i>					
BH-LYP/6-311G*	C_{2v}	-280.132377		871	311.2
BH-LYP/6-311G*	D_{3h}	-280.122397	26.20	859	324.4
BH-LYP/cc-pVDZ	C_{2v}	-280.081180		876	307.0
BH-LYP/cc-pVDZ	D_{3h}	-280.071246	26.08	863	320.3
BH-LYP/6-311+G*	C_{2v}	-280.141680		866	316.9
BH-LYP/6-311+G*	D_{3h}	-280.131935	25.59	854	329.4
BH-LYP/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	-280.108319		887	295.6
BH-LYP/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	-280.098778	25.05	876	307.9
Experiment	D_{3h}			1150 ^e	73.7 ± 1.4 ^f
^a $\Delta E = E(D_{3h}) - E(C_{2v})$; ^b C_{2v} -symmetrische Struktur mit zwei langen und einer kurzen N-O-Bindung;					
^c $\Delta E = E(C_{2v}^{2L1S}) - E(C_{2v})$; ^d unter Verwendung eines feineren Integrationsgitter (siehe Fußnote ⁱ S. 24 und Anhang 2.1)					
^e Referenz [27a]; ^f Referenz [8]					

Der Blick auf die Energiedifferenz ΔE zwischen C_{2v} - und D_{3h} -Struktur [$\Delta E = E(D_{3h}) - E(C_{2v})$] zeigt (Tab. 2.3), dass alle untersuchten Funktionale, außer B3-LYP, die C_{2v} -Struktur als die stabilere von beiden berechneten. Besonders ausgeprägt ist dies bei Methoden mit höherem HF-Austausch (mPW1-K, BH-LYP).

Ein stark methodenabhängiges Ergebnis zeigte sich auch bei der Atomisierungsenergie und der Standardbildungsenthalpien von NO_3^\bullet $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ (Tab. 2.3), die nach *Ochterski* (siehe Anhang 2.2) berechnet wurden.^[43] Während die Resultate der Funktionale mit geringerem HF-Austausch (mPW1-PW91, B3-LYP) in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den experimentellen Daten waren,^[8,27a] unterschätzten die Dichtefunktionale mit höherem HF-Austausch (mPW1-K, BH-LYP) die Atomisierungsenergien beträchtlich, was zu deutlich zu hohen Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$ führte. Das Unterschätzen der Atomisierungsenergien steht dabei im überraschenden Gegensatz zu den zu kurz berechneten Bindungslängen, die zu hohe Atomisierungsenergien erwartet lassen hätten. Ein klarer Einfluss des Basissatzes oder vorhandener diffuser Funktionen lässt sich nicht erkennen, jedoch ist die sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment bei der Verwendung von mPW1-PW91/6-311+G* zu erwähnen.

Die Frequenzanalyse (Tab. 2.4) zeigte, dass nur im Fall des B3-LYP-Funktional die D_{3h} -symmetrische Struktur dem energieärmsten Grundzustand entsprach. Methoden mit höherem HF-Austauschanteil (mit Ausnahme von mPW1-K/6-311+G*, was übrigens der einzige Fall war, in dem die Verwendung diffuser Funktionen zu anderen Ergebnissen führte, wofür bislang jedoch keine einleuchtende Erklärung gefunden werden konnte) wiesen zwei imaginäre Frequenzen (gekennzeichnet in Tab. 2.4 durch ein vorgestelltes „i“) für die entartete in-plane Schwingung, e' , auf, so dass die D_{3h} -Geometrie in diesen Fällen als Sattelpunkt zweiter Ordnung betrachtet werden muss. Theoretische und experimentelle Arbeiten konnten zeigen, dass dieses häufig bei Rechnungen zu NO_3^\bullet auftretende Problem auf starke Wechselwirkungen zwischen dem ${}^2A_2'$ -Grundzustand und dem zweiten angeregten Zustand ${}^2E'$ (sog. pseudo-*Jahn-Teller*-Effekt) zurückzuführen ist.^[21,22,24] Auch wenn bei mPW1-K/6-311+G* die D_{3h} -symmetrische Struktur ein Grundzustand war, so war diese Struktur dennoch 13.85 kJ/mol energetisch ungünstiger als ihr C_{2v} -symmetrisches Gegenstück (vgl. Tab. 2.3).

Interessanterweise wiesen alle Berechnungen mit dem mPW1-PW91-Funktional eine imaginäre Frequenz für die asymmetrische b_2 -Schwingung der C_{2v} -symmetrischen Struktur auf. Diese Struktur ist der Übergangszustand der Pseudorotation zwischen zwei äquivalenten Minima der C_{2v}^{2L1S} -Geometrie. Bis jetzt wurde eine solche C_{2v}^{2L1S} -Geometrie nur in CASSCF-Rechnungen gefunden, allerdings als Übergangszustand der Pseudorotation zwischen zwei äquivalenten Minima der C_{2v} -Geometrie.^[41]

Tab. 2.4: Harmonische Frequenzen für NO_3^\bullet (unskaliert).

Methode	Sym.	Harmonische Frequenzen / cm^{-1}					
		$a_1(e')$	$b_2(e')$	$b_1(a_2'')$	$a_1(e')$	$b_2(e')$	$a_1(a_1')$
		Asym. Knick.		Umbrella	Asym. Streck.		Sym. Streck.
<i>20% HF-Austauschanteil</i>							
B3-LYP/6-311G*	C_{2v}	256	262	802	1123	1121	1135
B3-LYP/6-311G*	D_{3h}	259	259	802	1122	1122	1135
B3-LYP/cc-pVDZ	C_{2v}	240	240	801	1148	1149	1141
B3-LYP/cc-pVDZ	D_{3h}	239	239	801	1147	1147	1140
B3-LYP/6-311+G*	C_{2v}	287	283	801	1108	1114	1132
B3-LYP/6-311+G*	D_{3h}	284	284	801	1108	1109	1131
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	260	258	795	1137	1142	1140
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	258	258	796	1139	1139	1136
<i>25% HF-Austauschanteil</i>							
mPW1-PW91/6-311G*	C_{2v}	279	i252	827	1013	1277	1211
mPW1-PW91/6-311G*	$C_{2v}^{2L1S, a}$	317	394	821	1478	952	1147
mPW1-PW91/6-311G*	D_{3h}	i226	i226	829	1140	1140	1182
mPW1-PW91/cc-pVDZ	C_{2v}	313	i279	825	1024	1312	1223
mPW1-PW91/cc-pVDZ	$C_{2v}^{2L1S, a}$	331	433	817	1525	968	1151
mPW1-PW91/cc-pVDZ	D_{3h}	i238	i238	828	1163	1163	1186
mPW1-PW91/6-311+G*	C_{2v}	248	i209	826	1014	1250	1201
mPW1-PW91/6-311+G*	$C_{2v}^{2L1S, a}$	271	324	822	1410	962	1146
mPW1-PW91/6-311+G*	D_{3h}	192i	192i	828	1127	1127	1178
mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	275	i256	820	1032	1288	1212
mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ	$C_{2v}^{2L1S, a}$	313	397	814	1486	973	1151
mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	i224	i224	822	1156	1156	1182
<i>43% HF-Austauschanteil</i>							
mPW1-K/6-311G*	C_{2v}	667	228	797	803	1710	1394
mPW1-K/6-311G*	D_{3h}	i79	i79	817	1274	1274	1245
mPW1-K/cc-pVDZ	C_{2v}	656	178	795	814	1728	1405
mPW1-K/cc-pVDZ	D_{3h}^b	i113	i114	815	1301	1301	1251
mPW1-K/6-311+G*	C_{2v}	664	268	796	799	1697	1387
mPW1-K/6-311+G*	D_{3h}	77	77	816	1260	1260	1241
mPW1-K/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	644	200	792	838	1389	1698
mPW1-K/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	i109	i109	809	1288	1288	1244
<i>50% HF-Austauschanteil</i>							
BH-LYP/6-311G*	C_{2v}	703	429	833	966	1779	1454
BH-LYP/6-311G*	D_{3h}	i2787	i2786	868	875	875	1239
BH-LYP/cc-pVDZ	C_{2v}	698	406	833	959	1796	1464
BH-LYP/cc-pVDZ	D_{3h}	i2798	i2798	868	884	884	1244
BH-LYP/6-311+G*	C_{2v}	702	446	831	963	1757	1444
BH-LYP/6-311+G*	D_{3h}	i2771	i2770	866	863	863	1233
BH-LYP/aug-cc-pVDZ	C_{2v}	696	414	831	970	1757	1449
BH-LYP/aug-cc-pVDZ	D_{3h}	i2766	i2765	861	869	869	1236
Experiment ^c	D_{3h}	363	363	762	1492	1492	1060

^a C_{2v} -symmetrische Struktur mit zwei langen und einer kurzen N-O-Bindung
^b unter Verwendung eines feineren Integrationsgitter (siehe Fußnote ⁱ S. 24 und Anhang 2.1)
^c Referenzen [20a,20b]

2.6 Fazit

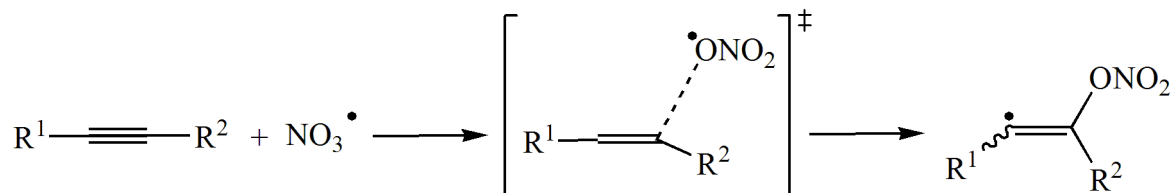
Diese Untersuchungen zeigen, dass die aus Hybrid-Dichtefunktionalrechnungen erhaltene NO_3^\bullet -Geometrie stark von der verwendeten Methode abhängt. Auch wenn in keinem Fall ein Symmetriebruch der Wellenfunktion beobachtet wurde, konnten nur Rechnungen mit dem B3-LYP-Funktional die D_{3h} -symmetrische Struktur als energieärmsten Grundzustand lokalisieren. Berechnungen mit dem mPW1-PW91-Funktional, das einen HF-Austauschanteil von 25% besitzt, führte zur C_{2v}^{2LIS} -Geometrie als Grundzustand, wobei die C_{2v} - und D_{3h} -Geometrien als Sattelpunkte erster bzw. zweiter Ordnung identifiziert wurden. Mit nur einer Ausnahme (s.u.) zeigten die Hybrid-Dichtefunktionale mit mehr als 40% HF-Austauschanteil (mPW1-K, BH-LYP) immer die C_{2v} -symmetrische Struktur als einzigen Grundzustand an.

Der Einfluss der verschiedenen Basissätze auf die Ergebnisse war nicht signifikant. Ebenso ließ sich kein Vorteil in der Verwendung von Basissätzen mit diffusen Funktionen erkennen. Nur in einem Beispiel konnte hier ein relevanter Unterschied in den Ergebnissen festgestellt werden. Bis jetzt gibt es keine Erklärung dafür, warum mPW1-K/6-311+G* die D_{3h} -symmetrische Struktur als Grundzustand, mPW1-K/6-311G* hingegen als Sattelpunkt zweiter Ordnung aufzeigt. Es bleibt weiterhin hervorzuheben, dass für die berechnete Standardbildungsenthalpie von NO_3^\bullet , $\Delta_f H^\circ$, die mPW1-PW91/6-311+G*-Methode die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigte.

Aus all dem lässt sich folgern, dass das B3-LYP-Funktional die verlässlichsten Ergebnisse für NO_3^\bullet liefert. Im Gegensatz dazu führen Hybrid-Dichtefunktionalen mit höheren HF-Austauschanteil (mPW1-PW91, mPW1-K und BH-LYP) zu falschen Ergebnissen für die Geometrie des Grundzustands von NO_3^\bullet und müssen daher mit Vorsicht behandelt werden.

3 Addition von NO_3^\bullet an $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen

Über die Addition von NO_3^\bullet an $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen und den dabei entstehenden NO_3 -substituierten Vinylradikalen ist in der Literatur wenig bekannt (Schema 3.1).



Schema 3.1: Generelles Beispiel für die Addition von NO_3^\bullet an Alkine.

Obwohl es einige gaskinetische Untersuchungen zur Addition von NO_3^\bullet an einfache Alkine wie z.B. Ethin, Propin und verschiedene Butine gibt,^[44] sind diese Reaktionen bislang nicht theoretisch analysiert worden, so dass für diese Arbeit nicht von einer bereits etablierten theoretischen Methode ausgegangen werden konnte. Um aus dem breiten Spektrum der verschiedenen theoretischen Methoden diejenige wählen zu können, die die Addition von NO_3^\bullet an $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen und die aus ihr resultierenden Radikaladdukte hinreichend exakt beschreibt, wurden sehr einfache Modellsubstrate für die Addition gewählt, damit der Ressourcenaufwand überschaubar blieb.

Ethin stellt das denkbar einfachste Alkin dar. Um den Einfluss induktiver Effekte durch benachbarte Alkylgruppen einschätzen zu können und um die sterischen Bedingungen während der oxidativen selbstterminierenden Radikalcyclisierungskaskade zu simulieren, wurden zudem die Additionen von NO_3^\bullet an Propin und 2-Butin untersucht.

Wie eingangs erläutert wurde (S. 6ff), sollte die Addition von NO_3^\bullet an $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen für die Diastereoselektivität der oxidativen selbstterminierenden Radikalcyclisierungskaskade nicht relevant sein. Durch die Verwendung einfacher Modellsysteme sollten daher keine entscheidenden Informationen über den Reaktionsverlauf verloren gehen.

Die Addition von NO_3^\bullet an Ethen wurde als viertes Beispiel gewählt, da zu dieser Reaktion bereits theoretische Untersuchungen in der Literatur existierten und damit eine Vergleichsmöglichkeit für eigene Ergebnisse boten.^[45] Pérez-Casany *et al.* haben diese Addition mit reinen *ab initio* Methoden (ROHF/6-31G* und CASSCF/6-31G*) untersucht, sich dabei jedoch hauptsächlich auf die Folgereaktionen und -produkte konzentriert.^[45a] Vivier-Bunge *et al.* haben die Reaktion sowohl mit *ab initio* (MP2/6-31G**) als auch mit DFT-Methoden (B3-LYP/6-31G**) betrachtet.^[45b]

3.1 Verwendete Methoden

Die Startgeometrien für die Radikaladdukte ergaben sich aus grundsätzlichen chemischen Überlegungen. Die Startstrukturen für die Übergangszustände wurden durch sukzessive Verlängerung des C-O-Abstandes zwischen NO_3^\bullet und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung generiert. Die Geometrieoptimierungen für alle betrachteten Radikalstrukturen wurden mit unrestricted (UHF), für

die Alkine und Ethen mit restricted *Hartree-Fock*-Verfahren^[46] (RHF) durchgeführt unter Verwendung der 3-21G-, 6-31G*- und 6-311G**-Basissätze nach Pople et al.^[14]. Dabei diente die optimierte Struktur der Methode mit kleinerem Basissatz derjenigen mit nächstgrößerem Basissatz als Startgeometrie. Alle auf diese Art voroptimierten Strukturen wurden dann mit der B3-LYP-Methode^[33,34] zunächst unter Verwendung des 6-311G**-Basissatzes, sowie anschließend des cc-pVDZ- und aug-cc-pVDZ-Basissatzes nach *Dunning et al.*^[15] weiter optimiert. Sämtliche Strukturen wurden durch Frequenzanalyse als Grund- bzw. Übergangszustände auf der Potentialhyperfläche bestätigt.

Da B3-LYP dazu tendiert, Energiebarrieren von Radikalreaktionen zu unterschätzen (vgl. S. 22), wurden die Energien der auf B3-LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau optimierten Strukturen zusätzlich sowohl mit QCISD^[47] als auch CCSD(T) berechnet („single-point Rechnungen“, SP).^[48] Alle Rechnungen wurden soweit mit dem Programmpaket *Gaussian94* bzw. *Gaussian98*^[42] durchgeführt. Zusätzlich wurden die Energien derselben Strukturen mit B3-LYP/aug-cc-pVTZ und B3-LYP/aug-cc-pVQZ mit dem Programmpaket *Turbomole*^[49] berechnet, um den Einfluss der Basissatzgröße analysieren zu können. Die Korrekturen zur Nullpunktsenergie (*zero point correction*, ZPC) und zur Freien Enthalpie (*thermal correction to energy*, TCE) wurden bei den SP-Rechnungen den Ergebnissen der Frequenzanalyse der mit B3-LYP/aug-cc-pVDZ-optimierten Strukturen entnommen.

Die Angabe von Energien der Addukte und Übergangszustände erfolgt immer relativ zur jeweiligen Energie der Reaktanden. Die Freien Enthalpien wurden nicht im Hinblick auf gehinderte interne Rotationen korrigiert. Diese wurden näherungsweise als harmonische Oszillatoren betrachtet.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass aufgrund von Problemen mit starker Spinkontamination auf die Anwendung von MP2-Methoden verzichtet wurde.

3.2 Ergebnisse und Diskussion

3.2.1 Ethen

3.2.1.1 Adduktradikal

Für die Addition von NO_3^\bullet an Ethen wurde mit allen verwendeten Methoden $E=1$ als energieärmste (im Hinblick auf die elektronische Energie), nicht-cyclische Adduktgeometrie auf der Potentialhyperfläche gefunden, welche bereits auch von *Pérez-Casany et al.* beschrieben wurde^[45a]. Die Substituenten an der neu geknüpften C-O-Bindung weisen eine *gauche*-Orientierung auf. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Vivier-Bunge et al.* wurde auch eine zweite nicht-cyclische Struktur $E=2$ aufgefunden, bei der sich die neue C-O-Bindung in einer *anti*-Anordnung befindet (Strukturen siehe Abb. 3.1; Energien siehe Tab. 3.1 - 3.3).^[45b]

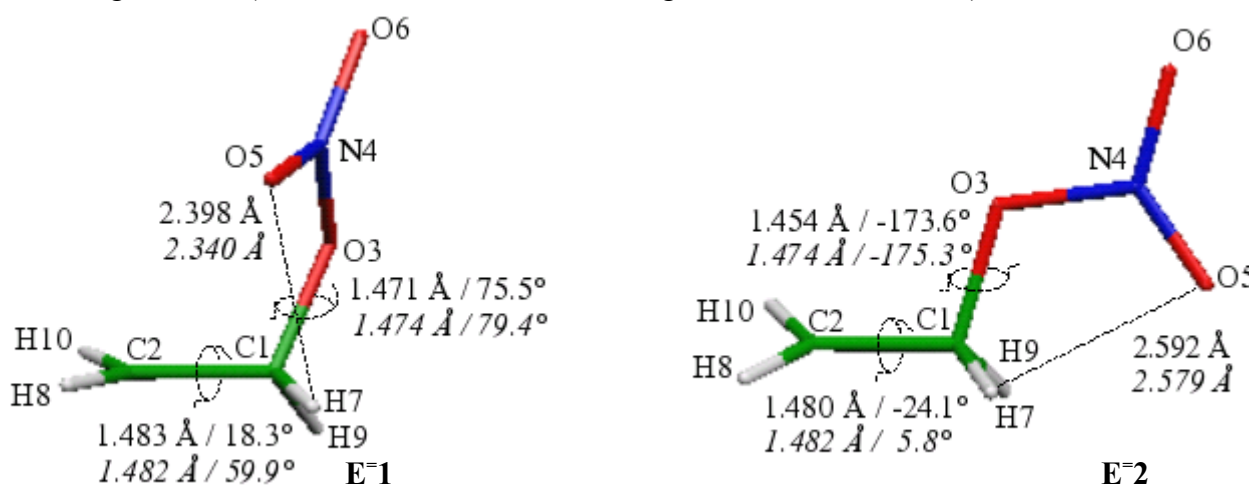


Abb. 3.1: Optimierte Geometrien der NO_3^\bullet -Ethen-Radikaladdukte. Geometrieparameter der B3-LYP/cc-pVDZ- (nicht kursiv) und B3-LYP/ *aug-cc-pVDZ*-Rechnungen (kursiv).

Tab. 3.1: Relative elektronische Energien in kJ/mol (exkl. ZPC) für die Addition von NO_3^\bullet an Ethen.

Method	$E=1$	$E=2$	$E=\ddot{U}_z$
UHF/3-21G	-294.71	-292.29	-220.26
UHF/6-31G*	-216.58	-215.99	-103.81
UHF/6-311G**	-205.31	-205.19	-94.35
B3-LYP/6-311G**	-66.08	-64.41	-8.09
B3-LYP/cc-pVDZ	-72.44	-70.41	-9.43
B3-LYP/ <i>aug-cc-pVDZ</i>	-65.60	-64.71	-5.92
B3-LYP/ <i>aug-cc-pVTZ</i> (SP)	-61.52	-60.88	-3.00
B3-LYP/ <i>aug-cc-pVQZ</i> (SP)	-60.52	-59.86	-1.92
QCISD/ <i>aug-cc-pVDZ</i> (SP)	-111.43	-109.28	-13.61
CCSD(T)/ <i>aug-cc-pVDZ</i> (SP)	-90.86	-88.45	6.54
(SP) = //B3-LYP/ <i>aug-cc-pVDZ</i>			

Tab. 3.2: Relative elektronische Energien in kJ/mol (inkl. ZPC) für die Addition von NO_3^\bullet an Ethen.

Method	$E=1$	$E=2$	E^\ddagger
UHF/3-21G	-289.16	-287.57	-220.78
UHF/6-31G*	-213.93	-213.79	-110.06
UHF/6-311G**	-202.90	-203.06	-100.85
B3-LYP/6-311G**	-50.11	-48.92	3.50
B3-LYP/cc-pVDZ	-56.47	-55.91	2.01
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-50.67	-49.98	4.62
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-46.59	-46.15	7.54
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-45.59	-45.12	8.62
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-96.50	-94.54	-3.07
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-75.93	-73.72	17.08
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Tab. 3.3: Relative Freie Enthalpien in kJ/mol ($T = 298.15 \text{ K}$) für die Addition von NO_3^\bullet an Ethen.

Method	$E=1$	$E=2$	E^\ddagger
UHF/3-21G	-251.30	-251.78	-182.32
UHF/6-31G*	-176.17	-176.89	-73.97
UHF/6-311G**	-165.36	-166.35	-64.82
B3-LYP/6-311G**	-13.02	-12.39	40.28
B3-LYP/cc-pVDZ	-18.70	-18.20	38.86
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-14.56	-14.31	40.18
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-10.48	-10.48	43.10
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-9.47	-9.46	44.19
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-60.38	-58.88	32.50
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-39.82	-38.05	52.65
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Der Vergleich der Energien unter Hinzunahme der Nullpunktsenergie (ZPC) bzw. der thermodynamischen Korrekturen für die Freie Enthalpie (TCE) zeigt, dass beide Strukturen energetisch praktisch äquivalent sind. Zudem liegt die Energiedifferenz bei allen Methoden innerhalb der Genauigkeit der Algorithmen der verwendeten Software.^[42]

Die Geometrien variieren in Abhängigkeit der verwendeten Methode im Wesentlichen im Diederwinkel $\text{H}_8\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-H}_7$. Während aus UHF-Methoden sowohl für $E=1$ wie für $E=2$ eine gestaffelte Konformation ($D_{\text{H}_8\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-H}_7} = 41.2^\circ - 27.4^\circ$) folgt, zeigen die Geometrien aus B3-LYP-Rechnungen mit zunehmender Basissatzgröße einen Trend zu einer eher ekliptischen Konformation, jedoch ohne Präferenz für eine Deckung von H_7 und H_8 oder H_9 und H_{10} ($D_{\text{H}_8\text{-C}_2\text{-C}_1\text{-H}_7} = 59.9^\circ, 18.3^\circ - 4.7^\circ, -24.1^\circ$) (Beispiele siehe Abb. 3.2, vgl. Abb. 3.1).

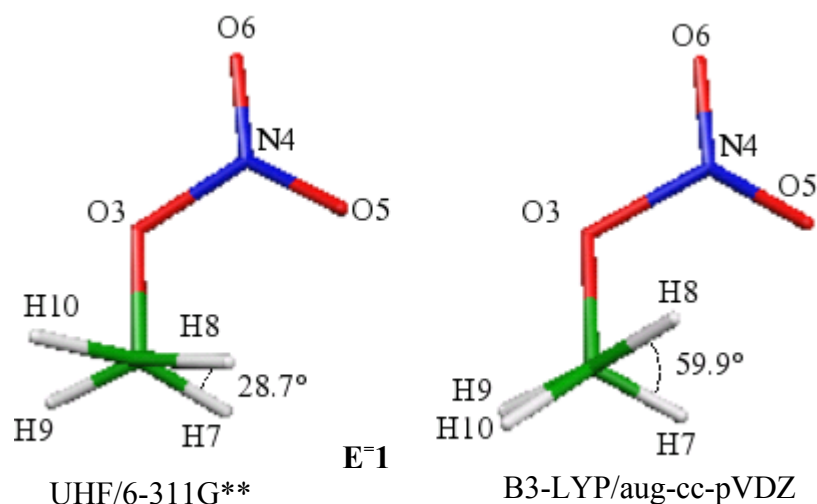


Abb. 3.2: Newman-ähnliche Abbildung von $\text{E}^=1$ auf verschiedenen Niveaus ohne explizite Darstellung des SOMO (vgl. Abb. 3.1).

Für Raumtemperatur kann jedoch von einer freien Drehbarkeit um die C-C-Einfachbindung gerade für $\text{E}^=2$ mit der *anti*-konfigurierten C-O-Bindung ausgegangen werden. Somit ist diese Beobachtung zwar interessant für den Standpunkt des Methodenentwicklers, jedoch von geringer Bedeutung für das Gesamtbild der zu untersuchenden Cyclisierungskaskade.

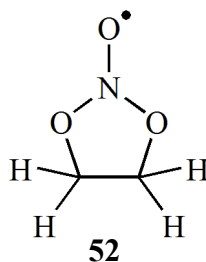
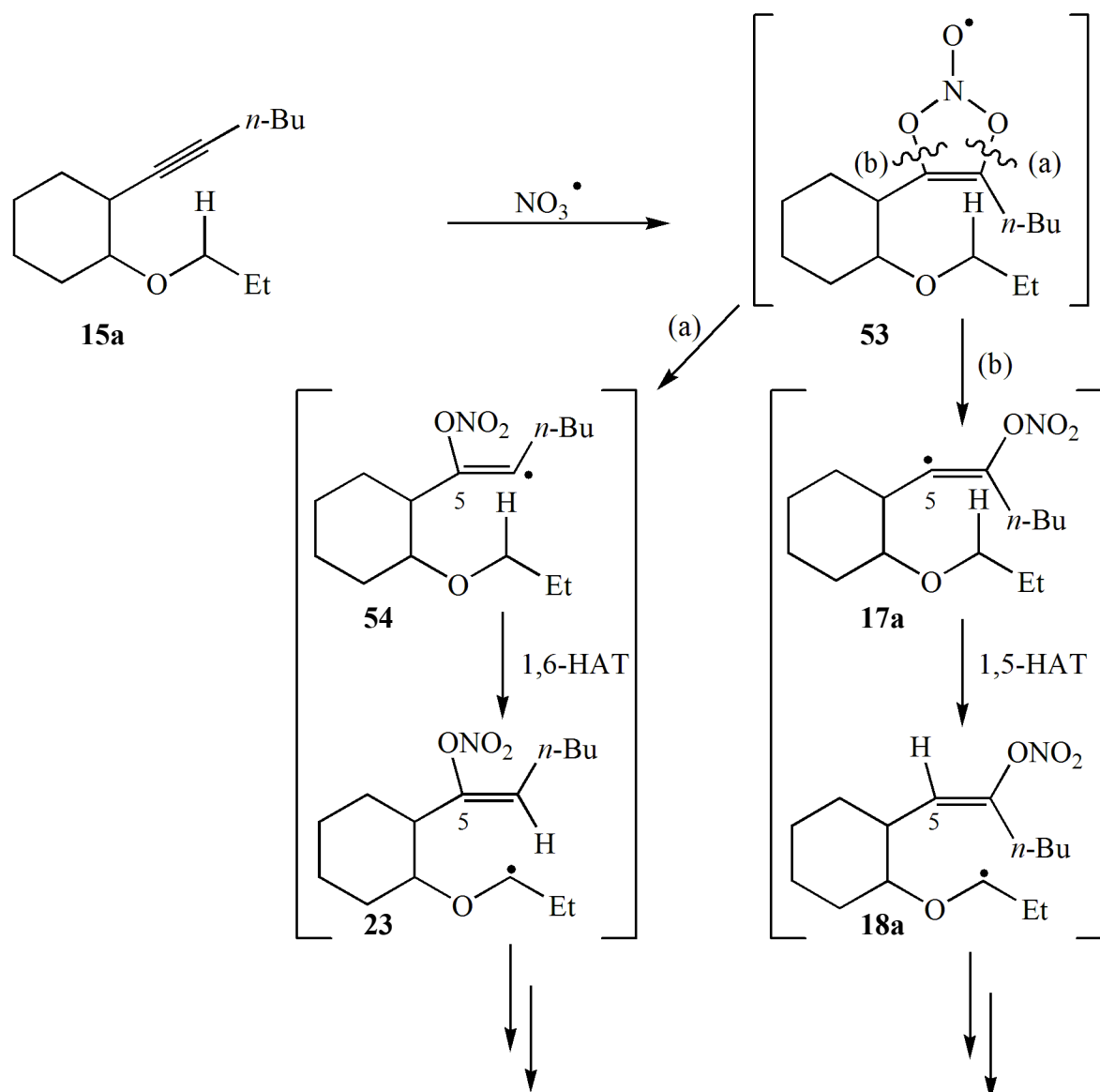


Abb. 3.3: Cyclisches Addukt.^[45b]

Ein von *Vivier-Bunge et al.* diskutiertes cyclisches Addukt **52** (Abb. 3.3) wurde nicht gesucht.^[45b] Die C-C-Bindung in dieser Struktur ist mit 1.537 Å bereits länger als eine übliche C-C-Einfachbindung mit ca. 1.46 Å, so dass ein entsprechendes Addukt der Reaktion von NO_3^\bullet und einfachen Alkinen mit einer C=C-Doppelbindung vermutlich aufgrund erhöhter Ringspannung instabil ist. Tatsächlich konnte mit B3-LYP, sowie MP2 und den hier verwendeten Basissätzen kein stabiles cyclisches NO_3^\bullet -Alkin-Addukt auf der Potentialhyperfläche lokalisiert werden. Außerdem wäre der einzig einfache, denkbare Reaktionsweg im Sinne der hier beschriebenen Radikalcyclisierungskaskade (am Beispiel von **15a**) die Ringöffnung des cyclischen Addukts **53** zu den bereits teilweise oben beschriebenen, nicht-cyclischen Addukten **17a** und **54** und den Folgeprodukten **18a** und **23** (Schema 3.2, vgl. Schema 1.7 S. 7). Eine Auswirkung auf die Diastereoselektivität der Radikalcyclisierungskaskade wäre somit nicht zu erwarten.



Schema 3.2: Möglicher Verlauf der Radikalcyclisierungskaskade über ein cyclisches Radikaladdukt.

3.2.1.2 Übergangszustand

Alle betrachteten Methoden lieferten E^\ddagger als Übergangszustand der Addition von NO_3^\bullet an Ethen (Abb. 3.4). Wegen des recht langen C-O-Abstands von 2.267 Å und einem C-C-Abstand von 1.361 Å kann E^\ddagger als früher Übergangszustand angesehen werden. Der zur imaginären Frequenz ($i99.8 \text{ cm}^{-1}$ auf B3-LYP/aug-cc-pVDZ) gehörige Bewegungsvektor suggeriert einen Reaktionspfad zu E^1 . Diese Struktur ist mit der von *Vivier-Bunge et al.* beschriebenen Geometrie für die Bildung des nicht-cyclischen Additionsprodukts vergleichbar.^[45b]

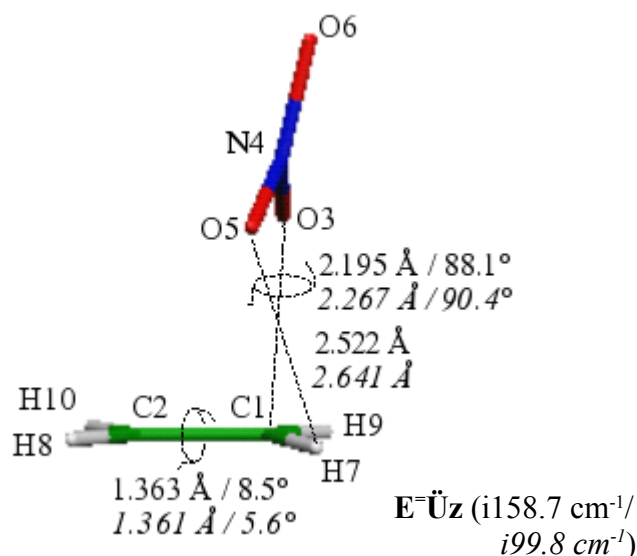


Abb. 3.4: Optimierte Geometrie des Übergangszustands der NO_3^\bullet -Ethen-Radikaladdition. Geometrieparameter der B3-LYP/cc-pVDZ- (nicht kursiv) und B3-LYP/ aug-cc-pVDZ-Rechnungen (kursiv).

Bei Betrachtung der elektronischen Energien (Tab. 3.1) zeigt lediglich CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ eine Barriere auf (6.54 kJ/mol). Für alle übrigen Methoden ist E^\ddagger energieärmer als die Reaktanden. Hierfür sind verschiedene Erklärungen denkbar. Zum einen ist es möglich, dass der eigentlichen Addition ein energiereicher, assoziativer bzw. *van-der-Waals*-Komplex vorgelagert ist (Abb. 3.5). Ein solcher Komplex ist beispielsweise für die Addition des Hydroxylradikals an Ethen beschrieben worden.^[50] Die eigene Suche mit der B3-LYP-Methode nach einem derartigen Komplex für die Addition von NO_3^\bullet an Ethen ist jedoch erfolglos geblieben.

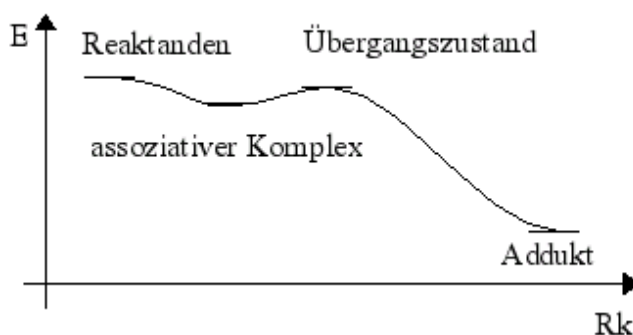


Abb. 3.5: Energiediagramm für eine Addition über einen assoziativen Komplex.

Eine andere Möglichkeit ist das Auftreten eines Basissatzsuperpositionsfehlers (BSSE).^[51] Dieser Fehler entsteht beim Zusammenführen von Reaktanden zu einem Addukt. Im Addukt kann die Elektronendichte an Kernen von zwei zuvor getrennten Reaktanden durch eine gemeinsame Basisfunktion beschrieben werden, was bei der Beschreibung der Elektronendichte der jeweils isolierten Reaktanden verständlicherweise nicht möglich ist. Dadurch wird die Summe der Energien

der Reaktanden zu höheren Werten verschoben. Diesem Fehler kann man entweder durch aufwändige Ausgleichsrechnungen begegnen oder durch Verwendung größerer Basissätze. Letzteres Verfahren zeigt hier Erfolg, wie sich an der Erhöhung der Barriere in der Reihe von B3-LYP/cc-pVDZ bis B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ ablesen lässt, welche sich im Laufe dieser Reihe von 2.01 auf 8.62 kJ/mol (inkl. ZPC; Tab. 3.2) erhöht. Bei den relativen elektronischen Energien (exkl. ZPC; Tab. 3.1) verbessert sich die Differenz zwischen Reaktanden und Übergangszustand E^\ddagger von -9.43 auf -1.92 kJ/mol.

Ein weiteres Problem kann in der jeweiligen Methode selbst liegen. So ist gerade B3-LYP dafür bekannt, Barrieren bei Radikalreaktionen zu niedrig zu berechnen (vgl. S. 22). In Kombination mit einer, wie in diesem Fall, vergleichsweise flachen Potentialhyperfläche, wie sie sich aus den insgesamt kleinen Energiedifferenzen und einem hochflexiblen Addukt folgern lässt, kann es so leicht zu verzerrten Resultaten kommen.

Vivier-Bunge et al. haben diese Verflachung auf B3-LYP-Niveau ebenfalls feststellen können. Sie diskutieren außerdem einen bei IRC-Rechnungenⁱ auf MP2-Niveau gefundenen, vorgelagerten assoziativen Komplex für die hier betrachtete Reaktion. Jedoch ist jener auf diesem Niveau weniger als 1 kJ/mol stabiler als der Übergangszustand und konnte mit DFT-Methoden nicht reproduziert werden.^[45b] An dieser Stelle sei angemerkt, dass eigene Versuche von IRC-Rechnungen mit der B3-LYP-Methode für im Rahmen dieser Untersuchung erhaltene Übergangszustände (Kap. 3 – Kap. 5) zu keinem verwertbaren Ergebnis führten, was vermutlich auf die softwareseitige Implementation des Algorithmus zurückzuführen ist.

Überraschend ist die in allen Fällen hohe Abweichung der Ergebnisse der QCISD-Rechnungen von denen auf CCSD(T)-Niveau. Eine Erklärung hierfür konnte auch in der Literatur nicht gefunden werden.

i IRC steht für *intrinsic reaction coordinate*. Bei diesem rechenaufwändigen Verfahren wird, ausgehend von der Struktur eines Übergangszustands, der Weg des geringsten Potentials auf der Hyperfläche zu den Minima gesucht, die durch diesen Sattelpunkt miteinander verbunden werden.

3.2.2 Ethin

Für die Addition von NO_3^\bullet an Ethin konnten vier Addukte auf der Potentialhyperfläche lokalisiert werden, die sich in ihrer Energie sehr ähnlich sind (Abb. 3.6).

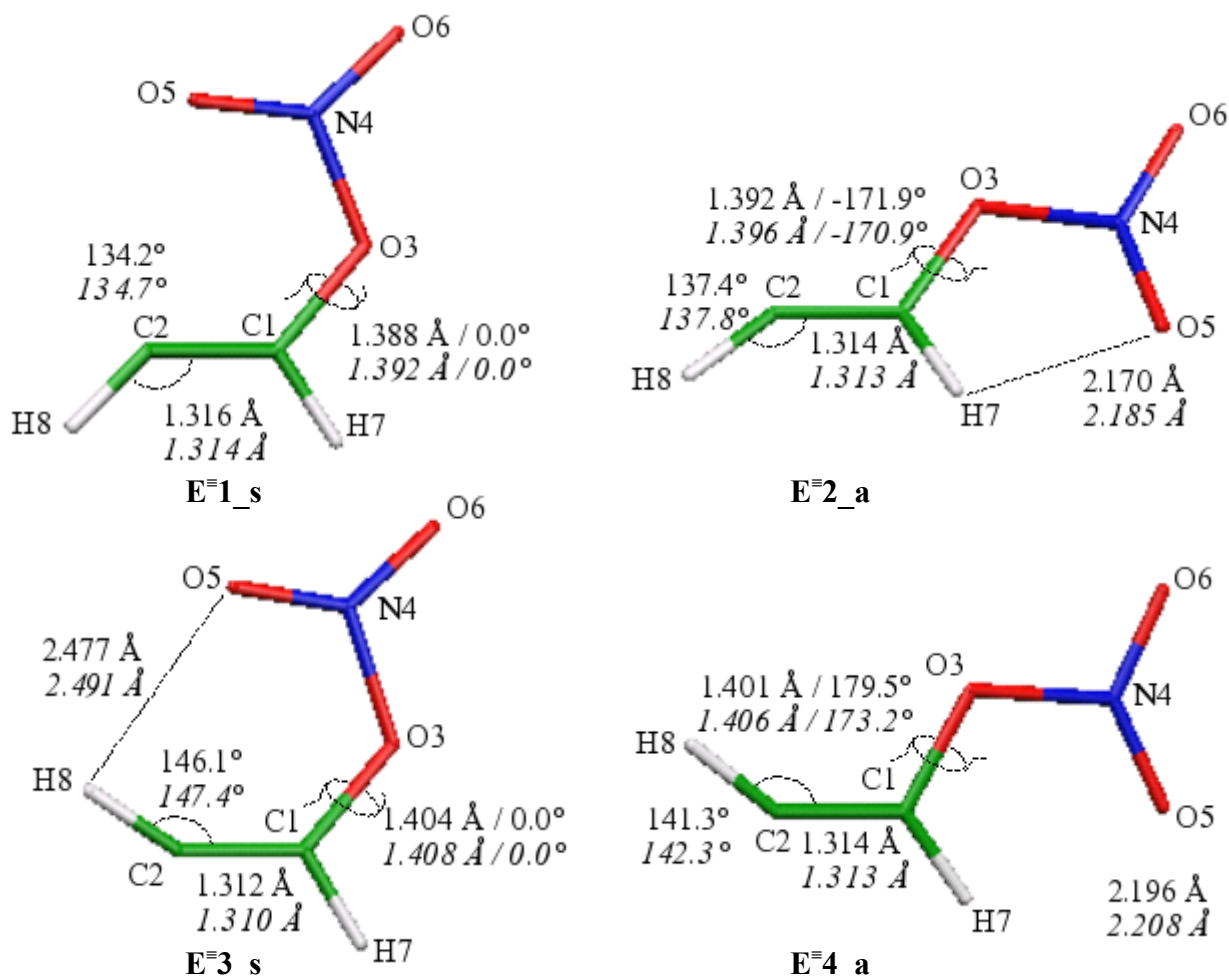


Abb. 3.6: Optimierte Geometrien der NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdukte. Geometrieparameter der B3-LYP/cc-pVDZ- (nicht kursiv) und B3-LYP/ aug-cc-pVDZ-Rechnungen (kursiv).

Die beiden Konformere $E=1_s$ und $E=3_s$ weisen bezüglich der neu geknüpften C-O-Bindung eine *syn*-Anordnung auf, die anderen beiden, $E=2_a$ und $E=4_a$, haben näherungsweise eine *anti*-Anordnung. Während die *syn*-Strukturen vollständig planar sind, sind die *anti*-Strukturen leicht um den C=C-O-N-Diederwinkel verdrillt.

Die *syn*-Konformere unterscheiden sich in der Konfiguration der C=C-Doppelbindung im Vinylradikal. Gleiches gilt für den Unterschied zwischen den *anti*-Konformeren. $E=1_s$ und $E=2_a$ liegen in *E*-Konfiguration und $E=3_s$ und $E=4_a$ in *Z*-Konfiguration vor.

Die Geometrien variieren nicht nennenswert in Abhängigkeit von der verwendeten Methode. Eine Ausnahme bildet der Diederwinkel $\text{D}_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ bei den *anti*-Konformeren $E=2_a$ und $E=4_a$. Für UHF-Methoden liegt er zwischen 121.3° und 139.9°, für B3-LYP/6-311G** bei 154.5° bzw. 164.3° und für die B3-LYP-Methoden mit Dunning-Basen zwischen 170.9° und 179.5°. An dieser Stelle sei

nochmals darauf hingewiesen, dass hier nur die energieärmsten Konformere betrachtet werden. Für die einzelnen Methoden lassen sich noch weitere, etwas energiereichere Konformere lokalisieren, die durch eine Rotation um die C-O-Bindung entstehen. Ebenso ist anzumerken, dass die Frequenzanalyse für $\text{E}^=1_s$ und $\text{E}^=3_s$ auf UHF/3-21G-Niveau eine imaginäre Frequenz ($i32.5\text{ cm}^{-1}$ bzw. $i50.2\text{ cm}^{-1}$) aufweist, die einer Rotation um die O3-N4-Bindung entspricht, jedoch auf höherem Niveau verschwindet.

Die *syn*-Konformere können über den Übergangszustand $\text{E}^=\ddot{\text{U}}_z_s$ gebildet werden (Abb. 3.7). Während die B3-LYP-Methoden eine planare Geometrie vorhersagen, errechnen die UHF-Verfahren eine leicht verdrehte NO_3 -Einheit mit $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}} = 40.2^\circ$ (UHF/6-31G*) - 51.0° (UHF/3-21G). Übereinstimmend ist $\text{E}^=\ddot{\text{U}}_z_s$ Z-konfiguriert. Die kurze C=C-Bindung ist mit einer Länge zwischen 1.223 \AA (B3-LYP/6-311G**) und 1.280 \AA (UHF/3-21G) einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung sehr ähnlich. Der Bindungswinkel des entstehenden Vinylradikals $A_{\text{C}1=\text{C}2-\text{H}8}$ wird von allen B3-LYP-Methoden im Bereich von 169.3° bis 170.2° angegeben. Bei den UHF-Methoden variiert er

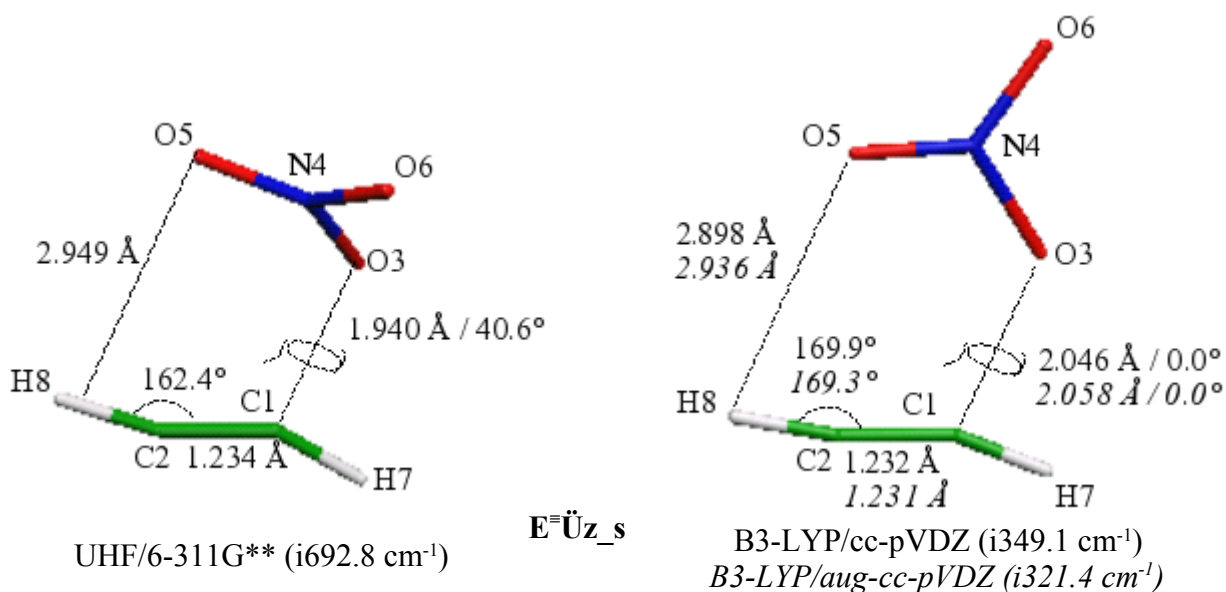


Abb. 3.7: Optimierte Geometrien des zu *syn*-Addukten führenden Übergangszustands der NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdition. Geometrieparameter der UHF/6-311G**- , B3-LYP/cc-pVDZ- (nicht kursiv) und *B3-LYP/aug-cc-pVDZ*-Rechnungen (kursiv).

zwischen 145.2° (UHF/3-21G) und 162.4° (UHF/6-311G**). Der C-O-Abstand variiert von 1.800 \AA (UHF/3-21G) bis 2.058 \AA (B3-LYP/aug-cc-pVDZ). Der Übergangszustand $\text{E}^=\ddot{\text{U}}_z_a$ führt zu den *anti*-Konformeren. Es handelt sich wie bei $\text{E}^=\ddot{\text{U}}_z_s$ um einen frühen, Z-konfigurierten Übergangszustand (Abb. 3.8). Die Aussagen zur Geometrie von $\text{E}^=\ddot{\text{U}}_z_s$ bezüglich C-C-, C-O-Abstand und Bindungswinkel $A_{\text{C}1=\text{C}2-\text{H}8}$ lassen sich bei geringfügig variierenden Werten auch auf $\text{E}^=\ddot{\text{U}}_z_a$ übertragen. Der Diederwinkel $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ variiert zwischen 102.5° (UHF/3-21G) und 115.4° (UHF/6-31G*) für UHF-Methoden und 117.8° (B3-LYP/6-311G**) bis 128.6° (B3-LYP/cc-pVDZ) bei den B3-LYP-Methoden.

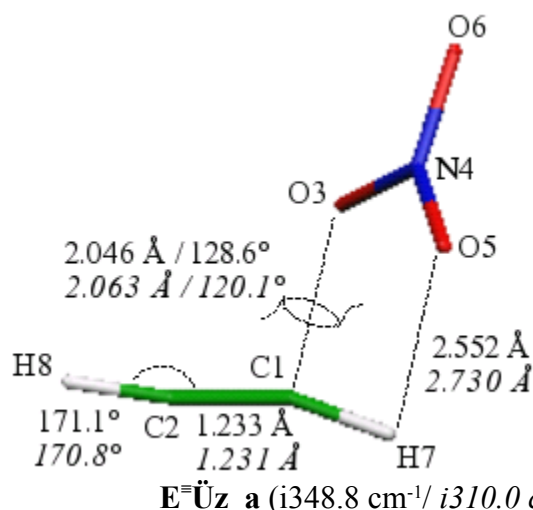


Abb. 3.8: Optimierte Geometrie des zu *anti*-Addukten führenden Übergangszustands der NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdition. Geometrieparameter der B3-LYP/cc-pVDZ- (nicht kursiv) und B3-LYP/*aug-cc-pVDZ*-Rechnungen (*kursiv*).

Wie bereits im Fall des Ethens erweist sich die Potentialhyperfläche für die Addition von NO_3^\bullet an Ethin als sehr flach. Dies lässt sich wieder an den sehr ähnlichen Energien der vier dargestellten Konformere erkennen (Tab. 3.4 - 3.9). Innerhalb eines *syn/anti*-Paares wird in der Regel das *E*-Isomer als das energetisch günstigere Isomer berechnet. Jedoch beträgt dieser energetische Vorteil höchstens 1.66 kJ/mol (*syn*) bzw. 2.67 kJ/mol (*anti*). Diese Regel ist allerdings nicht bei jeder Methode erfüllt. Beim *anti*-Paar wird bei den elektronischen Energien unabhängig der ZPC auf B3-LYP/6-311G** und B3-LYP/cc-pVDZ das *Z*-Isomer bevorzugt sowie bei der Freien Enthalpie auf B3-LYP/6-311G**-Niveau. Beim *syn*-Paar ist das *Z*-Isomer günstiger bei der elektronischen Energie auf B3-LYP/6-311G** sowie bei der elektronischen Energie mit ZPC auf B3-LYP/6-311G** und B3-LYP/cc-pVDZ. Da jedoch die Energiedifferenz zwischen beiden Isomeren innerhalb der Fehlerbreite der Methoden liegt, ist diese Regel kritisch zu betrachten. Sie wird zwar dadurch gestützt, dass das *E*-Isomer sterisch günstiger ist, da das Proton am Radikalzentrum weiter von der NO_3 -Gruppe entfernt ist, andererseits jedoch konnten für die Addition nur Übergangszustände lokalisiert werden, die zu einem *Z*-Isomer führen. *E*-Isomere sollten somit nur durch Inversion des sp^2 -Radikalzentrums entstehen können, deren Barrieren üblicherweise sehr klein sind.^[10] Mit Ausnahme der UHF-Methoden finden alle Methoden eine positive Aktivierungsbarriere, die für den Reaktionspfad über $\text{E}^\ddagger\text{Üz}_a$ zu den *anti*-Konformeren im Mittel um ca. 3 kJ/mol niedriger ist als für den alternativen Weg über $\text{E}^\ddagger\text{Üz}_s$ zu den *syn*-Konformeren (Abb. 3.9).

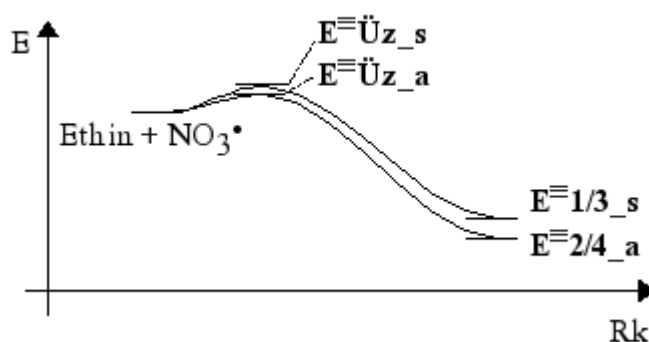


Abb. 3.9: Schematisches Energiediagramm der Addition von NO_3^\bullet an Ethin.

Tab. 3.4: Relative elektronische Energien in kJ/mol (exkl. ZPC) für die zu *syn*-Addukten führende NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdition.

Method	$E=1_s$	$E=3_s$	$E=\ddot{U}z_s$
UHF/3-21G	-321.44	-320.63	-260.39
UHF/6-31G*	-206.44	-206.40	-76.56
UHF/6-311G**	-188.36	-188.53	-64.18
B3-LYP/6-311G**	-63.24	-63.41	17.36
B3-LYP/cc-pVDZ	-79.91	-79.07	12.22
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-68.23	-67.59	17.23
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-59.56	-59.14	21.59
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-58.83	-58.32	22.66
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-97.76	-97.79	10.27
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-80.78	-80.41	25.64

(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ

Tab. 3.5: Relative elektronische Energien in kJ/mol (inkl. ZPC) für die zu *syn*-Addukten führende NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdition.

Method	$E=1_s$	$E=3_s$	$E=\ddot{U}z_s$
UHF/3-21G	-321.09	-319.93	-271.74
UHF/6-31G*	-205.33	-204.43	-91.27
UHF/6-311G**	-188.11	-187.36	-78.89
B3-LYP/6-311G**	-46.08	-45.56	26.84
B3-LYP/cc-pVDZ	-62.39	-60.92	21.52
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-49.76	-48.37	27.26
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-41.10	-39.93	31.62
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-40.36	-39.10	32.69
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-79.30	-78.58	20.30
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-62.32	-61.20	35.67

(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ

Tab. 3.6: Relative Freie Enthalpien in kJ/mol (T = 298.15 K) für die zu *syn*-Addukten führende NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdition.

Method	$E^=1_s$	$E^=3_s$	$E^=Üz_s$
UHF/3-21G	-285.11	-285.11	-240.04
UHF/6-31G*	-171.91	-171.26	-60.50
UHF/6-311G**	-154.73	-153.83	-48.10
B3-LYP/6-311G**	-10.94	-9.99	58.30
B3-LYP/cc-pVDZ	-26.53	-24.91	53.29
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-14.17	-12.51	58.22
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-5.51	-4.07	62.58
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-4.78	-3.25	63.65
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-43.71	-42.72	51.26
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-26.73	-25.34	66.63
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Tab. 3.7: Relative elektronische Energien in kJ/mol (exkl. ZPC) für die zu *anti*-Addukten führende NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdition.

Method	$E^=2_a$	$E^=4_a$	$E^=Üz_a$
UHF/3-21G	-283.40	-329.29	-259.04
UHF/6-31G*	-218.37	-217.67	-76.33
UHF/6-311G**	-200.06	-199.26	-63.10
B3-LYP/6-311G**	-66.98	-67.87	14.20
B3-LYP/cc-pVDZ	-82.44	-83.43	9.02
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-73.80	-73.72	12.78
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-65.43	-65.09	17.57
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-64.67	-64.26	18.68
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-103.99	-103.30	5.25
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-85.97	-85.64	21.43
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Tab. 3.8: Relative elektronische Energien in kJ/mol (inkl. ZPC) für die zu *anti*-Addukten führende NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdition.

Method	$E^=2_a$	$E^=4_a$	$E^=Üz_a$
UHF/3-21G	-278.92	-330.74	-271.00
UHF/6-31G*	-216.68	-215.72	-88.08
UHF/6-311G**	-199.18	-198.17	-74.94
B3-LYP/6-311G**	-49.60	-50.26	23.71
B3-LYP/cc-pVDZ	-65.07	-65.61	18.10
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-55.47	-54.95	22.61
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-47.10	-46.32	27.41
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-46.35	-45.49	28.52
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-85.66	-84.53	15.09
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-67.64	-66.86	31.27
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Tab. 3.9: Relative Freie Enthalpien in kJ/mol ($T = 298.15 \text{ K}$) für die zu *anti*-Addukten führende NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdition.

Method	E^{2}_a	E^{4}_a	$E^{\text{Üz}}_a$
UHF/3-21G	-246.06	-301.19	-240.18
UHF/6-31G*	-182.89	-182.16	-57.43
UHF/6-311G**	-165.43	-164.63	-44.21
B3-LYP/6-311G**	-15.51	-16.29	56.13
B3-LYP/cc-pVDZ	-31.24	-31.05	49.46
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-23.26	-21.21	54.67
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-14.89	-12.58	59.46
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-14.14	-11.75	60.57
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-53.45	-50.79	47.14
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-35.43	-33.12	63.32
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

3.2.3 Propin

Die Rechnungen mit allen in dieser Arbeit verwendeten Methoden lieferten für die Addition von NO_3^\bullet an Propin nur die beiden Addukte **P1** und **P2**. Ihre Strukturen entsprechen weitestgehend dem *E/Z*-Isomerenpaar $\text{E}^=2_a/\text{E}^=4_a$ der Addition von NO_3^\bullet an Ethin. Der für die Addition an Propin gefundene Übergangszustand **PÜz** korrespondiert mit $\text{E}^=Üz_a$ (Abb. 3.10). Addukte, bei denen die NO_3 -Gruppe mit dem Kohlenstoffatom C2 verknüpft ist, wurden nicht untersucht, da in diversen Arbeiten gezeigt wurde, dass Radikaladditionen an C-C-Mehrfachbindungen bevorzugt am sterisch weniger gehinderten Kohlenstoffatom erfolgen.^[52]

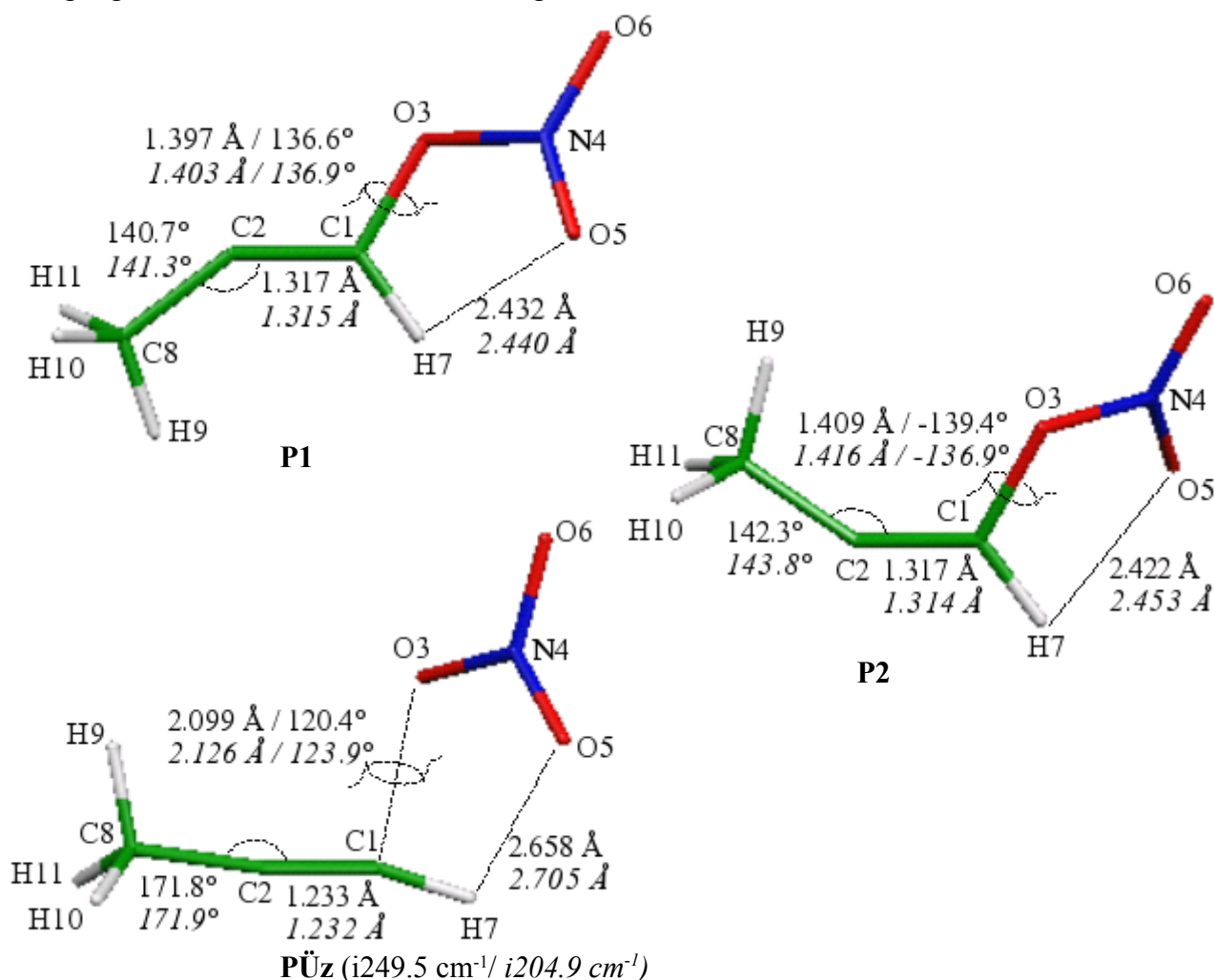


Abb. 3.10: Optimierte Geometrien der Addukte und des Übergangszustands der NO_3^\bullet -Propin-Radikaladdition. Geometrieparameter der B3-LYP/cc-pVDZ- (nicht kursiv) und B3-LYP/ aug-cc-pVDZ-Rechnungen (kursiv).

Der Bindungswinkel $\text{A}_{\text{C}=\text{C}-\text{C}}$ in den Propin-Addukten ist bei allen verwendeten Methoden grundsätzlich um wenige Grad größer als $\text{A}_{\text{C}_1=\text{C}_2-\text{H}_8}$ bei der entsprechenden Struktur der Ethin-Addukte. Er liegt, je nach Verfahren, zwischen 136.1° (UHF/6-31G*) und 143.8° (B3-LYP/ aug-cc-pVDZ). Der für **PÜz** im Vergleich zu $\text{E}^=Üz_a$ bei allen Methoden etwa 0.1 \AA größere C-O-Abstand und die, je nach Methode, gleich lange bzw. marginal kürzere C=C-Mehrfachbindung lassen vermuten, dass **PÜz** vergleichsweise etwas früher auf der Reaktionskoordinate liegt als sein

Pendant E^{Üz}_a. Der wesentliche Unterschied zwischen den Strukturen der verschiedenen Additionsreaktionen an Ethin, Propin oder 2-Butin ist der Diederwinkel D_{C-C-N-O}, der für **P1** zwischen 130.0° (UHF/6-311G**) und 136.9° (B3-LYP/aug-cc-pVDZ) und für **P2** zwischen -125.1° (UHF/3-21G) und -139.4° (B3-LYP/cc-pVDZ) variiert.ⁱⁱ Für **PÜz** liegt D_{C-C-N-O} zwischen 72.3° (UHF/3-21G) und 98.5° (UHF/6-31G*) und 120.4° (B3-LYP/cc-pVDZ) und 123.9° (B3-LYP/aug-cc-pVDZ). Eine Erklärung für diesen Befund folgt später in diesem Kapitel. Rotamere mit einem größeren D_{C-C-N-O} konnten nicht auf der Potentialhyperfläche lokalisiert werden. Eine Struktur mit D_{C-C-N-O} = 180.0° konnten mit allen geometrieoptimierten Methoden als Übergangszustand der Rotation zwischen den beiden Enantiomeren von **P1** bzw. von **P2** identifiziert werden (nicht dargestellt).

Tab. 3.10: Relative elektronische Energien in kJ/mol (exkl. ZPC) für die Addition von NO₃• an Propin.

<i>Method</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>PÜz</i>
UHF/3-21G	-326.90	-286.37	-255.36
UHF/6-31G*	-215.24	-215.96	-81.59
UHF/6-311G**	-198.40	-199.57	-70.60
B3-LYP/6-311G**	-71.62	-75.01	-1.89
B3-LYP/cc-pVDZ	-85.22	-88.49	-5.55
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-77.01	-78.89	-3.53
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-69.14	-70.68	0.96
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-68.38	-69.88	2.08
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-109.50	-111.14	-6.76
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-92.02	-94.29	8.71
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Tab. 3.11: Relative elektronische Energien in kJ/mol (inkl. ZPC) für die Addition von NO₃• an Propin.

<i>Method</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>PÜz</i>
UHF/3-21G	-327.92	-281.03	-266.58
UHF/6-31G*	-213.18	-213.12	-94.01
UHF/6-311G**	-197.05	-197.48	-83.22
B3-LYP/6-311G**	-54.66	-57.25	7.55
B3-LYP/cc-pVDZ	-68.15	-70.55	3.56
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-59.59	-60.77	5.79
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-51.72	-52.57	10.28
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-50.96	-51.77	11.40
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-92.08	-93.02	5.25
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-74.59	-76.18	18.03
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

ii Das negative Vorzeichen rührt von der Tatsache, dass im Fall von **P2** das chirale Kohlenstoffatom spiegelbildlich konfiguriert ist im Vergleich zu den anderen nicht-planaren Addukten, wie **P1**, **PÜz**, **E²_a**, **E⁴_a** und **E^{Üz}_a**. Da das Stereozentrum der Addukte für diese Untersuchung ohne Belang ist, wurde grundsätzlich nur ein Enantiomer betrachtet.

Tab. 3.12: Relative Freie Enthalpien in kJ/mol (T = 298.15 K) für die Addition von NO_3^\bullet an Propin.

<i>Method</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i>	<i>PÜz</i>
UHF/3-21G	-293.32	-244.58	-231.32
UHF/6-31G*	-175.20	-175.95	-62.13
UHF/6-311G**	-159.04	-160.22	-51.04
B3-LYP/6-311G**	-15.81	-19.03	41.14
B3-LYP/cc-pVDZ	-29.03	-32.19	37.15
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-20.47	-22.41	37.87
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-12.60	-14.21	42.36
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-11.84	-13.41	43.48
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-52.96	-54.66	37.33
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-35.48	-37.82	50.10
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Hier ist im Gegensatz zu den NO_3^\bullet -Ethin-Radikaladdukten das *Z*-Isomer **P2** gegenüber dem *E*-Isomer **P1** bei fast allen verwendeten Methoden ein wenig energieärmer (Tab. 3.10 - 3.12). Die Ausnahme bildet auch hier UHF/3-21G sowie die ZPC-korrigierten Energien auf UHF/6-31G*-Niveau. Außer den UHF-Verfahren berechnen alle übrigen Methoden eine Reaktionsbarriere von 3.56 - 18.03 kJ/mol für die elektronische Energie (inkl. ZPC) bzw. 37.15 - 50.03 kJ/mol für die Freie Reaktionsenthalpie. Für die unkorrigierte elektronische Energie findet sich nur eine Reaktionsbarriere für B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ, B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ und CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ.

3.2.4 2-Butin

Für die Addition von NO_3^\bullet an 2-Butin konnten, vollkommen analog zur Addition von NO_3^\bullet an Propin, die Addukte **B1** und **B2** sowie der Übergangszustand **BÜz** auf der Potentialhyperfläche lokalisiert werden (Abb. 3.11 und 3.12).

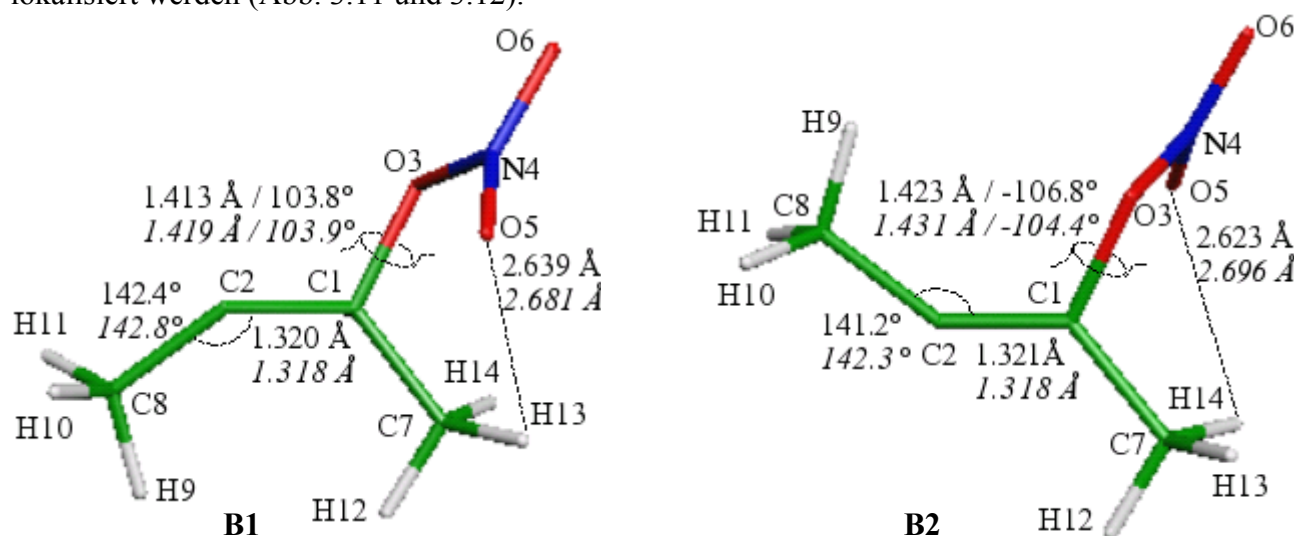


Abb. 3.11: Optimierte Geometrien der NO_3^\bullet -2-Butin-Radikaladdukte. Geometrieparameter der B3-LYP/cc-pVDZ- (nicht kursiv) und B3-LYP/ *aug-cc-pVDZ*-Rechnungen (kursiv).

Der einzige signifikante Unterschied zu den Strukturen der Addition an Propin ist wiederum der Diederwinkel $\text{D}_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$. Für das *E*-Addukt **B1** liegt er im Bereich von 102.6° (UHF/6-31G*) bis 103.9° (B3-LYP/*aug-cc-pVDZ*), für *Z*-Addukt **B2** von -96.4° (UHF/3-21G) bis 106.8° (B3-LYP/cc-pVDZ). Im Übergangszustand **BÜz** variiert er von 77.6° (UHF/6-31G*) bis 81.7° (UHF/3-21G) und von 103.3° (B3-LY/*aug-cc-pVDZ*) bis 105.6° (B3-LYP/cc-pVDZ).

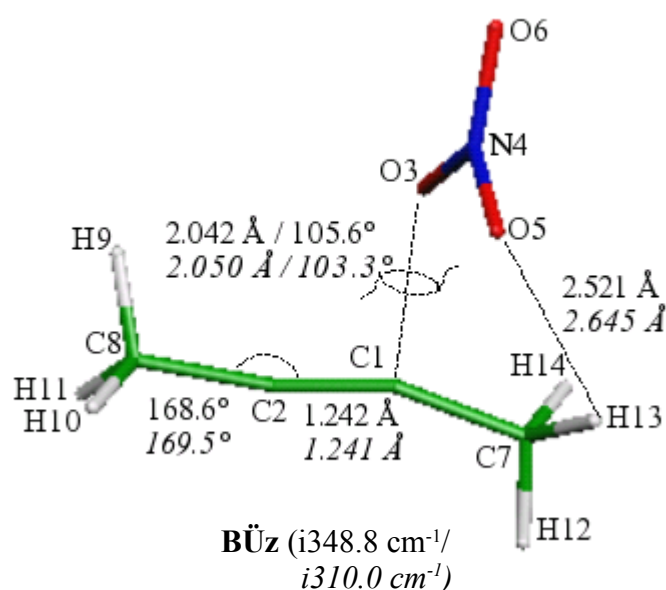


Abb. 3.12: Optimierte Geometrie des Übergangszustands der NO_3^\bullet -2-Butin-Radikaladdition. Geometrieparameter der B3-LYP/cc-pVDZ- (nicht kursiv) und B3-LYP/ *aug-cc-pVDZ*-Rechnungen (kursiv).

Tab. 3.13: Relative elektronische Energien in kJ/mol (exkl. ZPC) für die Addition von NO_3^\bullet an 2-Butin.

<i>Method</i>	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>BÜz</i>
UHF/3-21G	-265.73	-332.12	-255.47
UHF/6-31G*	-204.58	-207.34	-84.05
UHF/6-311G**	-190.55	-193.94	-75.47
B3-LYP/6-311G**	-63.67	-68.64	-11.72
B3-LYP/cc-pVDZ	-76.16	-81.24	-15.94
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-68.34	-72.30	-15.21
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-58.99	-62.30	-8.17
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-58.07	-61.30	-6.72
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-112.67	-116.73	-26.23
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-97.25	-99.05	-13.00
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Tab. 3.14: Relative elektronische Energien in kJ/mol (inkl. ZPC) für die Addition von NO_3^\bullet an 2-Butin.

<i>Method</i>	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>BÜz</i>
UHF/3-21G	-262.57	-333.60	-267.96
UHF/6-31G*	-203.38	-206.02	-94.81
UHF/6-311G**	-189.83	-193.05	-86.50
B3-LYP/6-311G**	-47.65	-52.45	-1.41
B3-LYP/cc-pVDZ	-59.85	-64.75	-5.55
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-51.23	-55.08	-3.81
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	-41.88	-45.08	3.23
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	-40.96	-44.08	4.68
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-95.57	-99.51	-14.84
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-80.14	-81.83	-1.61
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Tab. 3.15: Relative Freie Enthalpien in kJ/mol (T = 298.15 K) für die Addition von NO_3^\bullet an 2-Butin.

<i>Method</i>	<i>B1</i>	<i>B2</i>	<i>BÜ_Z</i>
UHF/3-21G	-222.51	-291.52	-226.27
UHF/6-31G*	-159.49	-162.11	-55.39
UHF/6-311G**	-146.43	-149.61	-47.50
B3-LYP/6-311G**	-3.90	-8.63	39.10
B3-LYP/cc-pVDZ	-15.31	-20.08	35.81
B3-LYP/aug-cc-pVDZ	-5.88	-9.83	37.40
B3-LYP/aug-cc-pVTZ (SP)	3.47	0.17	44.44
B3-LYP/aug-cc-pVQZ (SP)	4.39	1.17	45.89
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	-50.21	-54.26	26.38
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	-34.78	-36.58	39.60
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			

Für alle verwendeten Methoden gilt, dass das Z-Addukt **B2** um bis zu 5.08 kJ/mol stabiler ist als **B1**. Ohne thermische Korrekturen wurde mit keiner Methode eine Barriere für diese Reaktion gefunden. Unter Berücksichtigung der ZPC ergibt sich eine kleine Barriere auf B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ und B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau. Die Freie Reaktionsenthalpie sagt nach diesen beiden Methoden sogar eine endergonische Reaktion voraus. Für alle Methoden, mit Ausnahme der UHF-basierten, ergibt sich eine Freie Aktivierungsenthalpie von mindestens 26.38 kJ/mol.

3.2.5 Vergleich der verwendeten Rechenmethoden

Da die Betrachtung der hier beschriebenen Radikaladditionen nur dem Vergleich der verschiedenen Rechenmethoden diene, soll hier vor der ausführlichen vergleichenden Analyse der einzelnen Additionen das Verhalten der verschiedenen Methoden diskutiert werden. Ein wesentliches Kriterium bei Rechnungen für open-shell-Systeme, wie die hier gezeigten Radikaladdukte, ist die Stärke der Spinkontamination (vgl. 1.4.4, S. 18). Für die B3-LYP-, QCISD- und CCSD(T)-Verfahren betrug der Spinerwartungswert $\langle \hat{S}^2 \rangle$ nach der Annihilierung unerwünschter Spinzustände nie mehr als 0.7501, was, wie für diese Verfahren üblich, sehr nah am Idealwert $\langle \hat{S}^2 \rangle = 0.7500$ lag. Für die naturgemäß stärker von Spinkontamination betroffenen UHF-Verfahren waren auch in diesem Fall die Resultate schlecht, insbesondere für die UHF/3-21G-Rechnungen, bei denen die Spinkontaminationen mit $\langle \hat{S}^2 \rangle$ selbst nach der Annihilierung größer als 1.2864 waren. Ausnahmen hiervon waren die UHF/3-21G-Rechnungen für **E=1** (0.7501), **E=2** (0.7501), **E=Üz** (0.7529), **E=2_a** (0.7609), **P2** (0.7591) und **B1** (0.7580). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass auf UHF/3-21G-Niveau die Geometrien, insbesondere die Winkelung der NO₃-Gruppe zur C-C-Bindung bezüglich des Diederwinkels $D_{C1-O3-N4-O5}$, von **E=2_a**, **E=Üz_a**, **P1**, **B1**, **B2** und **BÜz** deutlich von den Geometrien abwichen, die mit den anderen Methoden berechnet wurden. Die Rechnungen zu den Radikaladdukten auf UHF/6-31G*- und UHF/6-311G**-Niveau zeigten eine vergleichsweise geringe Spinkontamination. $\langle \hat{S}^2 \rangle$ war nach der Annihilierung kleiner als 0.7800, mit Ausnahme der Rechnungen zu **E=1_s** (0.8034 für UHF/6-31G* und 0.8030 für UHF/6-311G**). Für alle Übergangszustände, mit Ausnahme von **E=Üz**, war $\langle \hat{S}^2 \rangle$ nach der Annihilierung jedoch mindestens 0.8136 (Tab. 3.16).

Tab. 3.16: Spinerwartungswerte $\langle \hat{S}^2 \rangle$ bei Übergangszuständen der Additionsreaktionen auf UHF/6-31G*- und UHF/6-311G**-Niveau.

<i>Übergangszustand</i>	<i>Methode</i>	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ v. A.	$\langle \hat{S}^2 \rangle$ n. A.
E=Üz	UHF/6-31G*	0.9918	0.7607
	UHF/6-311G**	0.9860	0.7607
E=Üz_s	UHF/6-31G*	1.4924	1.2521
	UHF/6-311G**	1.4590	1.1905
E=Üz_a	UHF/6-31G*	1.0808	0.8225
	UHF/6-311G**	1.0584	0.8136
PÜz	UHF/6-31G*	1.3447	1.0431
	UHF/6-311G**	1.3302	1.0215
BÜz	UHF/6-31G*	1.2799	0.9603
	UHF/6-311G**	1.2679	0.9465
v. A.: vor Annihilierung n. A.: nach Annihilierung			

Da die UHF-Verfahren, im Gegensatz zu den höherkorrelierten Methoden QCISD und CCSD(T), in keiner der hier betrachteten NO₃•-Additionsreaktionen eine Reaktionsbarriere lieferten, was unter Umständen auch auf die hohen Spinkontaminationen, insbesondere in den Rechnungen zu den Übergangszuständen der Additionsreaktionen an Alkine, zurückgeführt werden kann, konnten diese Methoden nicht als hinreichend zuverlässig eingestuft werden, um den übrigen Reaktionsverlauf der Radikalcyclisierungskaskade zu untersuchen.

Um die Güte der auf B3-LYP-Basis berechneten Energien einschätzen zu können, wurden single-point (SP) Rechnungen auf CCSD(T)/aug-cc-pVDZ und QCISD/aug-cc-pVDZ für die auf B3-LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau optimierten Strukturen durchgeführt. Zwar zeigten die QCISD-Rechnungen die gleiche energetische Abfolge der Strukturen wie bei CCSD(T), jedoch fielen die relativen Energien überraschenderweise für alle Strukturen um 12.78 bis 20.56 kJ/mol energieärmer aus. Beispiele für so große Diskrepanzen zwischen beiden Methoden konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Um dennoch eine Referenz für die Qualität der errechneten Energien zu finden, sollten die Ergebnisse von CCSD(T)/6-311G//MP2/6-31G**-Rechnungen für die Addition von NO₃• an Ethen von *Vivier-Bunge et al.*^[45b] herangezogen werden. Leider war es nicht möglich, die von den Autoren zur Verfügung gestellten Energien in Hartree mit den von ihnen angegebenen relativen Energien in Einklang zu bringen. Als alternative Referenz blieben die aus gaskinetischen Untersuchungen experimentell bestimmten Aktivierungsenergien für die Addition von NO₃• an Ethen, Ethin und Propin.^[44a]

Wie sich Tabelle 3.17 entnehmen lässt, erscheinen die mit CCSD(T) berechneten Aktivierungsenergien in überwiegend besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu sein als die mit QCISD erhaltenen Resultate.

Tab. 3.17: Experimentelle und berechnete Aktivierungsenergien in kJ/mol für verschiedene Additionen von NO₃• an Ethen, Ethin und Propin.

Method	Ethen T = 523 K	Ethin (über E=Üz_a) T = 523 K	Propin T = 473 K
QCISD/aug-cc-pVDZ (SP)	2.60	19.00	8.08
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)	22.75	35.17	23.56
Exp. ^a	25.80 ± 1.21	22.80 ± 4.51	27.30 ± 4.11
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ			
^a Ref [44a]			

Vergleicht man nun die Energien der Addukte und Übergangszustände der verschiedenen Additionsreaktionen, die mit B3-LYP in Kombination mit den verschiedenen Basissätzen errechnet wurden, mit den Resultaten der Rechnungen auf CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau (Tab. 3.1 - 3.15), so zeigt sich B3-LYP/cc-pVDZ als guter Kompromiss. Obwohl die

Energien der Übergangszustände bei den übrigen geometrieoptimierenden Verfahren (B3-LYP/6-311G**, B3-LYP/aug-cc-pVDZ) besser mit den CCSD(T)-Ergebnissen übereinstimmten, lieferte B3-LYP/ cc-pVDZ eine bessere Übereinstimmung bei den Energien der Adduktstrukturen. Da es sich bei cc-pVDZ zudem um den kleinsten Basissatz im Vergleich zu allen anderen mit der B3-LYP-Methoden verwendeten Basissätzen handelte, war der Bedarf an Rechenzeit für die Untersuchung der folgenden Reaktionsschritte auch viel geringer als bei den übrigen B3-LYP-Basissatzkombinationen.

3.2.6 Vergleich der verschiedenen Additionsreaktionen

3.2.6.1 Ethen – Ethin

Die Aktivierungsbarriere für die Addition von NO_3^\bullet an Ethin ist deutlich größer als die für die Addition an Ethen. Zurückzuführen ist das auf das im Vergleich zum Alken niedrigere HOMO (*highest occupied molecular orbital*) des Alkins, das während der Reaktion nicht so gut mit dem SOMO (*singly occupied molecular orbital*) des elektrophilen NO_3^\bullet überlappen kann wie das des elektronenreicheren Ethens.

3.2.6.2 Ethin – Propin – 2-Butin

Mit zunehmender Substitution der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung mit Methylgruppen sinkt die Aktivierungsbarriere für die Addition von NO_3^\bullet an Alkine und steigt die Exothermie der Reaktion (Abb. 3.13). Die Tatsache, dass der Effekt der Substitution auf die Aktivierungsbarriere (im Mittel ca. -15 kJ/mol pro Methylgruppe) dabei deutlich größer ist als der Effekt auf die Reaktionsenthalpie (im Mittel ca. -7 kJ/mol pro Methylgruppe), zeigt, dass die Reaktion kinetisch kontrolliert verläuft.

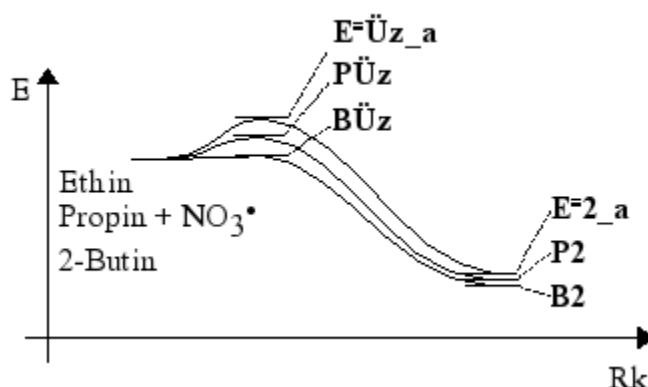


Abb. 3.13: Schematisches Energiediagramm der Addition von NO_3^\bullet an verschiedene Alkine.

Der +I-Effekt der Methylgruppen erhöht die Elektronendichte der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung und verringert so den Abstand zwischen deren HOMO und dem SOMO des elektrophilen NO_3^\bullet . Derselbe Effekt begründet auch die stetige Verringerung des Diederwinkels $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ in den Radikaladdukten mit zunehmender Methylsubstitution. Während die Verkleinerung von $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ von den Propinaddukten zu den 2-Butinaddukten zum Teil auch auf sterische Wechselwirkung mit der Methylgruppe an C1 zurückzuführen ist, ist die Verringerung von $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ von den Ethinaddukten zu den Propinaddukten nicht so offensichtlich. Sowohl der Einfluss von $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ wie auch der der Methylgruppen auf die Elektronendichte des Vinylradikals wird deutlich bei der Betrachtung der Differenzen der Elektronendichten der einzelnen Strukturen. Zum besseren Verständnis sind in den folgenden Abbildungen die Elektronendichteverteilungen auf B3-LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau beispielhaft für **P1** (weiß; $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}} = 136.9^\circ$), **E⁼2_a** (blau; $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}} = 170.9^\circ$) und **E⁼2_a** mit $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$

= 104.4° , was dem Diederwinkel $D_{\text{C-C-N-O}}$ in **B2** entspricht, (weiß) dargestellt (Abb. 3.14). Zieht man die Elektronendichten zweier verschiedener Strukturen voneinander ab, so erhält man eine Darstellung, in der die Unterschiede in der Elektronendichte deutlich werden, die durch eine abweichende Geometrie oder unterschiedliche Substitution beider Strukturen verursacht werden.

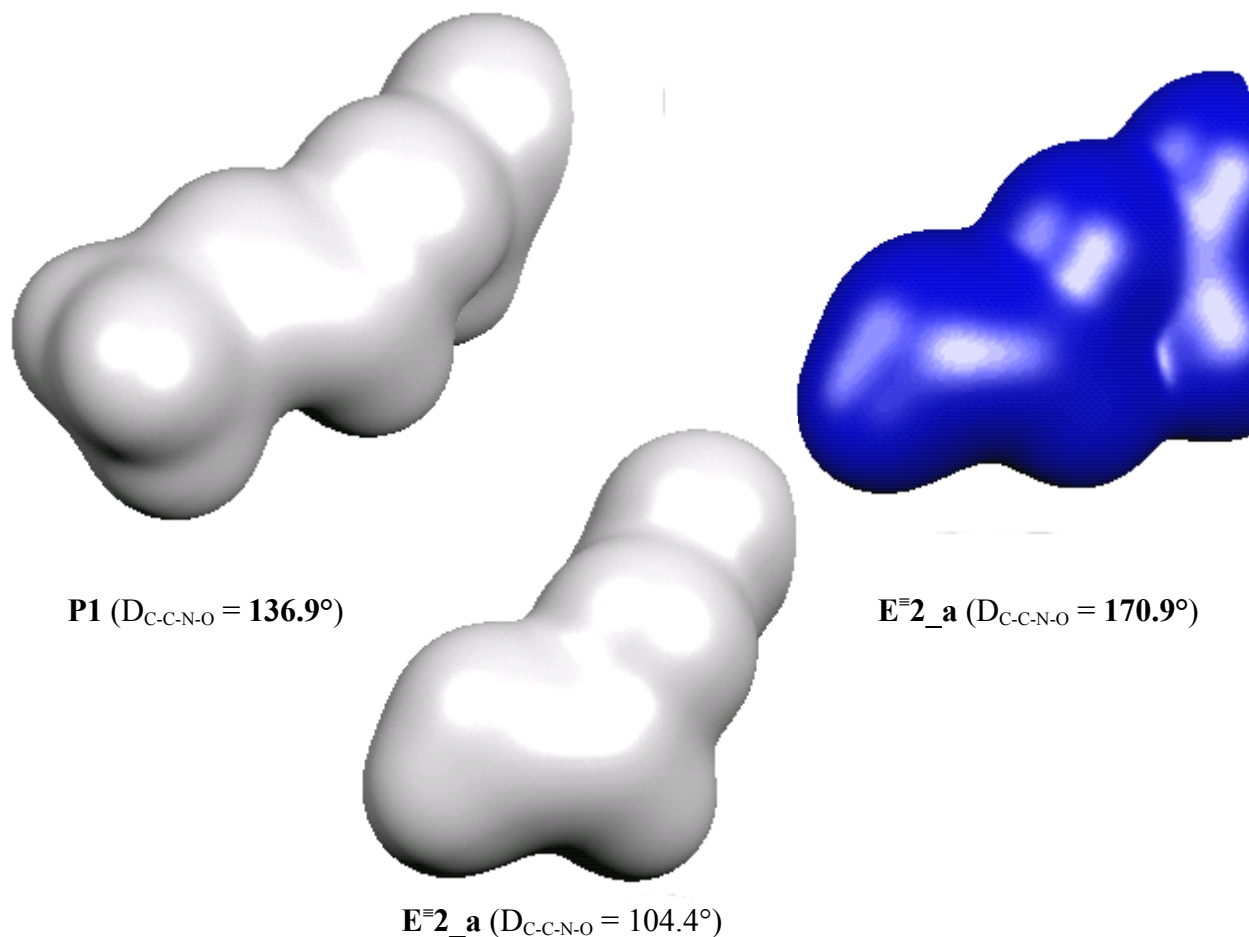


Abb. 3.14: Elektronendichteverteilungen für verschiedene Radikaladdukte auf B3-LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau.

3.2.6.2.a) Einfluss der Methylsubstituenten

In der Abbildung der Elektronendichtedifferenz (Abb. 3.15) von **P1** und $\text{E}^=2_a$ mit einem der **P1**-Struktur entsprechenden $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}} = 136.9^\circ$ (nicht separat dargestellt) zeigt sich für **P1** deutlich der Hyperkonjugationseffekt zwischen der Methylgruppe und dem SOMO des Vinylradikals an C2 sowie eine Erhöhung der Elektronendichte im π -Orbital an C1 durch die Methylgruppe in **P1**.

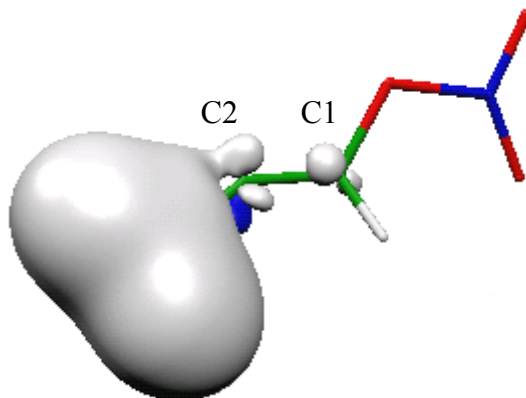


Abb. 3.15: Differenz der Elektronendichteverteilung auf B3-LYP/ aug-cc-pVDZ-Niveau von **P1** und $\text{E}^=2_a$ mit $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ von **P1** (Weiße Bereiche bedeuten einen Überschuss an Elektronendichte von **P1**, blaue an Elektronendichte von $\text{E}^=2_a$).

3.2.6.2.b) Einfluss des Diederwinkels $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$

Der Einfluss von $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ auf die Elektronendichte der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des Vinylradikals zeigt sich in der Darstellung der Elektronendichtedifferenzen zwischen $\text{E}^=2_a$ und $\text{E}^=2_a$ mit dem **P1** entsprechendem $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}} = 136.9^\circ$ bzw. in der Elektronendichtedifferenzen zwischen $\text{E}^=2_a$ und $\text{E}^=2_a$ mit dem **B2** entsprechenden $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}} = 104.4^\circ$ (Abb. 3.16).

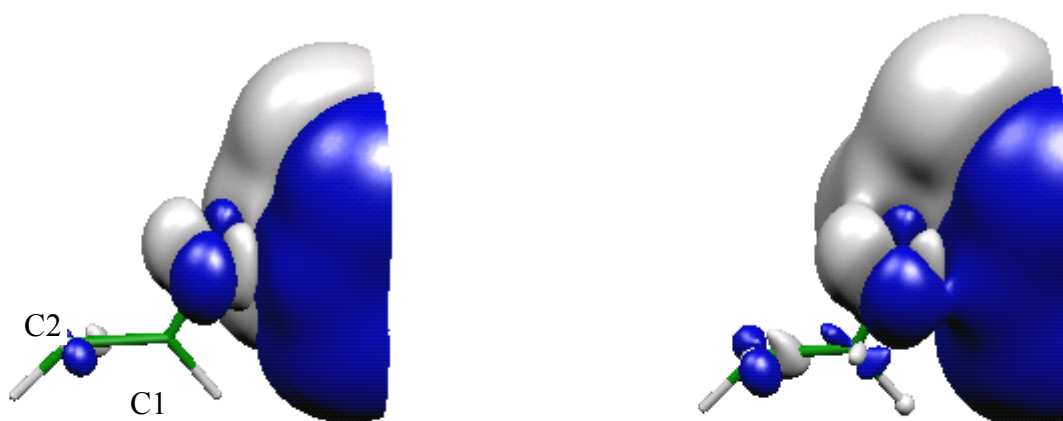


Abb. 3.16: Elektronendichtedifferenzen auf B3-LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau zwischen $\text{E}^=2_a$ und $\text{E}^=2_a$ mit dem **P1** entsprechendem $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ von (links) und zwischen $\text{E}^=2_a$ und $\text{E}^=2_a$ mit dem **B2** entsprechendem $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ (rechts) (Blaue Bereiche bedeuten einen Überschuss an Elektronendichte von $\text{E}^=2_a$, weiße einen Überschuss an Elektronendichte bei der Struktur mit verändertem $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$).

Erkennbar ist, dass mit zunehmendem $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ die Elektronendichte im π -Orbital an C2 abnimmt sowie ebenfalls im sp^2 -Orbital an C1. Folglich kompensieren sich bei der Radikaladdition an Propin- bzw. 2-Butin die Elektronendichteeffekte im π -Bindungsorbital der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des Vinylradikals durch den +I-Effekt der Methylgruppe einerseits und durch Verringerung von $D_{\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{O}}$ andererseits (am Beispiel von Propin in Abb. 3.17).

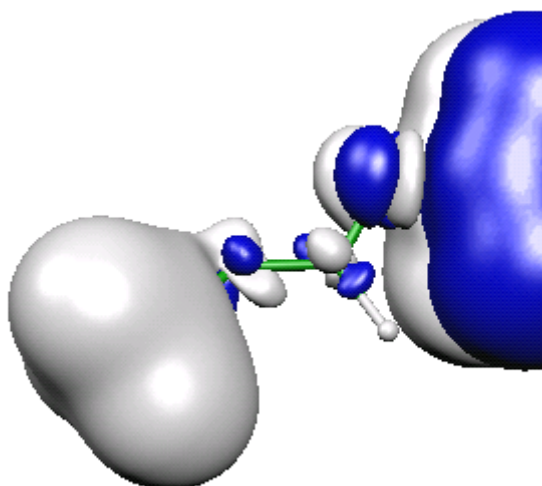


Abb. 3.17: Elektronendichtedifferenz zwischen **P1** und **E=2_a** (Weiße Bereiche bedeuten einen Überschuss an Elektronendichte von **P1**, blaue einen Überschuss an Elektronendichte von **E=2_a**).

Daraus kann allgemein gefolgert werden, dass ein System sterisch ungünstigere Strukturen einnehmen kann, wenn dadurch Elektronendichtedefizite in anderen Bereichen der Struktur ausgeglichen werden können.

3.2.6.3 *E/Z-Isomerie der NO_3^\bullet -Alkinaddukte*

Für die Addition von NO_3^\bullet an 2-Butin und Propin ist jeweils das *Z*-Addukt **B2** bzw. **P2** stabiler als das entsprechende *E*-Addukt **B1** bzw. **P1**. Für die Addition von NO_3^\bullet an Ethin ist jedoch das *E*-Addukt **E=2_a** stabiler als das *Z*-Addukt **E=4_a**, obwohl der einzige gefundene Übergangszustand der zu *anti*-Addukten führt, *Z*-konfiguriert ist. Die NO_3^\bullet -Addition an Ethin steht damit in Einklang mit der Literatur, in der die Addition des Methylradikals an Ethin und Propin^[53] sowie die Addition des Phenylradikals an Propin beschrieben ist.^[54] In den beschriebenen Fällen verläuft die Radikaladdition ebenso über einen *Z*-konfigurierten Übergangszustand zu einem *Z*-konfigurierten Vinylradikal, das durch Inversion zum thermodynamisch stabileren *E*-Addukt isomerisiert. Möglicherweise verhält sich die Addition von NO_3^\bullet an 2-Butin und Propin deswegen anders, weil NO_3^\bullet sterisch weniger anspruchsvoll ist als das Methyl- bzw. Phenylradikal und somit ein *Z*-Addukt energetisch günstiger sein könnte als ein *E*-Addukt.

3.2.6.4 Entwicklung der Spindichte während des Additionsverlaufs

Im Verlauf der Addition verlagert sich der im NO_3^\bullet über die Sauerstoffatome delokalisierte Radikalcharakter in das entstehende freie sp^2 -Orbital an C2, was sich an der Entwicklung der Spindichte entlang der Reaktionskoordinate verfolgen lässt (am Beispiel der Addition von NO_3^\bullet an Propin in Abb. 3.18).

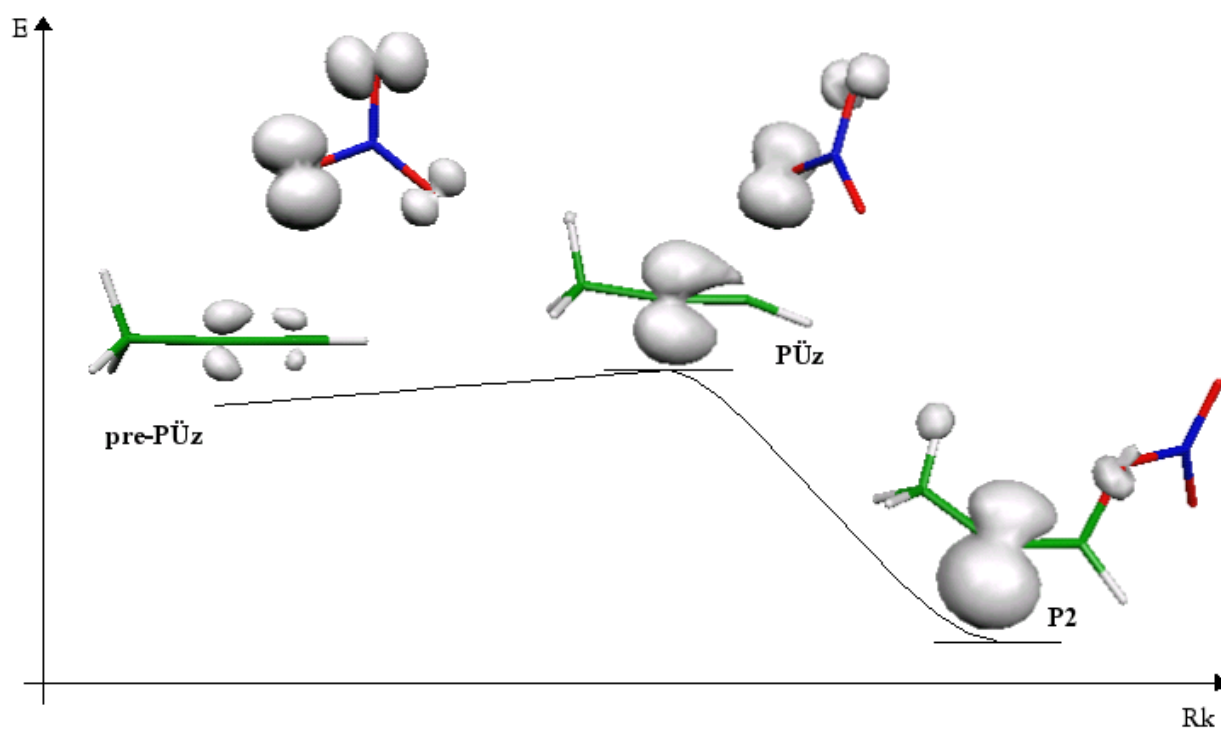


Abb. 3.18: Spindichteentwicklung der NO_3^\bullet -Propin-Radikaladdition (**pre-PÜz** ist nur ein Punkt auf dem Reaktionspfad und kein stationärer Punkt der Potentialhyperfläche).

Somit kann, in Übereinstimmung mit der Vorhersage (vgl. S. 6) bei den Eingangüberlegungen, im folgenden Kapitel von einem Vinylradikal als reaktive Zwischenstufe für den folgenden Reaktionsschritt ausgegangen werden. Das freie Elektron ist dabei im sp^2 -Orbital und nicht im π -Orbital lokalisiert.

3.2.6.5 Geschwindigkeitskonstanten für die Addition von NO_3^\bullet an Ethen, Ethin, Propin und 2-Butin

In der einfachsten Form der Übergangszustandstheorie (Transition State Theory / TST) ergibt sich die makroskopische Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ einer Reaktion zu:^[12]

$$k(T) = k_B T/h \times e^{-\Delta G^\ddagger(T)/RT} \quad (\text{I})$$

k_B ist die *Boltzmann*-Konstante, R die allgemeine Gaskonstante und h das *Planck*'sche Wirkungsquantum. ΔG^\ddagger ist die Freie Aktivierungsenthalpie, die bereits für die hier betrachteten Radikaladditionen in Tab. 3.3, 3.9, 3.12 und 3.15 aufgeführt wurden. Für ausgewählte Rechenmethoden sind in Tab. 3.18 die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger_{(T)}$, die Geschwindigkeitskonstante $k_{(T)}$ und die relative Geschwindigkeitskonstante bezüglich der Addition von NO_3^\bullet an Ethen, $k_{(T)}/k_{(T),\text{Ethen}}$, sowie experimentelle Daten aus gaskinetischen Untersuchungen aufgelistet.^[44a]

Tab. 3.18: Geschwindigkeitskonstanten für die Radikaladditionen von NO_3^\bullet an Ethen, Ethin, Propin und 2-Butin.

Addition von NO_3^\bullet an	Ethen (E=Üz)	Ethin (E=Üz_a)	Propin (PÜz)	2-Butin (BÜz)
<i>B3-LYP/aug-cc-pVDZ</i>				
$\Delta G^\ddagger_{298.15\text{ K}}$	40.18	54.67	37.87	37.40
$k_{298.15\text{ K}} / \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	9.41×10^{-22}	2.73×10^{-24}	2.40×10^{-21}	2.89×10^{-21}
$k_{298.15\text{ K}}/k_{298.15\text{ K},\text{Ethen}}$	1.000	0.003	2.545	3.073
<i>CCSD(T)/aug-cc-pVDZ (SP)</i>				
$\Delta G^\ddagger_{298.15\text{ K}}$	52.65	63.32	50.10	39.60
$k_{298.15\text{ K}} / \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	6.17×10^{-24}	8.33×10^{-26}	1.72×10^{-23}	1.19×10^{-21}
$k_{298.15\text{ K}}/k_{298.15\text{ K},\text{Ethen}}$	1.000	0.014	2.789	192.693
<i>Experimentelle Daten^a</i>				
$k_{295\text{ K}} / \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\leq 1.85 \times 10^{-16}$	$\leq 5.1 \times 10^{-17}$	$\leq 2.66 \times 10^{-16}$	$\leq 6.70 \times 10^{-14}$
$k_{295\text{ K}}/k_{295\text{ K},\text{Ethen}}$	1.000	0.276	1.438	362.162
(SP) = //B3-LYP/aug-cc-pVDZ				
^a Ref. [44a]				

Zwar weichen die absoluten Geschwindigkeitskonstanten sowohl auf B3-LYP/aug-cc-pVDZ- wie auch auf CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ-Niveau um mehrere Größenordnungen von den experimentell ermittelten Werten ab, sie zeigen aber den gleichen Gang in der Reaktivität, was sich sehr gut an den relativen Geschwindigkeitskonstanten ablesen lässt. Die großen Abweichungen lassen sich auf verschiedene Ursachen zurückführen. Zum einen ist die gewählte Gleichung (I) nur eine sehr vereinfachte Modellgleichung, zum anderen sind die Freien

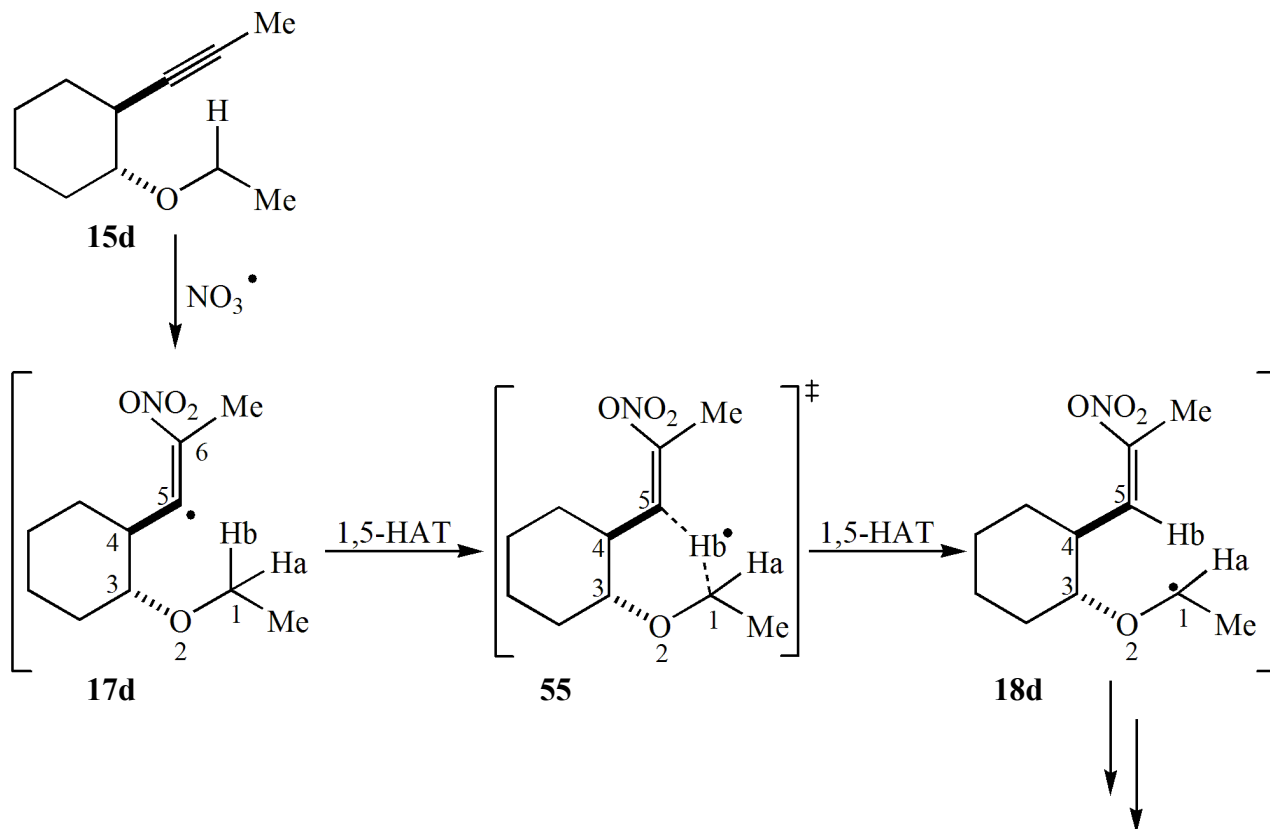
Aktivierungsenthalpien durch nicht korrigierte harmonische Oszillatornäherungen für gehinderte interne Rotationen sowie durch die Annahme eines idealen Gases fehlerbehaftet. Außerdem können für die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten aufgrund der Versuchsbedingungen nur maximale Obergrenzen für die Reaktionsgeschwindigkeiten angegeben werden.^[44]

3.3 Fazit

Die Untersuchung der Modellsysteme geben wesentliche Anhaltspunkte für die Geometrie des Vinylradikals für den an die Addition anschließenden 1,5-HAT in der Radikalcyclisierungskaskade. Die NO_3 -Gruppe im Vinylradikal sollte einen Diederwinkel zur $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung $D_{\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{N}}$ von etwa 104° haben. Die Spindichteentwicklung zeigt, dass das freie Elektron sich im sp^2 -Orbital und nicht in einem π -Orbital der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung befinden sollte. Der Winkel $A_{\text{C}=\text{C}}$ zwischen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung und Methylgruppe von etwa 142° bestätigt dies. Die Rechnungen zur Addition von NO_3^\bullet an Propin und 2-Butin zeigen, dass die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des Vinylradikals *Z*-konfiguriert sein sollte. Die Barriere für die Additionsreaktion, dem ersten Schritt in der Radikalcyclisierungskaskade, sollte vernachlässigbar klein sein, wie sich aus den relativen elektronischen Aktivierungsenergien (inkl. ZPC) der Addition und den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten vermuten lässt,^[44a] denn die Reaktivität nimmt scheinbar mit dem Elektronenreichtum der $\text{C}=\text{C}$ -Doppel- bzw. $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung zu. Dieses ist zu erwarten, da es sich bei NO_3^\bullet um ein elektrophiles Radikal handelt, das bevorzugt mit elektronenreichen π -Systemen reagiert. Der Vergleich der verschiedenen Rechenmethoden legt die Benutzung von B3-LYP/cc-pVDZ als geeigneten Kompromiss zwischen guten Geometrien, verwertbaren Energien und gleichzeitig vertretbarem Ressourcenaufwand nahe.

4 1,5-HAT

Da die folgenden Schritte der Radikalcyclisierungskaskade wesentlichen Einfluss auf die Diastereoselektivität haben sollten, wurde ein vollständiges Modellsystem für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Um auch hier einen Bezug zum Experiment zu haben, fiel die Wahl auf ein Enantiomerⁱ von (\pm)-*trans*-1-Ethoxy-2-(prop-1'-inyl)-cyclohexan (Substrat **15d**; Schema 4.1, vgl. S. 5f) als das kleinstmögliche System, das zwei neue Stereozentren bei der Cyclisierung ausbildet.^[6a,6b]



Schema 4.1: 1,5-HAT-Abschnitt der Radikalcyclisierungskaskade am Beispiel von **15d**.

Für den Reaktionsverlauf des 1,5-HAT wird in der Literatur für den Übergangszustand **55** allgemein eine annähernd lineare Anordnung der drei an Bindungsbruch und -bildung beteiligten Atome angenommen.^[10,55]

4.1 Mögliche Ausgangskonformationen für den 1,5-HAT

Aufgrund der hohen Flexibilität der Seitenketten in **15d** sollte ein 1,5-HAT zwischen einem der Wasserstoffatome an C1, H1a bzw. H1b, und dem Radikalzentrum C5 nicht nur aus einer, nämlich der thermodynamisch stabilsten, Konformation heraus möglich sein. Daher wurde nach weiteren, ebenfalls energiearmen Konformationen mit einem H1a-C5- bzw. H1b-C5-Abstand von maximal 3.0 Å gesucht. Diese Suche wurde mit Hilfe eines neuronalen Netzes, einem sog. *Kohonen-*

ⁱ Im folgenden wird 1*r*,2*r*-1-Ethoxy-2-(prop-1'-inyl)-cyclohexan betrachtet, wohingegen in Kap. 1.2 (S. 5ff) zur besseren Vergleichbarkeit mit der Literatur sein Enantiomer behandelt wurde.^[6]

Netzwerk, mit dem Programm *Neuro* nach Köhler durchgeführt (für Details siehe Anhang 4.1),^[56] dem eine Moleküldynamikrechnung mit dem MM+-Kraftfeld von *HyperChem*TM *Professional 5.11* zu Grunde liegt.^[57]

Die *trans*-Konfiguration der Substituenten am Cyclohexanring in **15d** schränkt die Zahl der möglichen, bei Raumtemperatur sinnvollen Konformationen für den 1,5-HAT und den folgenden Ringschluss stark ein. Für beide Reaktionsschritte ist von einer an den Cyclohexanring annelierten, sechsgliedrigen sesselförmigen Geometrie, wie **55**, auszugehen (Abb. 4.1).

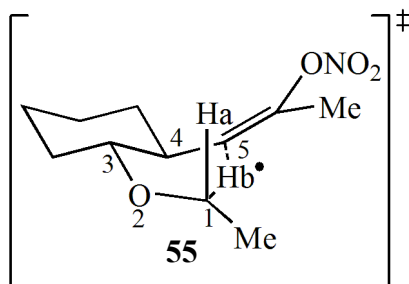


Abb. 4.1: Dreidimensionale Projektion eines Übergangszustands des 1,5-HAT.

Variabel bleibt die Anordnung der Substituenten an C1 und C5, die sich wahlweise sowohl in pseudo-axialer als auch pseudo-äquatorialer Stellung zum neu zu bildenden Ring befinden können, woraus sich zunächst vier mögliche Ausgangskonformationen für den 1,5-HAT ergeben. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass die NO₃-Gruppe um einen Winkel $D_{C=C-N-O}$ von etwa $+104^\circ$ bzw. -104° zur C=C-Doppelbindung des Vinylradikals verdreht ist (vgl. S. 47) und somit wahlweise über dem Reaktionszentrum oder von ihm abgewandt sein kann. Ein eventueller sterischer oder elektrostatischer Einfluss auf den 1,5-HAT kann im Vorfeld nicht ausgeschlossen werden, folglich mussten für jede der bisher genannten vier Ausgangskonformationen zwei Konformationen im Hinblick auf $D_{C=C-N-O}$ berücksichtigt werden, so dass letztlich acht Ausgangskonformationen für den 1,5-HAT untersucht werden mussten (Abb. 4.2).

Nicht alle erwarteten Konformere konnten im neuronalen Netz identifiziert werden. Zudem wiesen die gefundenen Konformationen, bedingt durch die dem Netz zugrunde liegende MM+-Kraftfeldmethode, oft eine planare NO₃-Vinylradikaleinheit auf ($D_{C=C-N-O} = 180.0^\circ$) auf. Eine Inversion der *Z*-Konfiguration der C=C-Doppelbindung konnte, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kap. 3.2.6.3 (S. 56) nicht beobachtet werden. Erwähnenswert sind außerdem im neuronalen Netz gefundene Konformationen mit einer Twist-Struktur im annelierten Cyclohexanring, in denen der H1a-C5-Abstand bis auf 2.54 Å abnahm. Da bei Raumtemperatur jedoch das Gleichgewicht der Cyclohexan-Konformationen überwiegend auf der Seite der Sesselkonformation mit all-äquatorialer Substituentenanordnung liegt, wurden diese Strukturen in dieser Untersuchung vernachlässigt.

4.2 Verwendete Methoden

Die mit Hilfe des neuronalen Netzes gefundenen Konformationen, die einen H1a-C5- bzw. H1b-C5-Abstand unter 3.0 Å aufwiesen, wurden manuell im Diederwinkel $D_{C=C-N-O}$ auf den für die Addition von NO_3^\bullet an 2-Butin gefundenen Wert von 104° korrigiert (vgl. S. 47). Fehlende Konformationen wurden ebenso durch manuelle Veränderung der im neuronalen Netz gefundenen Konformere erstellt. Die manuell veränderten Strukturen wurden mit der semiempirischen PM3-Methode des Programms *HyperChem™ Professional 5.11*^[57] voroptimiert. Die so erhaltenen acht Ausgangsgeometrien wurden auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau^[15,33,34] mit dem Programmpaket *Turbomole* optimiert. Die Produktstrukturen des 1,5-HAT wurden aus den optimierten Ausgangsgeometrien durch eine Verringerung des H1a-C5- bzw. H1b-C5-Abstands auf etwa 1.1 Å entlang der Achse H1a-C5 bzw. H1b-C5 generiert und auf die gleiche Weise optimiert. Die Startstrukturen für die Übergangszustandssuche wurden durch Verschieben von H1a bzw. H1b entlang der Achse H1a-C5 bzw. H1b-C5 in eine mittige Position zwischen C1 und C5 erhalten. Die Optimierung erfolgte ebenfalls auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau mit *Turbomole*^[49], jedoch in Kombination mit dem Programm zur Übergangszustandsoptimierung *QMPOT* von *Sauer et al.*^[58] Ausgewählte Grund- und Übergangszustandskonformationen wurden zusätzlich ausgehend von den B3-LYP/cc-pVDZ-Strukturen auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau^[15,33,36] optimiert.

Da *Turbomole* in der vorliegenden Version 5.5 über keinen analytischen Algorithmus zur Frequenzanalyse auf DFT-Niveau von open-shell-Systemen verfügt, wurden die Frequenzanalysen auf dem gleichen Niveau wie die Geometrieoptimierung mit *Gaussian98*^[42a,42b] durchgeführt, um den Grundzustands- bzw. Übergangszustandscharakter der erhaltenen Strukturen zu bestätigen.

Alle angegebenen Energien sind um die Beiträge der Nullpunktsschwingung (ZPC) korrigiert. Auf die Angabe von Freien Enthalpien wurde verzichtet, da die Werte durch die hohe Anzahl von harmonischen Oszillatornäherungen für die zahlreichen gehinderten Rotationen in den Seitenketten am Cyclohexanring zu unsicher waren. Die Spinkontamination $\langle \hat{S}^2 \rangle$ vor der Annihilation unerwünschter Spinzustände überstieg nie 0.7713. Eine Beeinträchtigung der Ergebnisse aufgrund von Spinkontamination kann somit ausgeschlossen werden.

4.3 Resultate und Diskussion

Die Nomenklatur der Konformationen erfolgt in Abhängigkeit der Anordnung der Substituenten an C1 und C5 des zu bildenden Tetrahydrofuranrings (siehe Abb. 4.2). Der erste Buchstabe kennzeichnet die Stellung der Methylgruppe an C1, der zweite die Stellung der C=C-Doppelbindung bzw. zukünftigen 1'-Oxo-ethylgruppe (**a** = pseudo-axial; **e** = pseudo-äquatorial). Die Orientierung der NO₃-Gruppe ist durch Vorzeichen gekennzeichnet (+ = NO₃-Gruppe ober-/unterhalb des zu bildenden Rings; - = NO₃-Gruppe abgewandt vom zu bildenden Ring; **Achtung**: Das Vorzeichen der Konformationsbezeichnung ist unabhängig vom Vorzeichen des Diederwinkels $D_{C=C-N-O}$). Der Konformationskennzeichnung folgt ein Kürzel für die Zwischenstufe bzw. den Übergangszustand (z.B. **vr** = Vinylradikal).

4.3.1 Ausgangsstrukturen für den 1,5-HAT

Die optimierten Ausgangsstrukturen des Vinylradikals **17d (vr)** sind Abb. 4.2 zu entnehmen. Die für den 1,5-HAT wesentlichen Geometrieparameter sind in der Abbildung angegeben. Der Abstand r_H zwischen dem wandernden Wasserstoffatom und dem Radikalzentrum an C5 beträgt zwischen 2.614 Å (**-ee_vr**) und 2.886 Å (**-aa_vr**) und sollte somit, im Vergleich zu den Ergebnissen von *Sha et al.*,^[59] in allen acht Fällen hinreichend kurz für einen Transfer sein. Von einer annähernd linearen Anordnung der direkt am Transfer beteiligten drei Atome kann bei einem Winkel A_{C-H-C} von 106.8° bis 117.1° noch keine Rede sein. Der Diederwinkel $D_{C-C-C=C}$ der Atome C3, C4, C5 und C6 liegt für die Konformere mit pseudo-axialen Substituenten an C5, **±ea_vr** und **±aa_vr**, zwischen -96.2° und 103.2°, wohingegen er für die Konformationen mit pseudo-äquatorialem Substituenten an C5, **±ae_vr** und **±ee_vr**, zwischen 110.2° und 139.3° variiert.

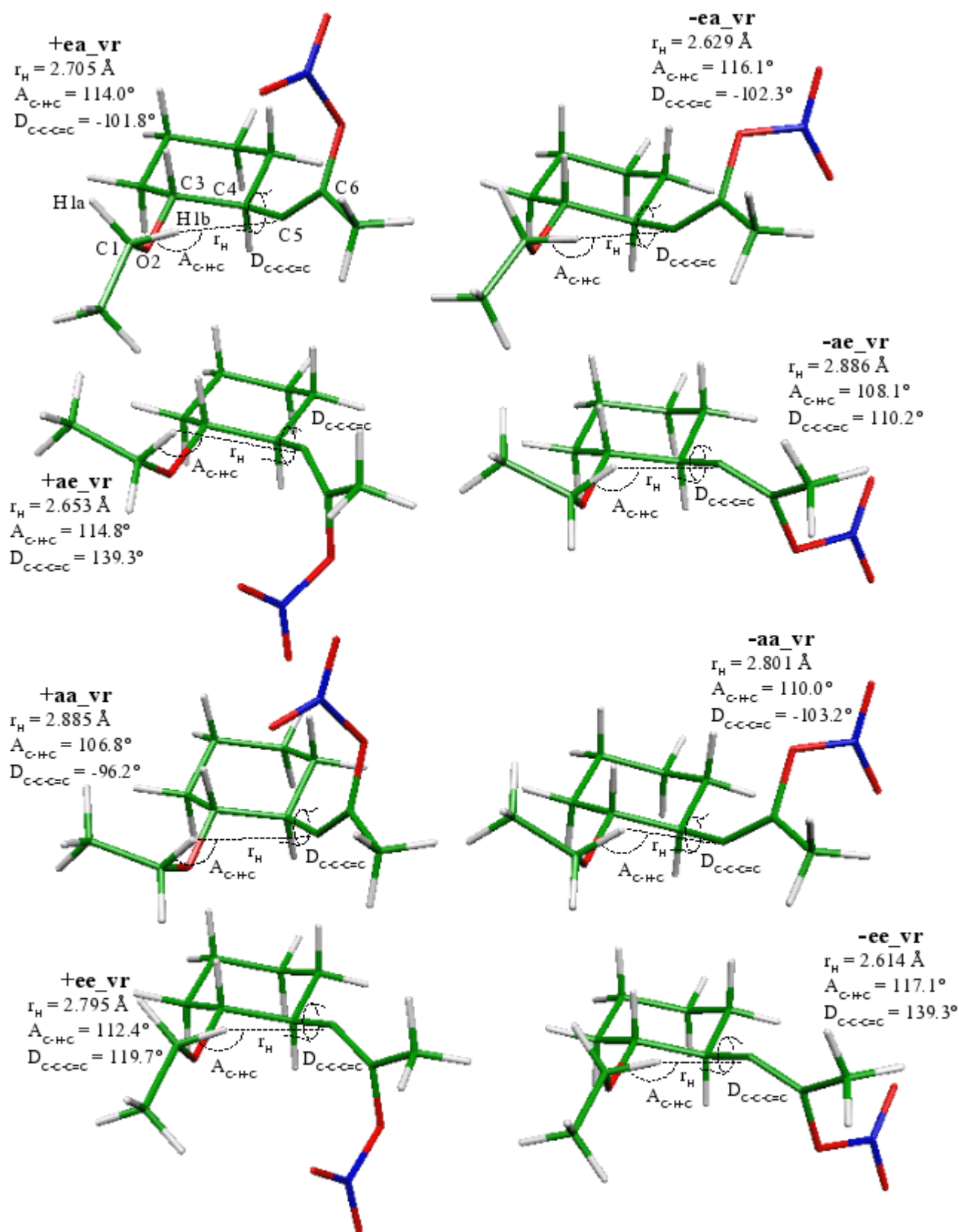


Abb. 4.2: Acht Ausgangskonformationen zum 1,5-HAT (auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau).

Vergleicht man die relative elektronische Energie (inkl. ZPC), ΔE_{ZPC} , der acht Konformere untereinander (Tab. 4.1), so sind erwartungsgemäß die $\pm ee$ -Strukturen mit all-pseudo-äquatorialer Substituentenanordnung am stabilsten, während die $\pm aa$ -Strukturen mit all-pseudo-axialer Anordnung am energiereichsten sind. Die Strukturen mit gemischter Anordnung der Substituenten, $\pm ea_{vr}$ und $\pm ae_{vr}$, unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Überraschenderweise sind die $--$ -Strukturen, die sterisch weniger anspruchsvoll sein sollten, durchweg etwas energiereicher als die entsprechenden $+-$ -Strukturen. In Tab. 4.1 sind zusätzlich zu den relativen Energien untereinander auch die relativen Energien (inkl. ZPC) zu den Reaktanden des in diesem Fall nicht näher untersuchten Additionsschritts, $\Delta_{all}E_{ZPC}$, angegeben. Als Vergleich zu den Ergebnissen des Kapitels „3 Addition von NO_3^\bullet an $C\equiv C$ -Dreifachbindungen“ (S. 30ff) ist noch einmal zudem die entsprechende Energie des NO_3^\bullet -2-Butin-Addukts, **B2**, aufgeführt. Dem Trend folgend zeigt sich im Vergleich zu 2-Butin überwiegend eine etwas größere Exothermie der der Addition von NO_3^\bullet an **15d**, was auf den etwas größeren +I-Effekt des Cyclohexanrings im Gegensatz zur Methylgruppe in 2-Butin zurückgeführt werden kann.

Tab. 4.1: Relative Energien in kJ/mol der Ausgangskonformationen des 1,5-HAT.

Konformation	ΔE_{ZPC}	$\Delta_{all}E_{ZPC}$
+ea_vr	4.25	-65.92
-ea_vr	5.16	-65.01
+ae_vr	4.63	-65.54
-ae_vr	6.66	-63.51
+aa_vr	7.35	-62.82
-aa_vr	8.96	-61.21
+ee_vr	0.00	-70.17
-ee_vr	2.32	-67.85
B2		-64.75

4.3.2 Übergangszustandskonformationen des 1,5-HAT

Die Geometrien der acht Übergangszustandskonformationen (**ts**) und ihre 1,5-HAT-relevanten Parameter sind Abb. 4.3 zu entnehmen. Für alle acht Konformationen ergibt sich ein Winkel A_{C-H-C} zwischen 146.0° und 147.5° , der so in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von 153° für den 1,5-HAT im *n*-Butoxyradikal nach *Houk et al.* ist (nicht dargestellt).^[55] Für die Betrachtung der Abstände zwischen dem wandernden Wasserstoffatom und C1 ($r_{H'}$) bzw. C5 (r_H) lassen sich die Konformere in zwei Gruppen teilen. Bei den $+-$ -Strukturen variieren diese Abstände zwischen 1.282 und 1.295 Å, während für die $--$ -Strukturen die Abstände zwischen 1.431 Å und 1.454 Å liegen. Für den Diederwinkel D_{C-C-C} zeigen die $+-$ -Strukturen eine hohe Schwankungsbreite zwischen -143.6° und -174.6° , während die $--$ -Strukturen nur im Bereich von -148.0° bis -163.1° variieren. Eine

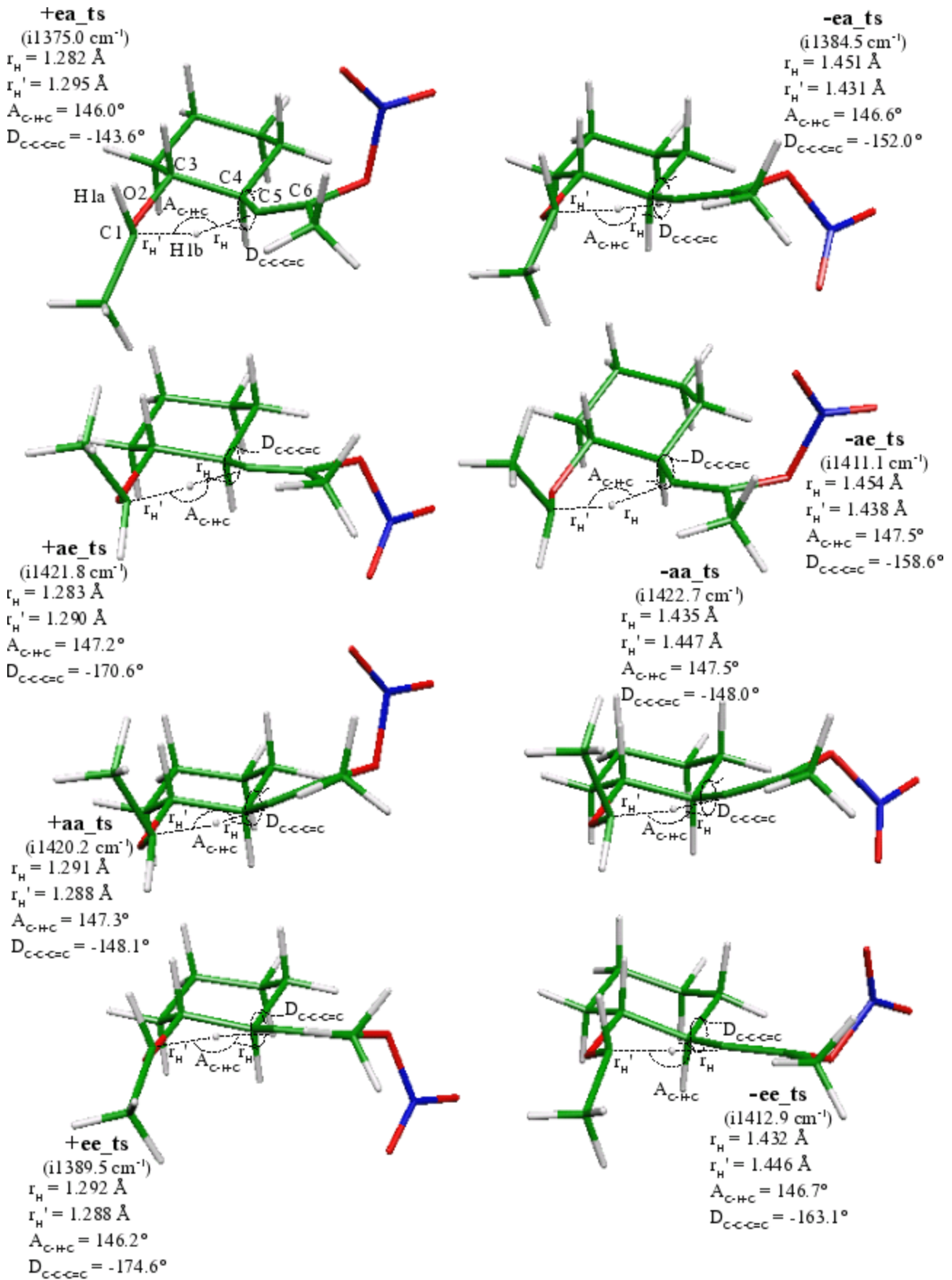


Abb. 4.3: Acht Übergangszustandskonformationen zum 1,5-HAT (auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau).

genauere Betrachtung der Veränderung von $D_{C-C=C}$ während des 1,5-HAT erfolgt später in diesem Kapitel. Hervorzuheben ist die große Ähnlichkeit zwischen je zwei der acht Konformationen: $+ea_{ts}$ und $-ee_{ts}$, $-ea_{ts}$ und $+ee_{ts}$, $+ae_{ts}$ und $-aa_{ts}$, $-ae_{ts}$ und $+aa_{ts}$. Diese Korrelation zwischen den Paaren wird auch bei Betrachtungen der relativen Energien deutlich (Tab. 4.2). Die Konsequenz dieser Ähnlichkeit zwischen je zwei Konformeren wird anschließend bei einer ausführlichen Betrachtung der Rotation der Vinyleinheit an C4 während des 1,5-HAT deutlich.

Tab. 4.2: Relative Energien in kJ/mol der Übergangszustandskonformere des 1,5-HAT.

Konformation	ΔE_{ZPC}	$\Delta_{alt} E_{ZPC}$
$+ea_{ts}$	0.47	-49.31
$-ea_{ts}$	0.80	-48.99
$+ae_{ts}$	7.20	-42.58
$-ae_{ts}$	6.27	-43.52
$+aa_{ts}$	6.33	-43.45
$-aa_{ts}$	7.92	-41.86
$+ee_{ts}$	0.35	-49.43
$-ee_{ts}$	0.00	-49.78

4.3.3 Endkonformationen des 1,5-HAT

Nach dem 1,5-HAT gibt es wieder acht deutlich voneinander verschiedene Konformationen (α) für das durch die α -Position zum benachbarten Sauerstoffatom stabilisierte Alkylradikal **18d** (Abb. 4.4). Unter geometrischen Aspekten lassen sich zwei Gruppen bilden. In einer Gruppe, $\pm ea_{\alpha}$ und $\pm aa_{\alpha}$, sind die Wasserstoffatome an C4 und C5 bedingt durch eine pseudo-axiale Stellung des Substituenten an C5 ekliptisch zueinander angeordnet, in der anderen Gruppe, $\pm ae_{\alpha}$ und $\pm ee_{\alpha}$, liegt wegen der pseudo-äquatorialen Stellung des Substituenten in C5 eine gestaffelte Anordnung dieser Wasserstoffatome vor. Der Winkel A_{C-H-C} variiert in der Gruppe mit ekliptischen Wasserstoffatomen im Bereich von 83.9° bis 95.8° und in der Gruppe mit gestaffelten Wasserstoffatomen zwischen 71.4° und 82.5° . Der Diederwinkel D_{C-C-C} für Konformationen mit ekliptischen Wasserstoffatomen liegt zwischen -91.4° und -105.6° und für gestaffelte Wasserstoffatome zwischen 121.6° und 133.9° . Der Abstand zwischen dem gewanderten Wasserstoffatom und dem neuen Radikalzentrum an C1, $r_{H'}$, ist bei gestaffelt angeordneten Wasserstoffatomen für die Strukturen mit einer dem neu zu bildenden Ring zugewandten NO_3 -Gruppe, $+ae_{\alpha}$ und $+ee_{\alpha}$, 3.358 \AA bzw. 3.363 \AA und für Strukturen mit einer abgewandten NO_3 -Gruppe, $-ae_{\alpha}$ und $-ee_{\alpha}$, 3.162 \AA bzw. 3.094 \AA . Bei Strukturen mit ekliptisch angeordneten Wasserstoffatomen beträgt $r_{H'}$ zwischen 2.843 \AA und 3.359 \AA .

Bei Betrachtung der relativen Energien zeigt sich, dass die Abfolge der der Ausgangskonformationen entspricht (Tab. 4.3). Die Abstände zwischen den einzelnen Strukturen

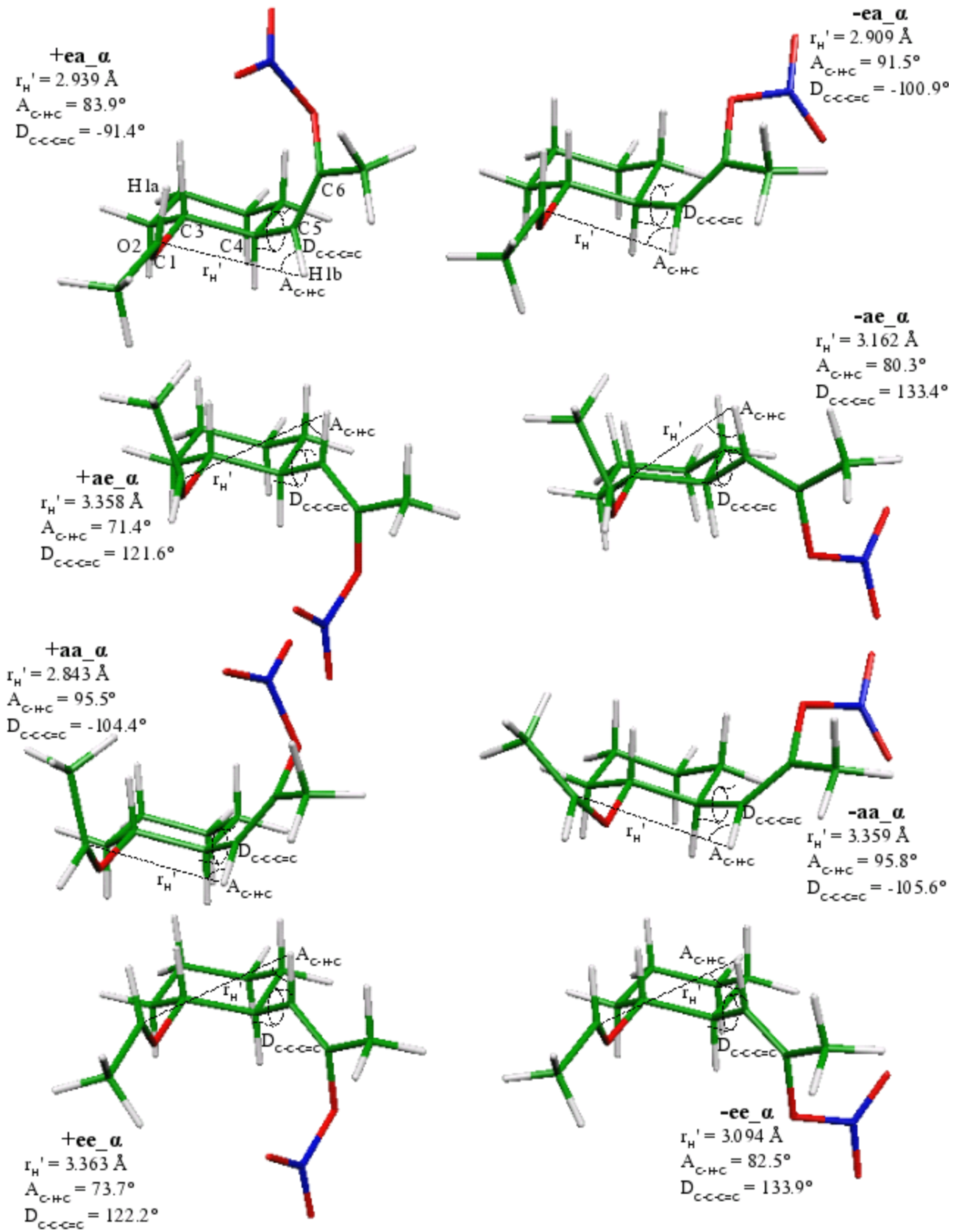


Abb. 4.4: Acht Endkonformationen zum 1,5-HAT (auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau).

treten jetzt jedoch deutlicher hervor (vgl. Tab. 4.1). Auch hier ist eine kleine energetische Benachteiligung der sterisch weniger gehinderten --Strukturen festzustellen.

Tab. 4.3: Relative Energien in kJ/mol der Endkonformationen des 1,5-HAT.

<i>Konformation</i>	ΔE_{ZPC}	$\Delta_{all} E_{ZPC}$
+ea_α	10.92	-125.84
-ea_α	11.42	-125.34
+ae_α	12.72	-124.05
-ae_α	12.90	-123.87
+aa_α	21.77	-114.99
-aa_α	23.32	-113.45
+ee_α	0.00	-136.76
-ee_α	0.75	-136.02

Aufgrund der im Vergleich zu den Ausgangsstrukturen deutlich niedrigeren relativen Gesamtenergie $\Delta_{all}E_{ZPC}$ und des, bis auf bei +aa, deutlich größeren Abstands zwischen wanderndem Wasserstoffatom und Radikalzentrum nach dem 1,5-HAT sollte eine Rückreaktion unwahrscheinlich sein.

4.3.4 Rotation der Vinylgruppe an C4

Während des hier dargestellten 1,5-HAT verändert sich zwischen Ausgangs- und Endkonformation nicht nur die Position des wandernden Wasserstoffatoms, sondern offensichtlich ist auch die komplette Vineleinheit, die an C4 gebunden ist, einer Rotationsbewegung unterworfen (vgl. Abb. 4.2 - 4.4). Betrachtet man nun beispielhaft den Bewegungsvektor, der zur imaginären Frequenz des Übergangszustands **+ae_ts** gehört (Abb. 4.5), so fällt auf, dass dieser Vektor lediglich die Bewegung des wandernden Wasserstoffatoms H1a enthält, aber keine Anzeichen für eine Rotationsbewegung der Vinylgruppe.

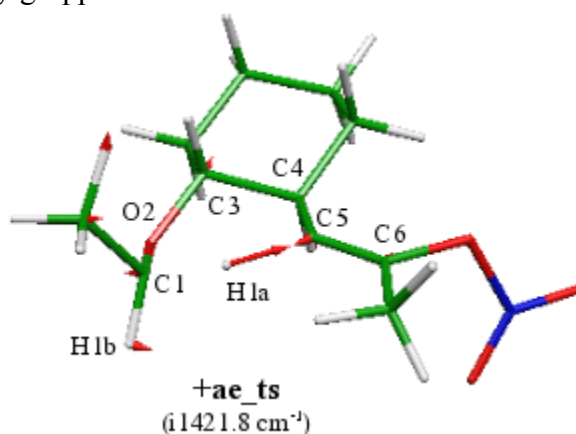


Abb. 4.5: **+ae_ts** mit Bewegungsvektoren (auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau).

Folglich sollte die Rotationsbewegung vom eigentlichen 1,5-HAT entkoppelt sein. Dies gilt für alle acht untersuchten Übergangszustände. Die Rotation in eine ekliptische oder gestaffelte Anordnung der Wasserstoffatome an C4 und C5 ist jedoch notwendig für die anschließende Cyclisierung, da ansonsten das Radikalzentrum nicht an die C=C-Doppelbindung angreifen kann. In mehreren Fällen war es möglich, Rotamere zu lokalisieren, deren Diederwinkel D_{C-C-C} zwischen dem einer Übergangszustandskonformation und der entsprechenden thermodynamisch stabilen, hier angegebenen Endkonformation liegt. Jedoch waren diese Rotamere energetisch bis zu 4 kJ/mol ungünstiger. Bedingt durch die hohe Flexibilität der Seitenketten scheint es so viele lokale Minima zu geben, die sich auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau nur sehr wenig in ihrer Energie unterscheiden, dass eine detaillierte Untersuchung des Rotationsverlaufs im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war.

Ein weiterer Aspekt dieser Rotation ist die daraus resultierende Ähnlichkeit zwischen je zwei Übergangszuständen (s.o.). Findet eine solche Rotation hinreichend langsam statt, könnte aus einem Gleichgewicht von Rotameren aus einer ehemals pseudo-axialen Anordnung an C5 eine pseudo-äquatoriale werden und umgekehrt, bzw. es könnte auch eine Mischung aus beiden entstehen. Dagegen ist eine Veränderung einer thermodynamisch (meta-)stabilen Konformation des Substituenten an C1 während des 1,5-HAT als unwahrscheinlich anzusehen.

4.3.5 Einfluss der Position der NO₃-Gruppe

Für die Ausgangs- und Endkonformationen (**vr** bzw. **α**) des 1,5-HAT wurde eine leichte energetische Bevorzugung der +-Strukturen festgestellt, obwohl diese sterisch gedrängter sind. Die Energiedifferenzen [$\Delta\Delta E_{ZPC} = \Delta E_{ZPC}(+) - \Delta E_{ZPC}(-)$] können von ihrer Größe her zwar nicht als relevant für den Reaktionsverlauf betrachtet werden, dennoch soll eine ansatzweise Erklärung für diesen Trend abgegeben werden. Eine mögliche Ursache könnten sehr schwache elektrostatische *van-der-Waals*-Wechselwirkungen zwischen einem Sauerstoffatom der NO₃-Gruppe und einem Wasserstoffatom der Ethoxygruppe sein. Dieses ist in Tab. 4.4 dargestellt, in der die Energiedifferenzen zwischen den +- und --Strukturen, $\Delta\Delta E_{ZPC}$, und die kürzesten *van-der-Waals*-Abstände, r_{vdW} , in den jeweiligen +-Strukturen zwischen einem Sauerstoff der NO₃-Gruppe und einem Wasserstoffatom der Ethoxygruppe aufgelistet sind.

Tab. 4.4: Möglicher Einfluss von *van-der-Waals*-Wechselwirkungen auf die Stabilität einzelner Konformere.

Konformerpaar	$\Delta\Delta E_{ZPC} / \text{kJ mol}^{-1}$	$r_{vdW} / \text{Å}$
±ea_vr	-0.91	3.296
±ae_vr	-2.03	2.729
±aa_vr	-1.61	2.944
±ee_vr	-2.32	2.618
±ea_α	-0.50	2.792
±ae_α	-0.18	3.007
±aa_α	-1.54	2.609
±ee_α	-0.75	2.640

Erkennbar ist, dass mit zunehmender Verringerung von r_{vdW} in einer +-Struktur die energetische Differenz zwischen zwei sich nur in der Position der NO₃-Gruppe unterscheidenden Konformere zunimmt.

4.3.6 Energetischer Verlauf des 1,5-HAT

4.3.6.1 Untersuchungen auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau

In Tab. 4.5 sind die Aktivierungsenergien $E_{a,ZPC}$ und Reaktionsenthalpien ΔH_0 für den 1,5-HAT aus jeder der acht Ausgangskonformationen aufgelistet, zudem sind diese Größen auch als $\Delta_{all}E_{a,ZPC}$ bzw. $\Delta_{all}\Delta H_0$ in Bezug zu den Reaktanden [**15d** und NO_3^\bullet (D_{3h} -symmetrisch, vgl. Kap. 2.5, S. 24ff)] angegeben.

Tab. 4.5: Relative Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien in kJ/mol für acht Konformationen des 1,5-HAT auf B3-LYP/cc-pVDZ.

Konformation	$E_{a,ZPC}$	ΔH_0	$\Delta_{all}E_{ZPC}$	$\Delta_{all}\Delta H_0$
+ea	16.60	-59.92	-49.31	-125.84
-ea	16.03	-60.33	-48.99	-125.34
+ae	22.96	-58.51	-42.58	-124.05
-ae	19.99	-60.36	-43.52	-123.87
+aa	19.37	-52.17	-43.45	-114.99
-aa	19.35	-52.24	-41.86	-113.45
+ee	20.74	-66.60	-49.43	-136.76
-ee	18.07	-68.16	-49.78	-136.02

Die niedrigste Aktivierungsenergie $E_{a,ZPC}$ liegt demnach für einen 1,5-HAT aus einer $\pm\mathbf{ea}$ -Konformation vor. Für die übrigen Konformationen ist die Aktivierungsenergie durchweg etwas höher. Betrachtet man die Aktivierungsenergie jedoch im Kontext mit der vorhergegangenen Addition und der Stabilität der Ausgangskonformere, so stellt man fest, dass ein 1,5-HAT aus einer Konformation mit einem Substituenten an C1 in pseudo-äquatorialer Stellung bevorzugt sein sollte, unabhängig von der Stellung des Substituenten an C5. Ein Blick auf die Reaktionsenthalpien zeigt eine Präferenz für eine all-pseudo-äquatoriale Anordnung, $\pm\mathbf{ee}$, vor einer gemischten Anordnung, $\pm\mathbf{ea}$ und $\pm\mathbf{ae}$, eine all-pseudo-axiale Anordnung, $\pm\mathbf{aa}$, ist danach zu vernachlässigen.

Bei einer thermodynamisch-kontrollierten Reaktionsführung sollte somit die Bildung eines \mathbf{ee} -konfigurierten Produkts begünstigt sein, während unter kinetisch-kontrollierten Bedingungen unter Umständen auch eine gewisse Menge an \mathbf{ea} -konfiguriertem Produkt entstehen könnte. Eine grobe Abschätzung der Freien Enthalpie bei Raumtemperatur stützt die Vermutung einer bevorzugten Konformation mit pseudo-äquatorialen Substituenten an C1. Die Freien Aktivierungsenthalpien relativ zur Freien Enthalpie der ursprünglichen Reaktanden bei Raumtemperatur liegen zwischen 5 ($\pm\mathbf{ee}$) bis 12 kJ/mol ($\pm\mathbf{aa}$), die entsprechenden Freien Reaktionsenthalpien liegen zwischen -62 ($\pm\mathbf{aa}$) und -86 kJ/mol ($\pm\mathbf{ee}$).

4.3.6.2 Untersuchungen auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau

Da B3-LYP dazu neigt, Energiebarrieren in Radikalreaktionen zu unterschätzen (Kap. 2.3.2, S. 22) und bereits bei der Untersuchung der Addition von NO_3^\bullet an Alkine für diese eine sehr flache Potentialhyperfläche lieferte (vgl. Kap. 3.2.1.2, S. 37), wurde für vier ausgewählte Konformationen der 1,5-HAT auch auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau durchgerechnet. Als Beispiele wurden **+ea**, **+ae**, **+ee** und **-ee** ausgesucht, da deren Reaktionsverläufe auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau kinetisch bzw. thermodynamisch begünstigt schienen. Die mit der BH-LYP/cc-pVDZ-Methode errechneten Strukturen wichen mit Ausnahme der Ausgangskonformation **+ea_vr** nicht signifikant von denen auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau ab. Eine Aufstellung der relativen Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien findet sich in Tab. 4.6. Als Bezugsgeometrie von NO_3^\bullet für $\Delta_{\text{all}}E_{\text{a,ZPC}}$ bzw. $\Delta_{\text{all}}\Delta H_0$ wurde die auf BH-LYP energetisch stabile C_{2v} -symmetrische Struktur gewählt (vgl. Kap. 2.5, S. 24ff).

Tab. 4.6: Relative Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien in kJ/mol für vier Konformationen des 1,5-HAT auf BH-LYP/cc-pVDZ.

Konformation	$E_{\text{a,ZPC}}$	ΔH_0	$\Delta_{\text{all}}E_{\text{ZPC}}$	$\Delta_{\text{all}}\Delta H_0$
+ea	37.00	-56.32	-59.38	-152.69
+ae	43.52	-59.82	-51.67	-155.01
+ee	40.64	-65.60	-58.27	-164.51
-ee	35.39	-68.00	-59.74	-163.14

Mit Ausnahme von **+ea** bestätigt BH-LYP/cc-pVDZ die Ergebnisse von B3-LYP/cc-pVDZ. Die Reaktionsenthalpie ΔH_0 deckt sich fast mit den Werten nach B3-LYP/cc-pVDZ, wohingegen sich für die Aktivierungsbarrieren $E_{\text{a,ZPC}}$ zwar die gleiche energetische Abfolge, jedoch insgesamt etwa um 20 kJ/mol höhere Werte ergeben. Bezogen auf die Reaktanden zeigt sich, dass die vorherige Additionsreaktion selbst wohl bereits etwa 30 kJ/mol exothermer verläuft als mit B3-LYP/cc-pVDZ berechnet, so dass eine Überwindung der Barriere nicht schwieriger sein sollte. Die Abweichungen für **+ea** ergeben sich aus der etwas anderen Ausgangskonformation **+ea_vr**, die im Vergleich zu den übrigen Ausgangskonformationen auf BH-LYP/cc-pVDZ energetisch etwas stabiler ist als auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau. Daraus folgt eine im Vergleich zu B3-LYP/cc-pVDZ etwas höhere Aktivierungsenergie und eine etwas geringere Exothermie.

4.4 Fazit

Die niedrigsten Aktivierungsbarrieren $\Delta_{\text{allE}_{\text{ZPC}}}$ für den 1,5-HAT wurden für die Übergangszustandskonformationen $\pm\text{ea}_{\text{ts}}$ und $\pm\text{ee}_{\text{ts}}$ berechnet. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit in den Geometrien von $+\text{ea}_{\text{ts}}$ und $-\text{ee}_{\text{ts}}$ bzw. $-\text{ea}_{\text{ts}}$ und $+\text{ee}_{\text{ts}}$ ist anzunehmen, dass sich aus diesen vier Konformationen durch die anschließende Rotation bevorzugt das thermodynamisch stabilere α -Konformerenpaar $\pm\text{ee}_{\alpha}$ (**17d**) bildet (Abb. 4.6). Im Hinblick auf einen kinetisch, wie auch thermodynamisch kontrollierten Reaktionsverlauf ist die Bildung einer α -Struktur mit pseudo-axial angeordneter Methylgruppe an C1 unwahrscheinlich. Die Stellung der NO_3 -Gruppe scheint keinen nennenswerten Einfluss auf den 1,5-HAT zu haben.

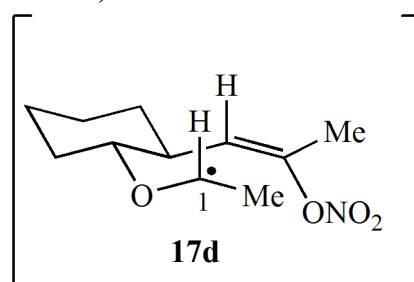
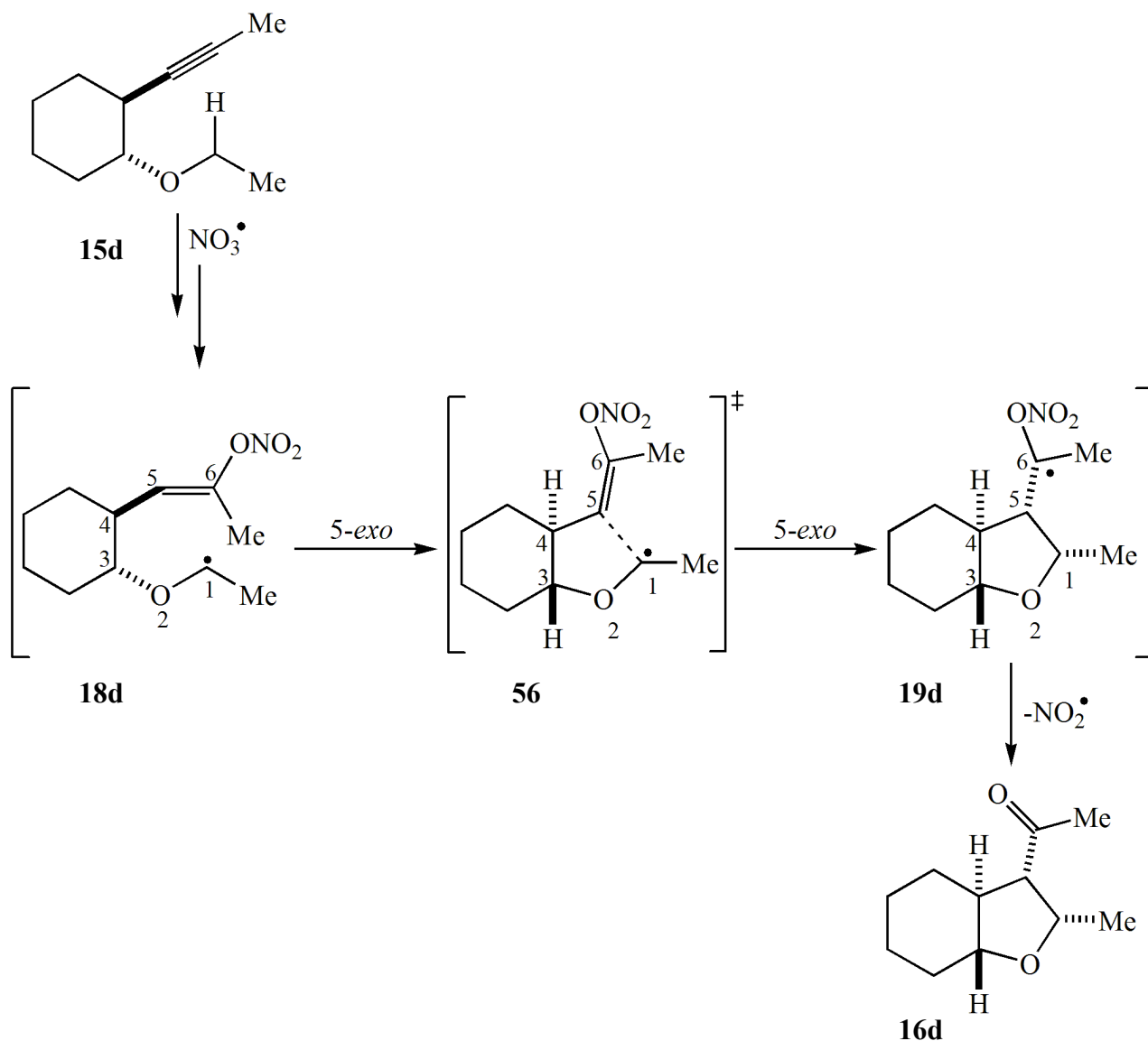


Abb. 4.6: Thermodynamisch stabilste Struktur für **17d**

Der Vergleich zwischen den Ergebnissen der B3-LYP/cc-pVDZ- und der BH-LYP/cc-pVDZ-Methode zeigt, dass erstere die Aktivierungsbarrieren $E_{\text{a,ZPC}}$ nur etwa halb so hoch berechnet wie die Methode mit höherem HF-Anteil. Dieses ist in prinzipieller Übereinstimmung mit der Literatur, nach der BH-LYP generell höhere Aktivierungsenergien für Radikalreaktionen liefert als B3-LYP (vgl. 2.3.2, S. 22). Ein unterschiedlicher Reaktionsverlauf oder signifikant abweichende Selektivitäten bei den Konformationen konnte jedoch nicht festgestellt werden.

5 5-*exo*-Cyclisierung

Wie eingangs erläutert (Kap. 1.2, S. 6), schließt sich an den 1,5-HAT eine 5-*exo*-Cyclisierung an. Das im vorangegangenen Kapitel bereits untersuchte Modellsubstrat **15d** wurde mit Bedacht so gewählt, dass es auch für die Untersuchung der 5-*exo*-Cyclisierung geeignet ist (Schema 5.1).



Schema 5.1: 5-*exo*-Cyclisierungsabschnitt der Radikalcyclisierungskaskade am Beispiel von **15d**.

Wie bereits zu Beginn des letzten Kapitels erläutert wurde (S. 61), sollte der Cyclohexanring in einer sesselförmigen Konformation mit einer all-äquatorialen Anordnung der Substituenten an C3 und C4 vorliegen. Folglich bleibt auch für diesen Abschnitt der Radikalcyclisierungskaskade nur zu klären, ob und inwiefern die Anordnung der Substituenten an C1 und C5 sowie die Position der NO_3 -Gruppe (über/unter dem Ringsystem bzw. vom Ringsystem abgewandt) die Diastereoselektivität der 5-*exo*-Cyclisierung beeinflusst.

5.1 Mögliche Ausgangskonformationen für die 5-*exo*-Cyclisierung

Als denkbare Ausgangskonformationen für die 5-*exo*-Cyclisierung kann direkt auf die acht Endkonformationen des 1,5-HAT zurückgegriffen werden (Kap. 4.3.3, S. 68). Bedingt durch die auf den 1,5-HAT folgende Rotation um die C4-C5-Bindung sollte sich das π -Orbital der C=C-Doppelbindung in geeigneter Orientierung für eine Wechselwirkung mit dem SOMO des Radikalzentrums an C1 befinden. Die Diastereoselektivität der radikalischen 5-*exo*-Cyclisierung wird im Wesentlichen durch das *Beckwith-Houk*-Modell beschrieben (vgl. Kap. 1.1, S. 2).^[1,3] Dem dirigierenden Effekt des C4- bzw. C3-Substituenten entspricht das untersuchte Substrat **15d** ganz zwanglos. Eine pseudo-äquatoriale Anordnung der Vinylgruppe an C5 würde zu einem sesselförmigen Übergangszustand **56-sl** führen, wohingegen es sich bei pseudo-axialer Stellung um einen, laut *Beckwith-Houk*-Modell, energetisch benachteiligten bootförmigen Übergangszustand **56-bt** handeln sollte (Abb. 5.1).

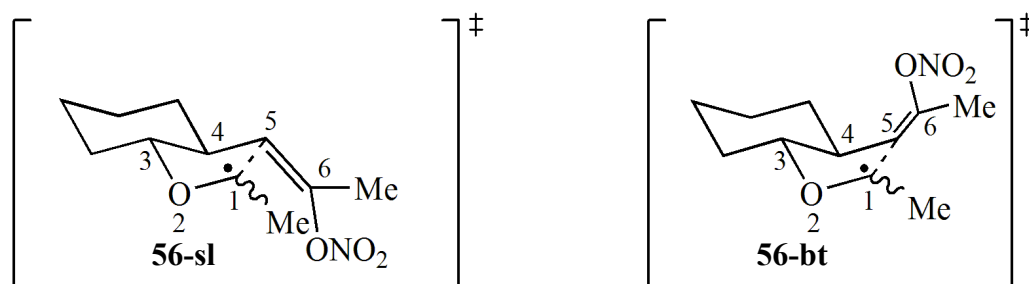


Abb. 5.1: Dreidimensionale Projektion von Übergangszustandskonformationen der 5-*exo*-Cyclisierung.

Die Methylgruppe an C1 sollte, unter Annahme eines frühen Übergangszustands, ebenfalls bevorzugt eine pseudo-äquatoriale Lage einnehmen. Die NO₃-Gruppe sollte abgewandt zum neu zu bildenden Ring orientiert sein, um sterische Spannungen zu minimieren.

5.2 Verwendete Methoden

Als Ausgangsgeometrien für die 5-*exo*-Cyclisierung wurden die acht Endstrukturen des 1,5-HAT verwendet, deren Optimierung bereits beschrieben wurde (Kap. 4.2, S. 62). Die Produktstrukturen der 5-*exo*-Cyclisierung wurden aus den optimierten Ausgangsgeometrien durch eine Verringerung des C1-C5-Abstands auf etwa 1.6 Å generiert, indem die Ethylgruppe und der komplette Vinylsubstituent an C5 entlang der Achse C1-C5 einander angenähert wurden. Im Anschluss wurden alle acht Produktgeometrien auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau^[15,33,34] mit dem Programmpaket *Turbomole*^[49] optimiert, zusätzlich wurden einige Strukturen beispielhaft auch auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau^[15,33,36] optimiert.

Die Startstrukturen für die Übergangzustandssuche wurden mit dem QST3-Algorithmusⁱ des Programmpakets *Gaussian98*^[42a] generiert und anschließend auf B3-LYP/cc-pVDZ- und teilweise in

ⁱ Beim QST3-Verfahren wird aus den Strukturen von Reaktand, Produkt und einer gemutmaßten Struktur für den Übergangszustand die eigentliche Übergangszustandsgeometrie angenähert.

Ergänzung ebenso auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau mit *Turbomole* in Kombination mit *QMPO*^[58] (vgl. S. 62) optimiert.

Die Frequenzanalysen wurden auf dem gleichen Niveau wie die Geometrieoptimierungen mit *Gaussian98*^[42a] durchgeführt (vgl. S. 62), um den Grundzustands- bzw. Übergangszustandscharakter der erhaltenen Strukturen zu bestätigen.

Alle angegebenen Energien sind um die Beiträge der Nullpunktsschwingung (ZPC) korrigiert. Auf die Angabe von Freien Enthalpien wurde verzichtet, da die Werte durch die hohe Anzahl von harmonischen Oszillatornäherungen für die zahlreichen gehinderten Rotationen in den Seitenketten am Cyclohexanring zu unsicher waren. Die Spinkontamination $\langle \hat{S}^2 \rangle$ vor der Annihilierung unerwünschter Spinzustände überstieg für die Strukturen der Grundzustände nie 0.7582 und für die Strukturen der Übergangszustände der 5-*exo*-Cyclisierung nie 0.8241. Nach Annihilierung unerwünschter Spinzustände war $\langle \hat{S}^2 \rangle$ immer kleiner als 0.7508. Eine Beeinträchtigung der Ergebnisse aufgrund von Spinkontamination kann somit ausgeschlossen werden.

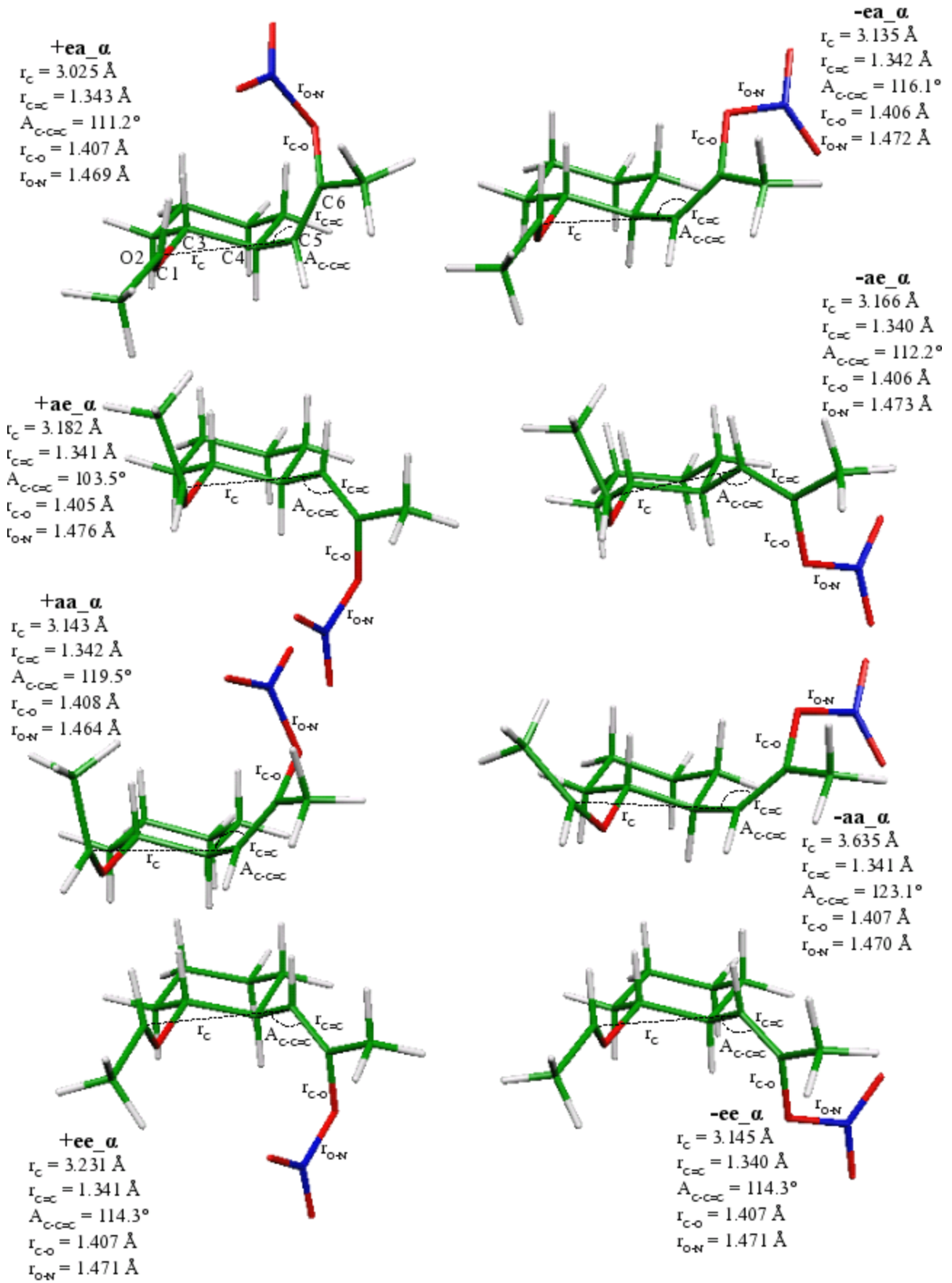
5.3 Resultate und Diskussion

Die Nomenklatur der Konformationen erfolgt in Abhängigkeit der Anordnung der Substituenten an C1 und C5 des zu bildenden Tetrahydrofuranrings, wie in Kapitel 4.3 (S. 63) eingeführt.

5.3.1 Untersuchungen auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau

5.3.1.1 Ausgangsstrukturen für die 5-*exo*-Cyclisierung

In Abb. 5.2 sind die bereits beim 1,5-HAT diskutierten α -Strukturen (vgl. S. 67) der Übersicht halber noch einmal mit den für die 5-*exo*-Cyclisierung relevanten Geometrieparametern dargestellt. Die Bindungslänge der C=C-Doppelbindung zwischen C5 und C6, $r_{C=C}$, wird zwischen 1.340 Å und 1.343 Å berechnet. Die Bindung zwischen C6 und dem künftigen Carbonylsauerstoff der NO₃-Gruppe, r_{C-O} , liegt zwischen 1.405 Å und 1.407 Å. Der Abstand zwischen dem künftigen Carbonylsauerstoff und der abzusplittenden NO₂-Gruppe, r_{O-N} , variiert zwischen 1.464 Å und 1.476 Å. Der Winkel zwischen dem Radikalzentrum an C1 und der C=C-Doppelbindung, $\angle_{C-C=C}$, liegt im Bereich von 103.5° und 123.1° und ist im Mittel noch etwas größer als der im *Beckwith-Houk*-Modell für den Übergangszustand vorgeschlagene Winkel von ca. 106°.^[1] Die Entfernung zwischen der C=C-Doppelbindung und dem Radikalzentrum, r_C , beträgt in den Ausgangsstrukturen zwischen 3.025 Å und 3.231 Å, außergewöhnlich hoch ist der Abstand bei **-aa_α** mit 3.635 Å, eine Reoptimierung der Struktur führte jedoch zu keinem nennenswert anderen Resultat. Die relativen Energien der acht Konformere, ΔE_{ZPC} und $\Delta_{all}E_{ZPC}$, wurden bereits im Kapitel 4.3.3 diskutiert (S. 67) und sind hier nur aus Gründen der Übersicht erneut aufgeführt (Tab. 5.1).

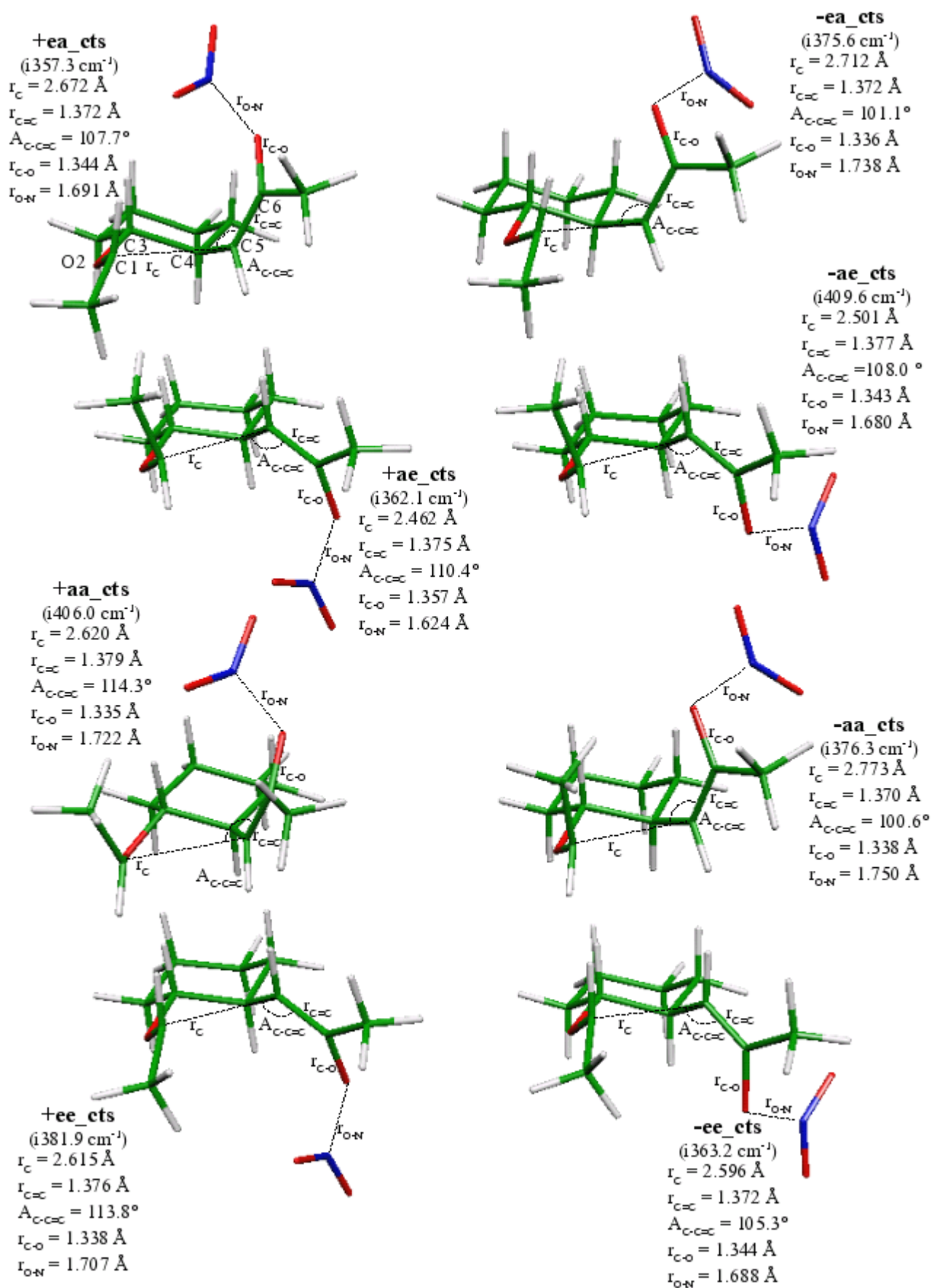
Abb. 5.2: Acht Ausgangsgeometrien für die 5-*exo*-Cyclisierung (auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau).

Tab. 5.1: Relative Energien in kJ/mol der Startstrukturen der 5-*exo*-Cyclisierung.

Konformation	ΔE_{zpc}	$\Delta_{all} E_{zpc}$
+ea_α	10.92	-125.84
-ea_α	11.42	-125.34
+ae_α	12.72	-124.05
-ae_α	12.90	-123.87
+aa_α	21.77	-114.99
-aa_α	23.32	-113.45
+ee_α	0.00	-136.76
-ee_α	0.75	-136.02

5.3.1.2 Übergangszustandskonformationen der 5-*exo*-Cyclisierung

Die sich aus den acht Ausgangsstrukturen ableitenden Übergangszustände der 5-*exo*-Cyclisierung (**cts**) zeigen interessanterweise nicht nur das Entstehen der neuen C-C-Bindung zwischen C1 und C5, sondern gleichzeitig auch die Abspaltung der NO₂-Gruppe und Ausbildung der C=O-Carbonylbindung (Abb. 5.2). Der im *Beckwith-Houk*-Modell vorgeschlagene Wert von ca. 106° für $\angle_{C-C=C}$ liegt etwa im Mittel der gefundenen Werte von 100.6° bis 108.0° für die --Strukturen und von 107.7° bis 114.3° für die +-Strukturen. Die höheren Werte für die +-Strukturen sollten sich auf die sonst größere sterische Spannung in den Systemen zurückführen lassen. Der Abstand r_C liegt für die sesselförmigen Übergangszustände $\pm ae_cts$ und $\pm ee_cts$ sowie für das bootförmige **+aa** zwischen 2.462 Å und 2.620 Å, während die übrigen bootförmigen Konformationen bei etwas längeren Abständen von 2.672 Å bis 2.773 Å liegen. Das *Beckwith-Houk*-Modell sagt für frühe Übergangszustände in der 5-*exo*-Cyclisierung hingegen einen Abstand r_C von etwa 2.2 Å bis 2.3 Å voraus.^[1] Wegen der Stabilisierung des Radikalzentrums an C1 durch das benachbarte Sauerstoffatom wäre ein eher späterer Übergangszustand als ein sehr früher erwartet worden. Die errechneten Bindungslängen für die ehemalige C=C-Doppelbindung, $r_{C=C}$, liegen zwischen 1.370 Å und 1.379 Å und sind so noch sehr nah an den etwa 1.34 Å der Ausgangsstrukturen. Die Verkürzung der C-O-Bindung r_{C-O} ist dagegen schon etwas weiter fortgeschritten, r_{C-O} variiert zwischen 1.335 Å und 1.357 Å. Deutlich hat sich auch r_{O-N} von ca. 1.47 Å auf 1.624 Å bis 1.750 Å verlängert.

Abb. 5.3: Acht Übergangszustandskonformationen für die 5-*exo*-Cyclisierung (auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau).

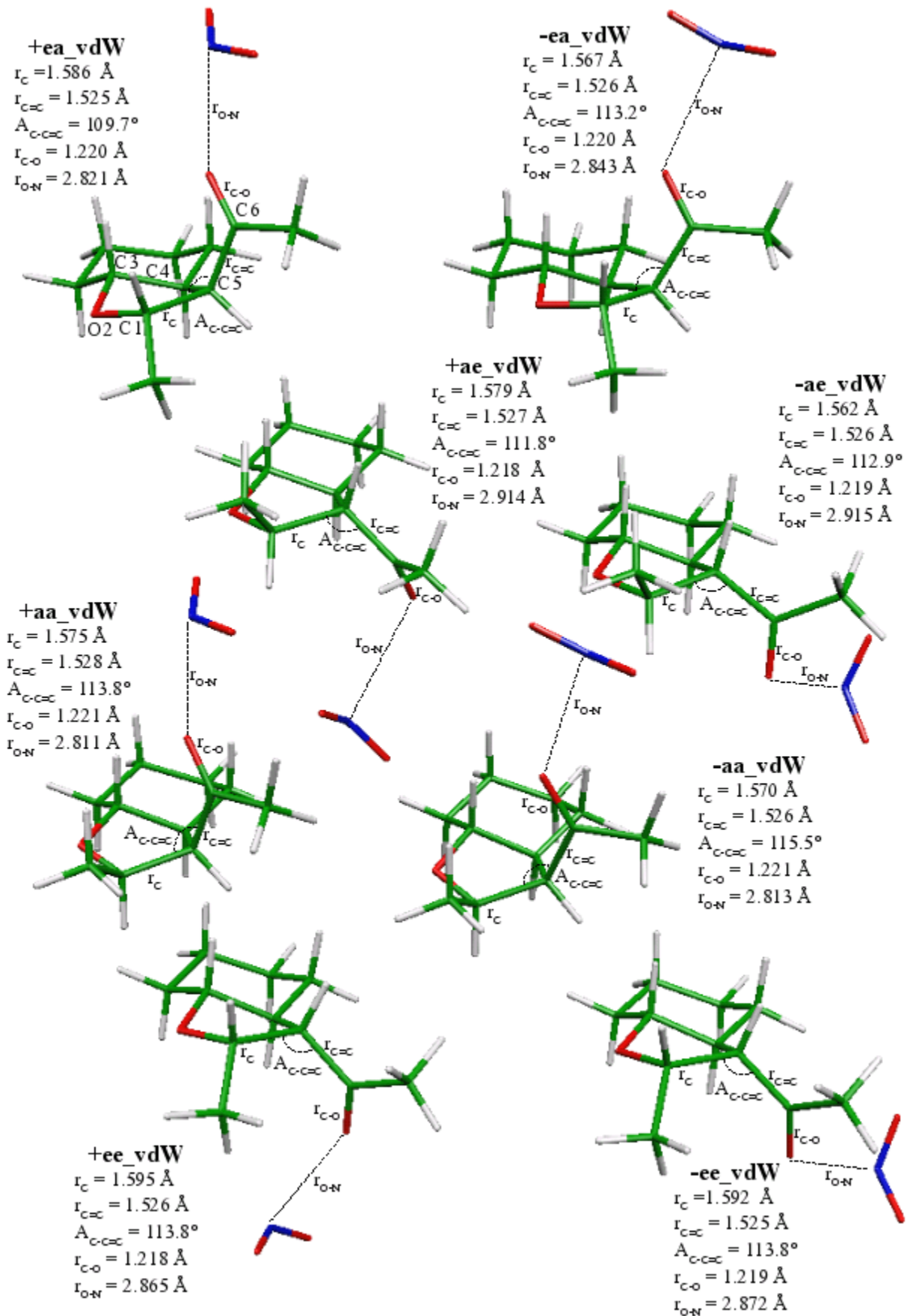
Die relativen Energien der acht Übergangszustandskonformationen, ΔE_{ZPC} und $\Delta_{all}E_{ZPC}$, liegen ähnlich dicht beisammen wie die ihrer Ausgangsstrukturen (Tab. 5.2). Der Vorhersage gemäß ist die all-pseudo-axiale Anordnung der Substituenten an C1 und C5 in $\pm aa_cts$ energetisch am ungünstigsten, während die all-pseudo-äquatoriale Anordnung der Substituenten an C1 und C5 in $\pm ee_cts$ favorisiert ist. Zumindest bei diesen an C1 und C5 gleichsinnig konfigurierten Systemen scheint eine dem neuen Ring abgewandte Stellung der NO₃-/NO₂-Gruppe bevorzugt vor einer zugewandten zu sein. Bei nicht gleichsinnig an C1 und C5 substituierten Systemen liegen die bootförmigen Konformationen $\pm ea_cts$ energetisch geringfügig günstiger als die sesselförmigen Konformationen $\pm ae_ts$. Für die überraschend große Energiedifferenz zwischen $+aa_cts$ und $-aa_cts$ konnte bislang keine plausible Erklärung gefunden werden. Einen geringen Beitrag zur Stabilisierung könnten analog Kap. 4.3.5 (S. 71) zwei zusätzliche schwache elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Sauerstoffatom an C6 und dem Wasserstoffatom C3 (Abstand: 2.771 Å) sowie einem Wasserstoffatom der Methylgruppe an C1 (Abstand: 2.416 Å) leisten. $-aa_cts$ und $+aa_cts$ weisen in ihren Geometrien sonst keine Unterschiede auf, die sie signifikant von andern +/--Paaren unterscheiden und einen so hohen Energieunterschied begründen ließen.

Tab. 5.2: Relative Energien in kJ/mol der Übergangszustandskonformere der 5-*exo*-Cyclisierung.

Konformation	ΔE_{ZPC}	$\Delta_{all}E_{ZPC}$
+ea_cts	9.24	-118.72
-ea_cts	11.55	-116.41
+ae_cts	13.16	-114.79
-ae_cts	15.42	-112.53
+aa_cts	28.39	-99.56
-aa_cts	20.64	-107.32
+ee_cts	0.90	-127.06
-ee_cts	0.00	-127.96

5.3.1.3 Endkonfigurationen der 5-*exo*-Cyclisierung

Als Endstrukturen nach der 5-*exo*-Cyclisierung ergeben sich *van-der-Waals*-Komplexe (**vdW**), die aus dem abgespaltenen NO₂-Radikal und Diastereomeren von **16d** (Abb. 5.4) bestehen. Die neu geknüpfte Bindung r_C liegt zwischen 1.562 Å und 1.595 Å. Die einstige C=C-Doppelbindung $r_{C=C}$ weist jetzt eine Länge von 1.525 Å bis 1.528 Å auf. Der Bindungswinkel \angle_{C-C-C} variiert von 109.7° bis 115.5° und entspricht damit einem sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom. Insgesamt zeigt \angle_{C-C-C} während der 5-*exo*-Cyclisierung keine für den Verlauf der Reaktion spezifische Entwicklung wie z. B. die betrachteten Bindungslängen. Die Bindung r_{C-O} zeigt eine typische Länge für eine Carbonylbindung von 1.218 Å bis 1.221 Å. Der *van-der-Waals*-Abstand r_{O-N} liegt im Bereich von 2.811 Å bis 2.915 Å.

Abb. 5.4: Acht Endkonfigurationen für die 5-*exo*-Cyclisierung (auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau).

Wie die relativen Energien, ΔE_{ZPC} und $\Delta_{alt}E_{ZPC}$, zeigen (Tab. 5.3), unterscheiden sich die +- und --Strukturen, wie zu erwarten, energetisch kaum voneinander. Die vergleichsweise hohe Energie von **+ea_vdW** ist auf eine etwas stärker ausgedrehte Acylgruppe an C5 zurückzuführen. Auf eine Reoptimierung wurde in diesem Fall verzichtet. Überraschenderweise scheinen die nicht gleichsinnig an C1 und C5, also *trans*-konfigurierten Diastereomere **±ea_vdW** und **±ae_vdW** thermodynamisch geringfügig stabiler als das *cis*-konfigurierte Diastereomer **±ee_vdW** zu sein. Die vergleichsweise hohe relative Energie von **±aa_vdW** ist vermutlich auf sterische Spannungen zurückzuführen, die durch zwei *gauche*-ständige Wasserstoffatome an C4 und C5 hervorgerufen werden.

Tab. 5.3: Relative Energien in kJ/mol der Produktstrukturen der 5-*exo*-Cyclisierung.

Konformation	ΔE_{ZPC}	$\Delta_{alt}E_{ZPC}$
+ea_vdW	6.52	-358.24
-ea_vdW	2.96	-361.81
+ae_vdW	1.89	-362.88
-ae_vdW	0.00	-364.77
+aa_vdW	11.74	-353.02
-aa_vdW	11.23	-353.54
+ee_vdW	4.80	-359.96
-ee_vdW	4.15	-360.62

5.3.1.4 Energetischer Verlauf der 5-*exo*-Cyclisierung

Eine Betrachtung der nur auf die α -Strukturen bezogen Aktivierungsbarrieren, $E_{a,ZPC}$, für die 5-*exo*-Cyclisierung zeigt nur sehr geringe Unterschiede zwischen **±ea**, **±ae** und **±ee** (Tab. 5.4) und, dass die Barriere ungefähr halb so hoch ist wie die des 1,5-HAT (Kap. 4.3.6, S. 72). Eine Selektivität wäre hier nur durch die Reaktionsenthalpie ΔH_0 bedingt, nach der die 5-*exo*-Cyclisierung von **±aa** eine der exothermsten sein würde. Die Abspaltung des NO₂-Radikals und die Ausbildung der C=O-Doppelbindung sorgen für eine sehr hohe Exothermie dieses Reaktionschritts.

Tab. 5.4: Relative Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien in kJ/mol für acht Konformationen der 5-*exo*-Cyclisierung auf B3-LYP/cc-pVDZ.

Konformation	$E_{a,ZPC}$	ΔH_0	$\Delta_{alt}E_{ZPC}$	$\Delta_{alt}\Delta H_0$
+ea	7.12	-232.40	-118.72	-358.24
-ea	8.93	-236.47	-116.41	-361.81
+ae	9.25	-238.83	-114.79	-362.88
-ae	11.33	-240.90	-112.53	-364.77
+aa	15.43	-238.03	-99.56	-353.02
-aa	6.13	-240.09	-107.32	-353.54
+ee	9.70	-223.20	-127.06	-359.96
-ee	8.06	-224.60	-127.96	-360.62

Betrachtet man die 5-*exo*-Cyclisierung jedoch im Kontext der gesamten Kaskade, so ist der Ringschluss aus den thermodynamisch stabilsten $\pm ee_{\alpha}$ -Strukturen heraus (vgl. Tab. 5.1) mit der niedrigsten Barriere $\Delta_{\text{all}}E_{\text{a,ZPC}}$ verbunden (Tab. 5.4). Damit lässt sich auch erklären, dass *Wille et al.* im Experiment mit einer isolierten Ausbeute von 27 % nur $\pm ee\text{-vdW}$ bzw. **16d** als einziges Diastereomer identifizieren konnten.^[6a] Dies lässt auf einen kinetisch kontrollierten Cyclisierungsverlauf schließen, denn eine Betrachtung der Gesamtreaktionsenthalpie lässt lediglich den Schluss zu, dass die Bildung von $\pm aa\text{-vdW}$ von allen vier Diastereomeren am unwahrscheinlichsten ist, während $\Delta_{\text{all}}\Delta H_0$ für die übrigen Diastereomere keine signifikanten Unterschiede aufweist.

Grobe Abschätzungen für die Freie Enthalpie bei Raumtemperatur aus den Frequenzanalysen decken sich mit den bisher genannten Ergebnissen. Die Freie Aktivierungsenthalpie der 5-*exo*-Cyclisierung im Kontext der gesamten Radikalcyclisierungskaskade liegt zwischen etwa -74 kJ/mol für $\pm ee_{\text{cts}}$ bis -47 kJ/mol für $+aa_{\text{cts}}$. Die Freie Reaktionsenthalpie für die komplette Kaskade variiert nur zwischen etwa -324 kJ/mol für $\pm ae\text{-vdW}$ und -310 kJ/mol für $-aa\text{-vdW}$.

5.3.2 Untersuchungen auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau

Wie bereits beim 1,5-HAT (S. 73) wurde die 5-*exo*-Cyclisierung für +**ae**, +**ae**, +**ee** und -**ee** auch auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau durchgerechnet, um zu überprüfen, inwieweit die berechneten Energien und Strukturen methodenabhängig sind. Im Gegensatz zum 1,5-HAT unterschieden sich die Strukturen für die Übergangszustandskonformationen maßgeblich von denen, die mit der B3-LYP/cc-pVDZ-Methode erhalten wurden, denn auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau finden interessanterweise Ringschluss und NO₂-Abspaltung nicht gleichzeitig statt.

5.3.2.1 Übergangszustandskonformere zu **56** und Diastereomere von Zwischenstufe **19d**

Die auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau gefundenen Übergangszustandsstrukturen (**cts_{BH}**) stehen zumindest in Bezug auf den Abstand zwischen Radikalzentrum C1 und C=C-Doppelbindung, r_C , mit 2.212 Å bis 2.257 Å besser in Einklang mit dem *Beckwith-Houk*-Modell (Abb. 5.5). Die C=C-Doppelbindung liegt zwischen 1.366 Å und 1.373 Å und unterscheidet sich somit nicht signifikant von den Ergebnissen der B3-LYP/cc-pVDZ-Methode. Gleiches gilt für den Winkel $A_{C-C=C}$, der zwischen 109.9° und 115.7° variiert. Die Abstände r_{C-O} und r_{O-N} liegen jedoch wie in den **α** -Strukturen zwischen 1.393 Å und 1.399 Å, sie sind, bedingt durch den höheren HF-Anteil in BH-LYP, im Vergleich zu B3-LYP geringfügig kürzer (vgl. Kap. 2.5, S. 24).

Die Produktstrukturen (**cyc_{BH}**) aus diesen Übergangszustandskonformationen sind folglich keine *van-der-Waals*-Komplexe, sondern Diastereomere der reaktiven Zwischenstufe **19d**, die im Anschluss in die *van-der-Waals*-Komplexe zerfallen, die schon bei der B3-LYP/cc-pVDZ-Methode beschrieben wurden und sich von jenen nicht maßgeblich unterscheiden. Die Länge der neugeknüpften Bindung r_C variiert von 1.560 Å bis 1.583 Å und der Winkel $A_{C-C=C}$ von 113.4° bis 117.0°. Damit sind diese Größen im Bereich der Ergebnisse der B3-LYP/cc-pVDZ-Methode für die **vdW**-Strukturen. Das neue Radikalzentrum in C6 führt dazu, dass der C-O-Abstand r_{C-O} sich in **19d** schon ein wenig auf 1.379 Å bis 1.390 Å verkürzt, wohingegen sich die N-O-Bindung etwas lockert auf 1.397 Å bis 1.420 Å.

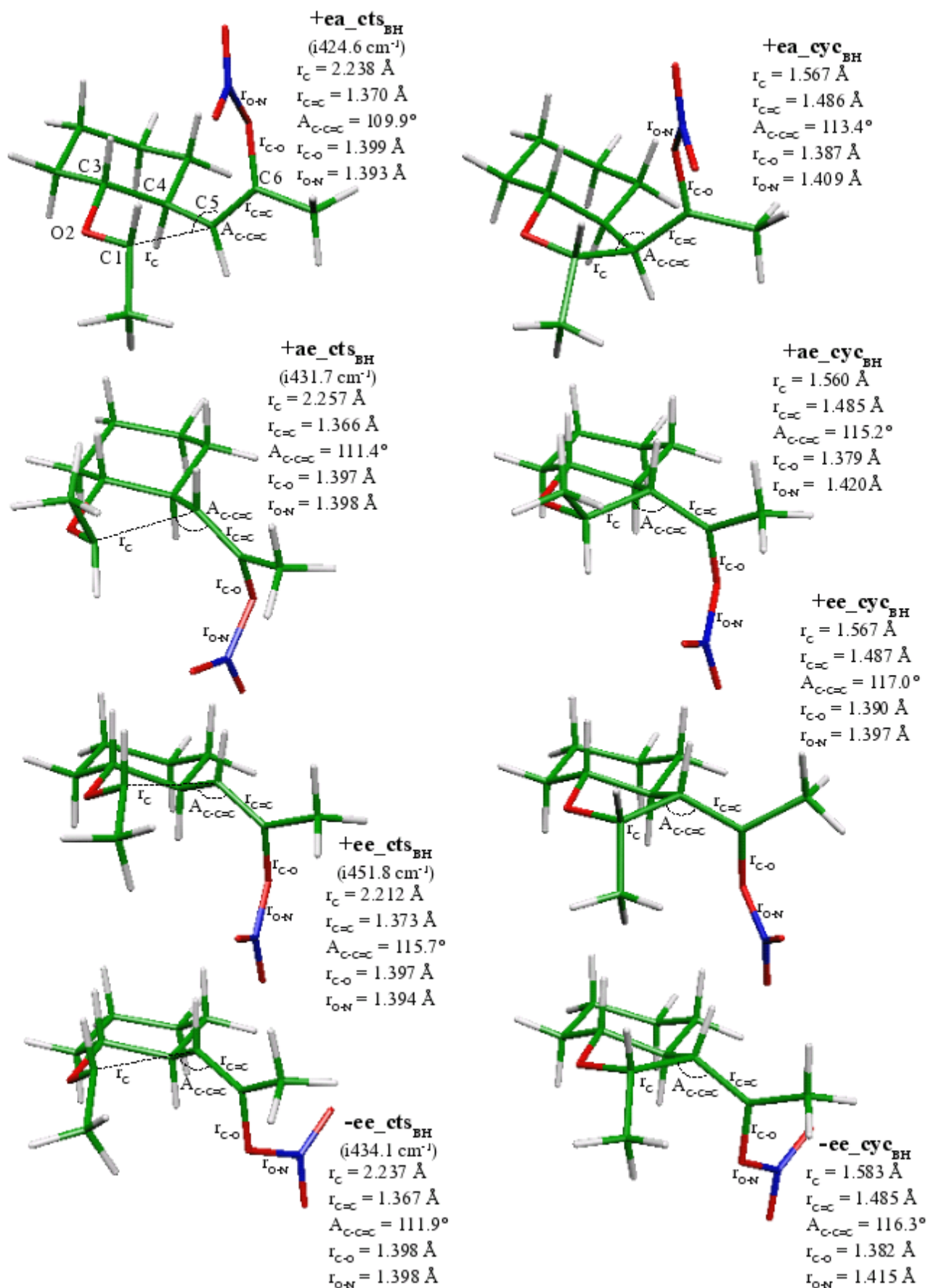


Abb. 5.5: Übergangszustandskonformere zu **56** und Diastereomere von Zwischenstufe **19d** (auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau).

5.3.2.2 Methodenbedingte Unterschiede der Übergangszustände

Abb. 5.6 verdeutlicht noch einmal anhand der Bewegungsvektoren der imaginären Frequenzen die Unterschiede zwischen **cts**- und **cts_{BH}**-Strukturen am Beispiel von **-ee_cts**/**-ee_cts_{BH}**.

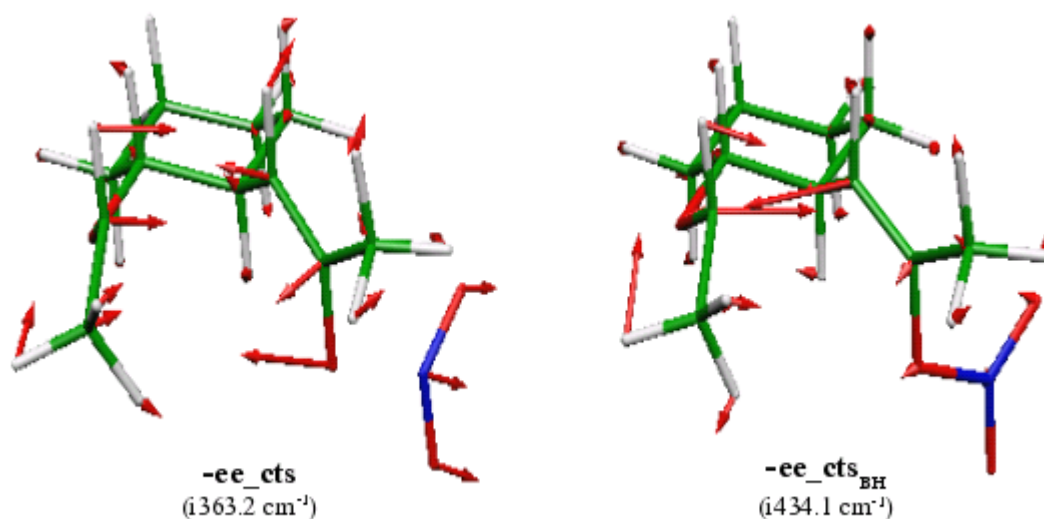


Abb. 5.6: **-ee_cts** (auf B3-LYP/ cc-pVDZ-Niveau) und **-ee_cts_{BH}** (auf BH-LYP/ cc-pVDZ-Niveau) mit Bewegungsvektoren der imaginären Frequenzen.

Die ungefähr gleichlangen Vektoren an den Atomen der NO₂-Gruppe, C1 und C5 in **-ee_cts** zeigen die Gleichzeitigkeit von Bindungsbruch und -bildung, wohingegen in **-ee_cts_{BH}** die Vektoren von C1 und C5 deutlich ausgeprägter sind als die der Atome der NO₂-Gruppe. Diese Reaktion veranschaulicht somit gut die Tendenz der B3-LYP-Methode, Potentialhyperflächen bei Radikalreaktionen als zu flach zu berechnen. In diesem Fall führt dies dazu, dass die vermutlich grundsätzlich nur sehr flachen und kleinen lokalen Minima der Diastereomere von **19d** bei der Potentialhyperfläche von B3-LYP ganz verschwinden, im Gegensatz zur Potentialhyperfläche von BH-LYP, die wahrscheinlich durch deren höheren HF-Anteil bedingt ausgeprägtere Konturen besitzt. Dies wird bei der anschließenden Betrachtung der Energien der 5-*exo*-Cyclisierung auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau offensichtlich.

5.3.2.3 Energien auf BH-LYP-Niveau

Die relativen Aktivierungsenergien, $E_{a,ZPC}$, und Reaktionsenthalpien, ΔH_0^{Cyc} , für die 5-*exo*-Cyclisierung sowie die relative Reaktionsenthalpie, ΔH_0^{vdW} , für die Reaktion von den α - bis zu den **vdW**-Strukturen sind Tab. 5.5 zu entnehmen. Ebenso wurden die Größen im Kontext der vollständigen Radikalcyclisierungskaskade angegeben (gekennzeichnet mit Δ_{all}). Als Bezugspunkt gilt hier wieder NO_3^\bullet mit C_{2v} -Symmetrie im Gegensatz zum NO_3^\bullet mit D_{3h} -Symmetrie bei den Energien auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau in Tab. 5.4 (vgl. Kap 2.5. S. 24ff).

Tab. 5.5: Relative Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien in kJ/mol für vier Konformationen der 5-*exo*-Cyclisierung auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau.

Konformation	$E_{a,ZPC}$	ΔH_0^{Cyc}	ΔH_0^{vdW}	$\Delta_{all}E_{ZPC}$	$\Delta_{all}\Delta H_0^{Cyc}$	$\Delta_{all}\Delta H_0^{vdW}$
+ea	27.71	-65.42	-251.19	-124.98	-218.12	-403.89
+ae	27.62	-69.17	-253.05	-127.39	-224.18	-408.06
+ee	31.33	-50.43	-240.07	-133.18	-214.94	-404.58
-ee	26.52	-57.03	-242.24	-136.62	-220.17	-405.38

Grundsätzlich ist festzustellen, dass sich die energetische Abfolge der verschiedenen Konformere bzw. Diastereomere im Vergleich zu den Energien auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau nicht ändert. Die Differenz zwischen +- und --Strukturen (am Beispiel von +/-ee) scheint etwas ausgeprägter zu sein. Betrachtet man die Reaktionsenthalpien ΔH_0^{vdW} und $\Delta_{all}\Delta H_0^{vdW}$, so ist festzustellen, dass sie ungefähr 10 % größer ausfallen als die entsprechenden Energien, die auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau berechnet wurden. Besonders deutlich wird der Unterschied der beiden Methoden wieder anhand der Aktivierungsenergien, die nur bezogen auf die α -Strukturen etwa zwei- bis dreimal so hoch ausfallen wie auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau. Im Vergleich zum 1,5-HAT sind die Aktivierungsbarrieren nur etwa $2/3$ so hoch, was zeigt, dass beide Methoden den 1,5-HAT in Übereinstimmung mit der Literatur als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt berechnen.^[6a] Die Reaktionsenthalpien ΔH_0^{Cyc} zur Bildung der Diastereomere der Zwischenstufe **19d** liegen in der gleichen Größenordnung wie die des 1,5-HAT.

5.4 Fazit

Da sich die Aktivierungsbarrieren $E_{a,ZPC}$ aus jeder dieser Strukturen heraus nicht hinreichend unterscheiden und die Reaktionsenthalpien die experimentell gefundene Diastereoselektivität nicht widerspiegeln, sollte die Diastereoselektivität der 5-*exo*-Cyclisierung auf die thermodynamische Stabilität der α -Strukturen zurückzuführen sein. Die thermodynamisch stabilste α -Konformation $\pm ee_{\alpha}$ führt zum thermodynamisch stabilsten Übergangszustand $\pm ee_{cts}$, dabei handelt es sich um eine sesselförmige Struktur, **56-sl-e**, mit all-pseudo-äquatorialer Substituentenanordnung, wie vom *Beckwith-Houk*-Modell prognostiziert (Abb. 5.3). Die 5-*exo*-Cyclisierung ist folglich kinetisch kontrolliert. Unter thermodynamischer Kontrolle würde sich als stabilster *van-der-Waals*-Komplex $\pm ae_{vdW}$ ergeben, der aus einem sesselförmigen Übergangszustand $\pm ae_{cts}$ mit einer pseudo-axial an C1 angeordneten Methylgruppe resultiert. Die Stellung der NO_3 -Gruppe scheint für den stereochemischen Verlauf der 5-*exo*-Cyclisierung dagegen nicht relevant zu sein.

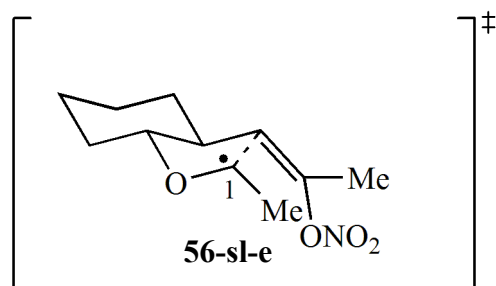


Abb. 5.7: Wahrscheinlichster Übergangszustand der 5-*exo*-Cyclisierung

Aufgrund der deutlich geringeren Aktivierungsbarriere der 5-*exo*-Cyclisierung im Vergleich zum 1,5-HAT ist letzterer als geschwindigkeitsbestimmender Schritt anzusehen. Da die Aktivierungsbarriere für die 5-*exo*-Cyclisierung je nach verwendeter Methode in gleicher Größenordnung oder sogar größer als die energetische Differenz zwischen den verschiedenen α -Konformationen ist, kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine Cyclisierung auch aus anderen α -Strukturen heraus zu einem kleinen Anteil stattfinden kann, der dann jedoch vermutlich unter der experimentellen Nachweisgrenze gelegen hätte (vgl. S.14).

Der Vergleich der B3-LYP/cc-pVDZ- mit der BH-LYP/cc-pVDZ-Methode bestätigt die Tendenz ersterer, Potentialhyperflächen von Radikalreaktionen zu flach zu berechnen. Im Fall von B3-LYP führt dies zum Fehlen des cyclisierten Radikals **19d** und einer deutlich niedrigeren Aktivierungsbarriere. **19d** konnte jedoch mit der BH-LYP-Methode als Intermediat gefunden werden. In den übrigen Ergebnissen unterscheiden sich die beiden Methoden prinzipiell nicht.

Im Fall der BH-LYP-Rechnungen wurde auf eine Berechnung der Übergangszustände von **19d** zum anschließenden *van-der-Waals*-Komplex (\mathbf{vwd}_{BH}) verzichtet, da die homolytische Spaltung der O- NO_2 -Bindung keinen Einfluss mehr auf die Stereochemie der Reaktion haben sollte.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte der oxidativen selbstterminierenden Radikalcyclisierungskaskade mittels computergestützter Methoden näher untersucht.

6.1 Im Einzelnen

6.1.1 NO_3^\bullet

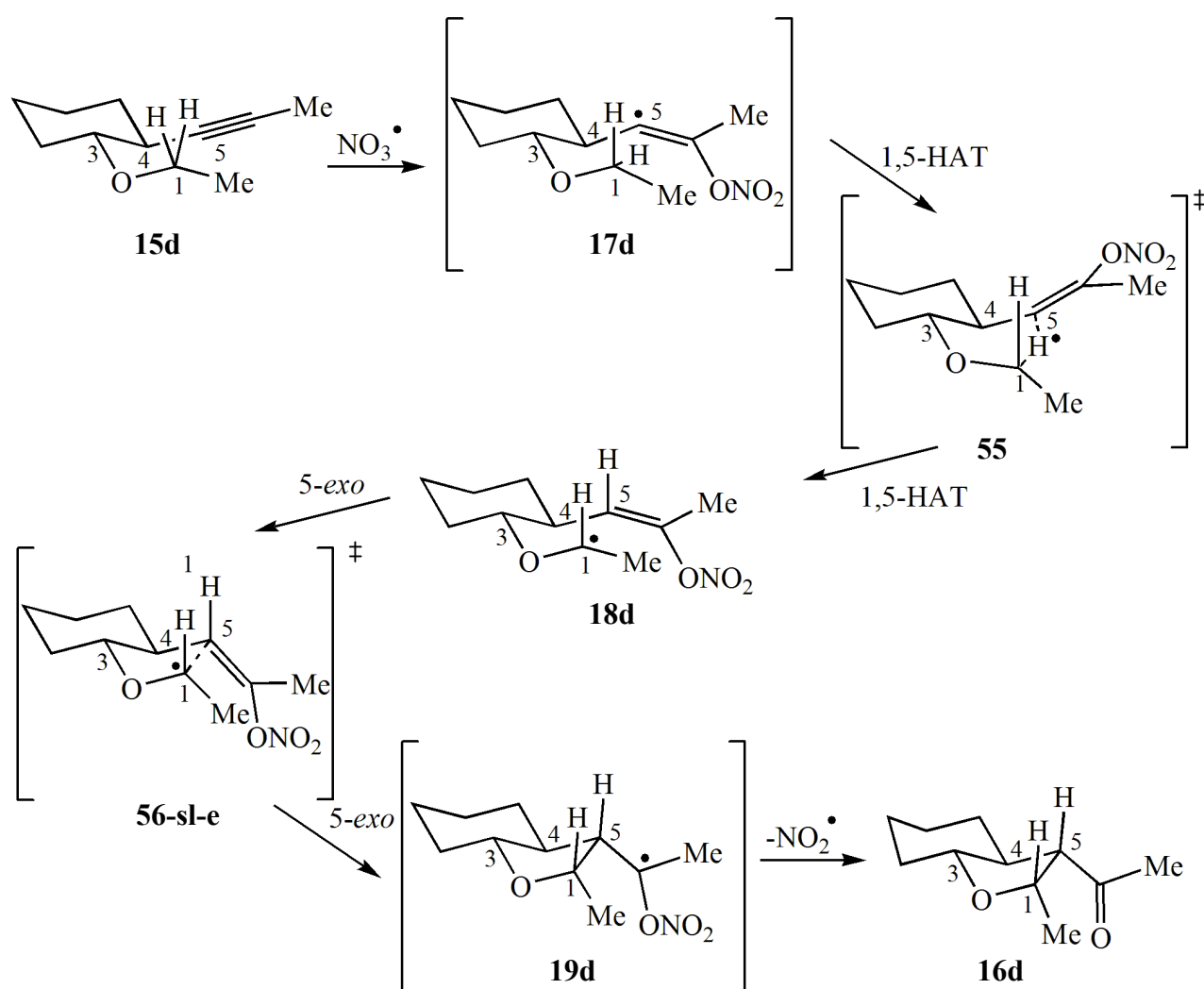
Die Untersuchung von NO_3^\bullet mit verschiedenen Hybrid-Dichtefunktionalen (B3-LYP, mPW1-PW91, mPW1-K, BH-LYP) zeigte, dass mit Ausnahme von B3-LYP alle anderen verwendeten Funktionale im Widerspruch zum Experiment^[20a] und *state of the art ab initio* Rechnungen^[24] die C_{2v} -symmetrische anstatt der D_{3h} -symmetrischen Struktur als stabilste Form in der Gasphase berechnen. Die Wahl des Basissatzes schien keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse zu haben.

6.1.2 Addition von NO_3^\bullet an $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen

Die Berechnungen zur Addition von NO_3^\bullet an $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen lieferten wichtige Details über die Struktur von unterschiedlich substituierten NO_3 -Vinylradikalen. Das freie Elektron ist demnach in der zur NO_3 -Gruppe *trans*-ständigen sp^2 -Orbital lokalisiert und die NO_3 -Gruppe ist bei doppelter Alkylsubstitution der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung um einen Diederwinkel $D_{\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{N}}$ von etwa 104° zur $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung verdrillt. Die Rechnungen bestätigen in Übereinstimmung mit gaskinetischen Untersuchungen^[44], dass die Addition von NO_3^\bullet an zweifach alkylierte $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen annähernd barrierefrei verläuft. Als guter Kompromiss zwischen Rechenaufwand, hinreichend genauen Geometrien und verwertbaren Energien erwies sich die B3-LYP/cc-pVDZ-Methode.

6.1.3 1,5-HAT

Die Analyse des 1,5-HAT in der Cyclisierung von (\pm)-*trans*-1-Ethoxy-2-(prop-1'-inyl)-cyclohexan (**15d**) zeigte als bevorzugte Endkonformation eine all-pseudo-äquatoriale Anordnung der Substituenten an C1 und C5, wie auch an C3 und C4 auf (Schema 6.1). Dem 1,5-HAT sollte eine Rotation der Vinylgruppe vor- und nachgelagert sein, die jedoch, vermutlich wegen der sehr niedrigen Aktivierungsenergie für diese Rotation, mit den verwendeten Methoden nicht beschrieben werden konnten. Die Aktivierungsbarriere, $E_{a,\text{ZPC}}$, für den 1,5-HAT liegt bei 18.07 kJ/mol (B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau) bzw. 35.39 kJ/mol (BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau).



Schema 6.1: Die oxidative selbstterminierende Radikalcyclisierungskaskade am Beispiel von **15d**.

6.1.4 5-*exo*-Cyclisierung

Die Rechnungen bestätigen, dass die 5-*exo*-Cyclisierung von **18d** gemäß dem *Beckwith-Houk*-Modell über einen sesselförmigen Übergangszustand mit einer all-pseudo-äquatorialen Substituentenanordnung zu Produkt **16d** verläuft. Dieser Reaktionsschritt verläuft kinetisch kontrolliert. Seine Aktivierungsbarriere $E_{a,ZPC}$ beträgt 8.06 kJ/mol (B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau) bzw. 26.52 kJ/mol (BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau).

6.2 Die oxidative selbstterminierende Radikalcyclisierungskaskade im Überblick

Unabhängig von der verwendeten Methode zeigte sich, dass der 1,5-HAT in der NO_3^\bullet -induzierten oxidativen selbstterminierenden Radikalcyclisierungskaskade der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Während alle übrigen Reaktionsschritte exotherm sind, liefert die Abspaltung des NO_2^\bullet -Radikals mit der damit einhergehenden Ausbildung der C=O-Doppelbindung den größten Anteil an der Reaktionswärme in einer Größenordnung von etwa 200 kJ/mol (Abb. 6.1).

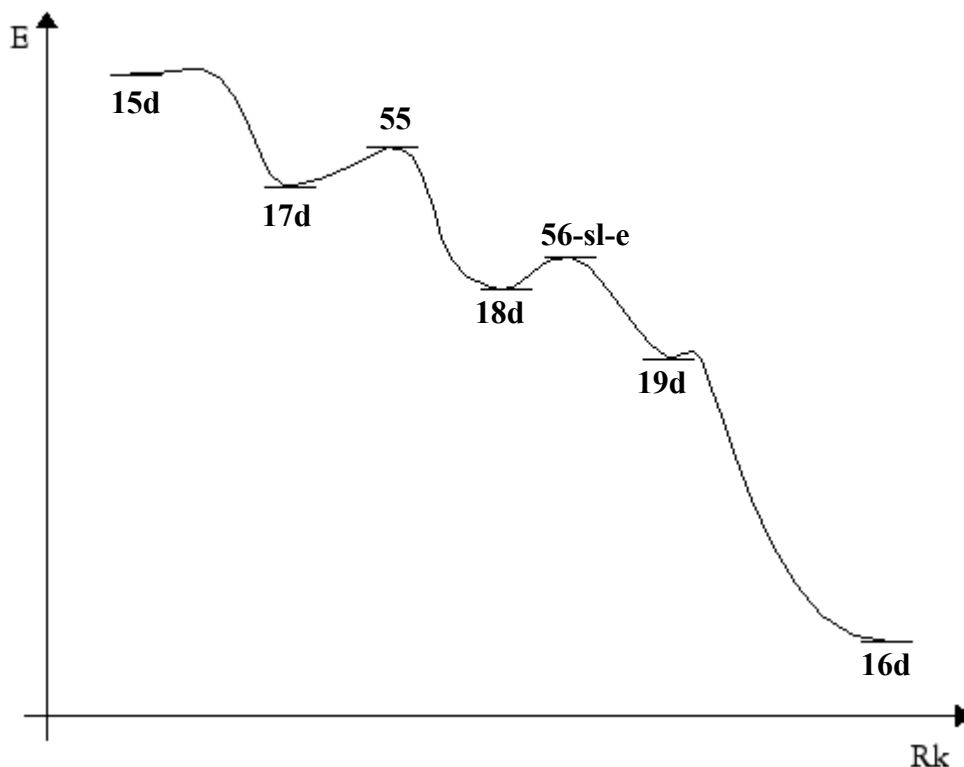


Abb. 6.1: Schematisches Energiediagramm der Radikalcyclisierungskaskade von **15d** (Die nicht berechneten Übergangszustände zwischen **15d** und **17d**, zwischen **19d** und **16d** sowie eventuelle Rotamere vor und nach **17d** sind nicht gekennzeichnet).

6.3 Aspekte verschiedener Dichtefunktionale

Die Untersuchung des 1,5-HAT und der 5-*exo*-Cyclisierung sowohl mit der B3-LYP/cc-pVDZ-Methode als auch mit BH-LYP/cc-pVDZ bestätigte die Schwäche von B3-LYP, die Potentialhyperfläche von Radikalreaktionen als zu flach zu berechnen. So fielen die Reaktionsbarrieren nur höchstens halb so hoch aus wie bei BH-LYP und das vermutlich wenig ausgeprägte lokale Minimum von **19d** konnte auf der Potentialhyperfläche auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau gar nicht lokalisiert werden.

Da andererseits das BH-LYP-Funktional NO_3^\bullet selbst nicht hinreichend beschreibt, war es für eine vollständige Beschreibung der oxidativen selbstterminierenden Radikalcyclisierungskaskade auch nicht geeignet. Zukünftige theoretische Untersuchungen zur Diastereoselektivität dieses Reaktionstyps, die ohne eine Untersuchung des Additionsschritts auskommen, sollten allerdings vermutlich dem BH-LYP- vor dem B3-LYP-Funktional den Vorzug geben.

7 Ausblick

7.1 Radikalcyclisierungskaskade von **15d**

Einige Fragen zur Radikalcyclisierungskaskade von **15d** konnten aufgrund der begrenzten Ressourcen nicht hinreichend untersucht werden. So wäre es sicherlich gerade im Hinblick auf eventuelle Aktivierungsbarrieren von Nutzen, die Rotation der Vinylgruppe vor und nach dem 1,5-HAT besser zu verstehen. Als zusätzliche Bestätigung der hier vorgestellten Ergebnisse könnten IRC-Rechnungen (vgl. S. 37) mit besser implementierten Algorithmen für die hier gezeigten Übergangszustände durchgeführt werden. Der Einfluss des Lösungsmittels, insbesondere seiner Polarität, auf die Diastereoselektivität der Reaktion bzw. die Stabilität der reaktiven Zwischenstufen sollte noch näher untersucht werden, allerdings ist es bisher auch noch nicht gelungen, die Reaktion in Lösungsmitteln mit deutlich unterschiedlicher Polarität durchzuführen.

7.2 Radikalcyclisierungskaskaden anderer Systeme

Die nun vorliegenden Strukturen können sehr einfach für die Untersuchung der Diastereoselektivität verwandter Systeme benutzt werden. Insbesondere das Tetrahydropyran **57** und das Kohlenstoffanalogon **58** sollten sich aufgrund ihrer sehr ähnlichen Geometrie leicht aus den hier gezeigten Strukturen berechnen lassen (Abb. 7.1). Elektronische Einflüsse auf die Selektivität sollten sich so einfach ermitteln lassen.

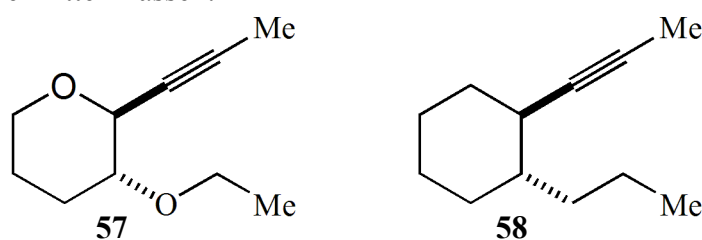


Abb. 7.1: Einfache geometrische Analoga zu **15d**.

Anhang

A.1 Allgemeines

A.1.1 Verwendete Soft- und Hardware:

Gaussian94 (Rev. D.4 bzw. E.2) / *Gaussian98* (Rev. A.7 bzw. A.11.4)^[42] auf:

DEC Alphaserver 8400, DEC Personal Workstation 433au und 600au, Cray SV1/20-32768, Cray T90, NEC SX-5/16Be, Intel Pentium IV, AMD Athlon

Turbomole (Version 5.5)^[49] / *QMPOT*^[58] auf:

Intel Pentium IV, AMD Athlon

Neuro (Version 1.02)^[56] / *HyperChem™ Professional 5.11*^[57] auf:

AMD Athlon

Visualisierung der Molekülstrukturen:

Molekel (Version 4.3)^[60]

A.1.2 Anmerkung zu den Archiveinträgen in den Anhängen A.2 – A.5

A.1.2.1 *Gaussian94/98*

Zur Dokumentation der Rechnungen, die mit dem Programmpaket *Gaussian94* bzw. *Gaussian98* durchgeführt wurden, werden in den Anhängen A.2 – A.5 die Archiveinträge der Ausgabe der Frequenzanalysen aufgelistet. In den Anhängen A.3 - A.5 wurden aus Gründen der Übersicht die Angaben zu Dipolmomenten und Kraftkonstanten weggelassen. Die Atombezeichnungen der Strukturen in den vorangegangenen Abbildungen entsprechen nicht zwingend den Atombezeichnungen in den zugehörigen Archiveinträgen, sondern sind zum besseren Verständnis angepasst worden.

A.1.2.2 *Turbomole*

Zur Dokumentation der Rechnungen, die mit dem Programmpaket *Turbomole* durchgeführt wurden, werden in den Anhängen A.3 – A.5 Auszüge der Ausgaben des *dscf*-Moduls aufgelistet.

A.1.2.3 *QMPOT*

Zur Dokumentation der Rechnungen, die mit dem Programm *QMPOT* durchgeführt wurden, werden in den Anhängen A.4 – A.5 Auszüge der Ausgaben des Programms aufgelistet.

A.2 Das Nitradikal (NO_3^\bullet)

A.2.1 DFT-Integrationsgitter

Im Fall der mPW1-K/cc-pVDZ-Methode war es nicht möglich, den elektronischen Zustand von NO_3^\bullet unter Verwendung des Standardintegrationsgitters, das das Programmpaket *Gaussian98*^[42a] für DFT-Rechnungen benutzt, zu bestimmen. Daher wurde statt des normalen standardmäßigen („fine“) Gitters das nächst feinere („ultrafine“) verwendet. Prinzipiell sollte man Ergebnisse, die mit verschiedenen Gittern erzielt wurden, nicht miteinander vergleichen oder mischen. Da in diesem Fall die Ergebnisse bei der Verwendung der verschiedenen Gitter kaum voneinander abwichen (vgl. Tab. A.1), wurde in Kapitel 2 dieses Prinzip vernachlässigt.

Tab. A.1: Unterschiede durch verschiedene DFT-Integrationsgitter bei der mPW1-K/cc-pVDZ-Methode

Integrationsgitter (G98-Typ)	normal(fine)	fein(ultrafine)
Symmetrie	D_{3h}	D_{3h}
$r_1, r_2 / \text{Å}$	1.21070	1.21090
$r_3 / \text{Å}$	1.21070	1.21090
$a_1 / ^\circ$	120.0	120.0
elektronischer Zustand	nicht bestimmbar	${}^2A_2'$
Energie / a.u.	-280.110415	-280.110416
$\Delta E = E_{\text{fein}} - E_{\text{normal}} / \text{kJ mol}^{-1}$		-0.004
Mulliken-Atomladungen / a.u.		
N	0.4627	0.4627
O1	-0.1543	-0.1542
O2	-0.1542	-0.1542
O3	-0.1542	-0.1542
Dipolmoment $\mu_z / \text{a.u.}$	0.0002	0.0000
harm. Vib.-Frequenzen / cm^{-1}		
e'	112i	113i
e'	111i	114i
a_2''	815	815
e'		1301
e'		1301
a_1'		1251
?a	1303	
?a	1303	
?a	1252	

A.2.2 Standardbildungsenthalpie

Die Standardbildungsenthalpien wurden nach *Ochterski* wie folgt aus berechneten und experimentellen Daten ermittelt:^[43]

$$\Delta_f H^\circ(0)[\text{NO}_3^\bullet, \text{calc.}] = \Delta_f H^\circ(0)[\text{N}(\text{g}), \text{exp.}] + 3\Delta_f H^\circ(0)[\text{O}(\text{g}), \text{exp.}] - \{H^\circ(0)[\text{N}, \text{calc.}] + 3H^\circ(0)[\text{O}, \text{calc.}] - H^\circ(0)[\text{NO}_3^\bullet, \text{calc.}]\} \quad (\text{Ia})$$

$$\Delta_f H^\circ(298.15)[\text{NO}_3^\bullet, \text{calc.}] = \Delta_f H^\circ(0)[\text{NO}_3, \text{calc.}] + \{H^\circ(298.15) - H^\circ(0)\}[\text{NO}_3^\bullet, \text{calc.}] - \{H^\circ(298.15) - H^\circ(0)\}[\text{N}(\text{ref.}), \text{exp.}] - 3\{H^\circ(298.15) - H^\circ(0)\}[\text{O}(\text{ref.}), \text{exp.}] \quad (\text{Ib})$$

In Gleichung (Ia) wird die berechnete Atomisierungsenthalpie von NO_3^\bullet bei $T = 0 \text{ K}$ in Beziehung zu experimentell^[61] ermittelten Standardbildungsenthalpien der Atome gesetzt. In Gleichung (Ib) wird dann die Temperaturabhängigkeit zu $T = 298.15 \text{ K}$ ergänzt. Die Beitrag der Atome entspricht dabei dem halben Beitrag des entsprechenden zweiatomigen Gases (N_2 , O_2). Die in Gleichung (Ia) und (Ib) verwendeten experimentellen Werte sind Tab. A.2 zu entnehmen.

Tab. A.2: Experimentelle Enthalpie-Daten für Stickstoff- und Sauerstoffatome.^[61]

<i>Atom</i>	<i>N</i>	<i>O</i>
$\Delta_f H^\circ(0) / \text{kJmol}^{-1}$	470.83 ± 0.08	246.81 ± 0.08
$H^\circ(298.15) - H^\circ(0) / \text{kJmol}^{-1}$	4.35	4.35

A.2.3 Archiveinträge für die Rechnungen zu NO_3^\bullet

A.2.3.1 NO_3^\bullet (D_{3h} -symmetrisch)

A.2.3.1.a) B3-LYP/6-311G*

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\ B3L
YP/6-311G** OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at b3lyp/6-311g**\0
,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2331869884\0,1.0679712596,0.,-0.6165934942\0,-
1.0679712596,0.,-0.6165934942\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-
A2'\HF=-280.2985669\S2=0.75506\S2-1=0.\S2A=0.750018\RMSD=0.000e+00\RMS
F=4.821e-07\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\@\
```

A.2.3.1.b) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\ B3LYP/C
C-PVDZ OPT=(MAXCYCLE=100) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at b3lyp/6-31
1g**\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2354342108\0,1.0699174112,0.,-0.6177171
054\0,-1.0699174112,0.,-0.6177171054\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\S
tate=2-A2'\HF=-280.2434217\S2=0.754654\S2-1=0.\S2A=0.750016\RMSD=6.692
e-09\RMSF=1.972e-08\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\@\
```

A.2.3.1.c) B3-LYP/6-311+G*

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ B3
LYP/6-311+G** OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at b3lyp/6-311+g**
\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2340749696\0,1.0687402738,0.,-0.6170374848\
0,-1.0687402738,0.,-0.6170374848\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State
=2-A2'\HF=-280.3093257\S2=0.756456\S2-1=0.\S2A=0.75003\RMSD=0.000e+00\
RMSF=7.934e-07\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\@\
```

A.2.3.1.d) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ B3L
YP/AUG-CC-PVDZ OPT=(MAXCYCLE=100) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at b3
lyp/aug-cc-pvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2371014652\0,1.0713612959,0.
,-0.6185507326\0,-1.0713612959,0.,-0.6185507326\Version=x86-Linux-G98
RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.2725097\S2=0.756562\S2-1=0.\S2A=0.750031
\RMSD=2.907e-09\RMSF=4.188e-09\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]
\@\
```

A.2.3.1.e) mPW1-PW91/6-311G*

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\
MPW1PW91/6-311G** OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1pw91/6-
311g**\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2230981508\0,1.0592340699,0.,-0.61154
90754\0,-1.0592340699,0.,-0.6115490754\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4
\State=2-A2'\HF=-280.2199368\S2=0.756021\S2-1=0.\S2A=0.750026\RMSD=0.0
00e+00\RMSF=7.175e-07\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\@\
```

A.2.3.1.f) mPW1-PW91/cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\ MPW1
PW91/CC-PVDZ OPT=(MAXCYCLE=100) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1
pw91/cc-pvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2251307355\0,1.0609943399,0.,-0
.6125653678\0,-1.0609943399,0.,-0.6125653678\Version=x86-Linux-G98Rev
A.11.4\State=2-A2'\HF=-280.1696239\S2=0.755554\S2-1=0.\S2A=0.750022\RM
```

SD=5.520e-09\RMSF=3.133e-07\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\ \@

A.2.3.1.g) mPW1-PW91/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ MPW1PW91/6-311+G** OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1pw91/6-311+g**\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2239278549\0,1.0599526147,0.,-0.6119639274\0,-1.0599526147,0.,-0.6119639274\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.2293559\S2=0.757562\S2-1=0.\S2A=0.75004\RMSD=0.000e+00\RMSF=7.769e-07\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\ \@

A.2.3.1.h) mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ MPW1PW91/AUG-CC-PVDZ OPT=(MAXCYCLE=100) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1pw91/aug-cc-pvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2269845903\0,1.0625998252,0.,-0.6134922951\0,-1.0625998252,0.,-0.6134922951\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.1968199\S2=0.757681\S2-1=0.\S2A=0.750041\RMSD=8.838e-09\RMSF=2.098e-07\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\ \@

A.2.3.1.i) mPW1-K/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\17-Oct-2003\0\#\ MPW1PW91/6-311G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1k/6-311g**\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2091101981\0,1.0471201475,0.,-0.604555099\0,-1.0471201475,0.,-0.604555099\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.1588933\S2=0.75993\S2-1=0.\S2A=0.750067\RMSD=7.557e-09\RMSF=1.624e-06\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\ \@

A.2.3.1.j) mPW1-K/6-311G* (mit feinerem Integrationsgitter)

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\18-Oct-2003\0\#\ MPW1PW91/6-311G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT=TIGHT INT=(GRID=ULTRAFINE) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1k/6-311g**\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2091050926\0,1.047115726,0.,-0.6045525463\0,-1.047115726,0.,-0.6045525463\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.1588846\S2=0.75993\S2-1=0.\S2A=0.750067\RMSD=7.590e-09\RMSF=1.654e-06\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\ \@

A.2.3.1.k) mPW1-K/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\ MPW1PW91/CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1k/cc-pvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2107321837\0,1.0485248283,0.,-0.6053660919\0,-1.0485248283,0.,-0.6053660919\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-280.1104147\S2=0.759125\S2-1=0.\S2A=0.750057\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.795e-04\Dipole=0.,0.,-0.0000753\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\ \@

A.2.3.1.l) mPW1-K/cc-pVDZ (mit feinerem Integrationsgitter)

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\18-Oct-2003\0\#\ MPW1PW91/CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT SCF=(QC,DIRECT,TIGHT) INT=(GRID=ULTRAFINE) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1k/cc-pvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2108675868\0,1.0486420908,0.,-0.


```
6054337934\0, -1.0486420908,0., -0.6054337934\\Version=x86-Linux-G98RevA
.11.4\State=2-A2'\HF=-280.1104163\S2=0.759128\S2-1=0.\S2A=0.750057\RMS
D=0.000e+00\RMSF=2.155e-05\Dipole=0.,0.,0.000005\PG=D03H [0(N1),3C2(01
)]\ \@
```

A.2.3.1.m) mPW1-K/6-311+G*

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\#
MPW1PW91/6-311+G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=100
01000) OPT SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\\N03 at mpw1k/6-311+g**\0,2\N,0.
,0.,0.\0,0.,0.,1.2100240629\0,1.0479115777,0.,-0.6050120314\0,-1.04791
15777,0.,-0.6050120314\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=
-280.1674128\S2=0.762412\S2-1=0.\S2A=0.750104\RMSD=9.901e-09\RMSF=1.60
0e-06\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\ \@
```

A.2.3.1.n) mPW1-K/6-311+G* (mit feinerem Integrationsgitter)

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\#
MPW1PW91/6-311+G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=100
01000) OPT=TIGHT INT=(GRID=ULTRAFINE) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\\N03 a
t mpw1k/6-311+g**\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2100188275\0,1.0479070436,
0.,-0.6050094137\0,-1.0479070436,0.,-0.6050094137\\Version=x86-Linux-G
98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.1674046\S2=0.762411\S2-1=0.\S2A=0.7501
04\RMSD=9.940e-09\RMSF=1.631e-06\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01
)]\ \@
```

A.2.3.1.o) mPW1-K/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\#
MPW1PW91/AUG-CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10
001000) OPT SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\\N03 at mpw1k/aug-cc-pvdz\0,2\N
,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2131710563\0,1.0506369539,0.,-0.6065855281\0,-1.05
06369539,0.,-0.6065855281\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-A2'\
HF=-280.1366151\S2=0.762631\S2-1=0.\S2A=0.750108\RMSD=5.195e-09\RMSF=7
.565e-07\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\ \@
```

A.2.3.1.p) mPW1-K/aug-cc-pVDZ (mit feinerem Integrationsgitter)

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\#
MPW1PW91/AUG-CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10
001000) OPT SCF=(QC,DIRECT,TIGHT) INT=(GRID=ULTRAFINE) FREQ=NORAMAN\\N
03 at mpw1k/aug-cc-pvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2131709494\0,1.05063
68613,0.,-0.6065854747\0,-1.0506368613,0.,-0.6065854747\\Version=x86-L
inux-G98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.1366034\S2=0.76263\S2-1=0.\S2A=0
.750108\RMSD=0.000e+00\RMSF=5.209e-07\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3
C2(01)]\ \@
```

A.2.3.1.q) BH-LYP/6-311G*

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\#
BHANDHLYP/6-311G** OPT=(MAXCYCLE=100) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\\N03
at bhlyp/6-311g**\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2102051569\0,1.0480684097,
0.,-0.6051025785\0,-1.0480684097,0.,-0.6051025785\\Version=x86-Linux-G
98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.1223968\S2=0.761971\S2-1=0.\S2A=0.7500
97\RMSD=5.713e-09\RMSF=1.674e-06\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01
)]\ \@
```

A.2.3.1.r) BH-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\ BHA
NDHLYP/CC-PVDZ OPT=(MAXCYCLE=100) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at bh
lyp/cc-pvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2119797723\0,1.0496052717,0.,-0.
6059898862\0,-1.0496052717,0.,-0.6059898862\Version=x86-Linux-G98RevA
.11.4\State=2-A2'\HF=-280.0712461\S2=0.760949\S2-1=0.\S2A=0.750081\RMS
D=5.531e-09\RMSF=1.040e-06\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\@
```

A.2.3.1.s) BH-LYP/6-311+G*

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\
# BHANDHLYP/6-311+G** OPT=(MAXCYCLE=100) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N0
3 at bhlyp/6-311+g**\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2112843323\0,1.04900300
29,0.,-0.6056421661\0,-1.0490030029,0.,-0.6056421661\Version=x86-Linu
x-G98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.1319355\S2=0.765272\S2-1=0.\S2A=0.7
50156\RMSD=6.612e-09\RMSF=1.620e-06\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),3C2
(01)]\@
```

A.2.3.1.t) BH-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\
BHANDHLYP/AUG-CC-PVDZ OPT=(MAXCYCLE=100) SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N
03 at bhlyp/aug-cc-pvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2144544129\0,1.05174
83733,0.,-0.6072272064\0,-1.0517483733,0.,-0.6072272064\Version=x86-L
inux-G98RevA.11.4\State=2-A2'\HF=-280.0987776\S2=0.765514\S2-1=0.\S2A=
0.750162\RMSD=7.821e-09\RMSF=7.741e-07\Dipole=0.,0.,0.\PG=D03H [0(N1),
3C2(01)]\@
```

A.2.3.2 NO₃[•] (C_{2v}-symmetrisch)**A.2.3.2.a) B3-LYP/6-311G***

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\ B3L
YP/6-311G** OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at b3lyp/6-311g**\0
,2\N,-0.00028466,0.,-0.0001267388\0,0.1292385476,0.,1.2262382137\0,0.9
97750051,0.,-0.7244705616\0,-1.1267395211,0.,-0.5016567557\Version=x8
6-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2'\HF=-280.2985555\S2=0.75506\S2-1=0.\S2A
=0.750018\RMSD=0.000e+00\RMSF=7.141e-05\Dipole=0.0006096,0.,0.0002714\
PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\@
```

A.2.3.2.b) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\ B3LYP/C
C-PVDZ OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at b3lyp/cc-pvdz\0,2\N,0
.0001071124,0.,0.0000476895\0,0.1290839574,0.,1.2284427069\0,0.9992848
677,0.,-0.7260605383\0,-1.1284625484,0.,-0.5024238969\Version=x86-Lin
ux-G98RevA.11.4\State=2-B2'\HF=-280.2434097\S2=0.754652\S2-1=0.\S2A=0.7
50016\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.663e-04\Dipole=0.0000376,0.,0.0000167\PG=C
02V [C2(N101),SGV(02)]\@
```

A.2.3.2.c) B3-LYP/6-311+G*

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ B3
LYP/6-311+G** OPT SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at b3lyp/6-311+g**\0
,2\N,0.0005292912,0.,0.0002356556\0,0.1285677418,0.,1.2271540862\0,0.9
979818202,0.,-0.7255819057\0,-1.1270126919,0.,-0.5017783791\Version=x
```

86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.309314\S2=0.756453\S2-1=0.\S2A=0.75003\RMSD=7.536e-09\RMSF=2.003e-04\Dipole=-0.000665,0.,-0.0002961\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.d) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\ \# B3LYP/AUG-CC-PVDZ OPT SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,2\N,0.0002287218,0.,0.0001018335\0,0.1291321643,0.,1.2301411141\0,1.000579287,0.,-0.7271611699\0,-1.1299115829,0.,-0.5030690486\ \Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.2724956\S2=0.756559\S2-1=0.\S2A=0.750031\RMSD=3.817e-09\RMSF=1.675e-04\Dipole=-0.0002637,0.,-0.0001174\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.e) mPW1-PW91/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\ \# MPW1PW91/6-311G** OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpwpw91/6-311g**\0,2\N,0.0208997839,0.,0.0093051833\0,0.1123192771,0.,1.2210136199\0,0.9825462195,0.,-0.7335480942\0,-1.1131528075,0.,-0.495607561\ \Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.2199459\S2=0.755948\S2-1=0.\S2A=0.750025\RMSD=0.000e+00\RMSF=4.429e-05\Dipole=-0.0479391,0.,-0.0213439\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.f) mPW1-PW91/6-311G* (C_{2v}^{2LIS})

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\21-Oct-2003\0\ \# MPW1PW91/6-311G** OPT FREQ=NORAMAN\N03 at mpwpw91/6-311g**\0,2\N,-0.0321370165,0.,-0.0289362996\0,-0.216538245,0.,1.1965794376\0,1.1673900403,0.,-0.3404286356\0,-0.9227319058,0.,-0.8308315398\ \Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.2200591\S2=0.756234\S2-1=0.\S2A=0.750025\RMSD=1.310e-09\RMSF=1.164e-04\Dipole=0.0362961,0.,0.0326812\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.g) mPW1-PW91/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\ \# MPW1PW91/CC-PVDZ OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpwpw91/cc-pvdz\0,2\N,0.0231940754,0.,0.0103266677\0,0.1104426083,0.,1.2237513587\0,0.9833250193,0.,-0.7367746358\0,-1.1140624436,0.,-0.4960125571\ \Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1696322\S2=0.755477\S2-1=0.\S2A=0.750021\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.707e-04\Dipole=-0.0529019,0.,-0.0235535\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.h) mPW1-PW91/cc-pVDZ (C_{2v}^{2LIS})

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\21-Oct-2003\0\ \# MPW1PW91/CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\N03 at mpwpw91/cc-pvdz\0,2\N,-0.0353085032,0.,-0.0317919191\0,-0.2119776734,0.,1.1981607074\0,1.1694393573,0.,-0.3360583351\0,-0.9265667435,0.,-0.8342844432\ \Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1698071\S2=0.75587\S2-1=0.\S2A=0.750022\RMSD=1.044e-09\RMSF=9.764e-05\Dipole=0.0386321,0.,0.0347845\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.i) mPW1-PW91/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\ \#

MPW1PW91/6-311+G** OPT SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpwpw91/6-311+g**\0,2\N,0.0184743408,0.,0.0082253065\0,0.1142388431,0.,1.2211529121\0,0.9839341741,0.,-0.7322147834\0,-1.1143380654,0.,-0.4961352718\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.2293563\S2=0.757459\S2-1=0.\S2A=0.750038\RMSD=8.606e-09\RMSF=9.108e-05\Dipole=-0.0430915,0.,-0.0191856\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\@

A.2.3.2.j) mPW1-PW91/6-311+G* (C_{2v}^{2LIS})

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\MPW1PW91/6-311+G** OPT FREQ=NORAMAN\N03 at mpwpw91/6-311+g**\0,2\N,-0.0265528165,0.,-0.0239082634\0,-0.2241522237,0.,1.1975220115\0,1.1675315731,0.,-0.34809943\0,-0.9201456349,0.,-0.828502851\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.2294105\S2=0.757563\S2-1=0.\S2A=0.750037\RMSD=6.189e-09\RMSF=8.846e-05\Dipole=0.0355394,0.,0.0319998\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\@

A.2.3.2.k) mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\MPW1PW91/AUG-CC-PVDZ OPT SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpwpw91/aug-cc-pvdz\0,2\N,0.020969758,0.,0.0093363378\0,0.1120421839,0.,1.2253311398\0,0.9855693505,0.,-0.7366429993\0,-1.1159600726,0.,-0.496857436\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1968278\S2=0.757547\S2-1=0.\S2A=0.75004\RMSD=3.618e-09\RMSF=2.610e-05\Dipole=-0.0494235,0.,-0.0220047\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\@

A.2.3.2.l) mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ (C_{2v}^{2LIS})

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\MPW1PW91/AUG-CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\N03 at mpwpw91/aug-cc-pvdz\0,2\N,-0.0329885963,0.,-0.0297030655\0,-0.2150680898,0.,1.1998508001\0,1.1707971549,0.,-0.3393084846\0,-0.9268640434,0.,-0.8345521332\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1969528\S2=0.757711\S2-1=0.\S2A=0.750038\RMSD=8.547e-09\RMSF=1.070e-04\Dipole=0.0410886,0.,0.0369963\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\@

A.2.3.2.m) mPW1-K/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\15-Oct-2003\0\#\MPW1PW91/6-311G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1k/6-311g**\0,2\N,0.0745935156,0.,0.0332111729\0,0.0885525476,0.,1.2177583038\0,0.9642240021,0.,-0.7490319847\0,-1.1180458759,0.,-0.4977860954\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1642545\S2=0.755546\S2-1=0.\S2A=0.750023\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.679e-05\Dipole=-0.2726862,0.,-0.1214077\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\@

A.2.3.2.n) mPW1-K/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\MPW1PW91/CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1k/cc-pvdz\0,2\N,0.0745768045,0.,0.0332037326\0,0.0873181856,0.,1.2203623613\0,0.9653332445,0.,-0.751691749\0,-1.1179061341,0.,-0.4977238784\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1156877\S2=0.755242\S2-1=0.\S2A=0.750021\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.002e-05\Dipole=-0.2683255,0.,-0.1194662\PG=C02V [C

2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.o) mPW1-K/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ MPW1PW91/6-311+G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1k/6-311+g**\0,2\N,0.0742192976,0.,0.0330445603\0,0.089324523,0.,1.2181974895\0,0.9650669329,0.,-0.7487521678\0,-1.1193333413,0.,-0.498359312\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1726882\S2=0.756525\S2-1=0.\S2A=0.750032\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.800e-05\Dipole=-0.2778302,0.,-0.123698\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.p) mPW1-K/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ MPW1PW91/AUG-CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT SCF=(DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at mpw1k/aug-cc-pvdz\0,2\N,0.0734170892,0.,0.0326873941\0,0.0869818939,0.,1.2225755752\0,0.9667529599,0.,-0.7534225916\0,-1.1179748068,0.,-0.4977544534\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1417678\S2=0.756893\S2-1=0.\S2A=0.750036\RMSD=5.069e-09\RMSF=9.742e-06\Dipole=-0.2702663,0.,-0.1203303\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.q) BH-LYP/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\ BHANDHLYP/6-311G** OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at bhlyp/6-311g**\0,2\N,0.0825599436,0.,0.0367580551\0,0.0897305437,0.,1.2204781356\0,0.9670334642,0.,-0.7499764857\0,-1.1290039585,0.,-0.5026649481\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1323769\S2=0.755314\S2-1=0.\S2A=0.750022\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.388e-04\Dipole=-0.3050803,0.,-0.1358305\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.r) BH-LYP/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\CC-pVDZ\N103(2)\TIM\16-Oct-2003\0\#\ BHANDHLYP/CC-PVDZ OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at bhlyp/cc-pvdz\0,2\N,0.082692131,0.,0.0368169087\0,0.0884721584,0.,1.2232327949\0,0.9682385509,0.,-0.752754875\0,-1.1290663239,0.,-0.502692715\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.08118\S2=0.754991\S2-1=0.\S2A=0.75002\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.339e-04\Dipole=-0.3018725,0.,-0.1344023\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.s) BH-LYP/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\6-311+G(d,p)\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ BHANDHLYP/6-311+G** OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at bhlyp/6-311+g**\0,2\N,0.0819839426,0.,0.036501603\0,0.0906088191,0.,1.2209200021\0,0.9679495159,0.,-0.7496194663\0,-1.1302942848,0.,-0.5032394384\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1416805\S2=0.756283\S2-1=0.\S2A=0.750031\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.465e-04\Dipole=-0.3108079,0.,-0.1383806\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\ \@

A.2.3.2.t) BH-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\TIM\07-Nov-2003\0\#\

BHANDHLYP/AUG-CC-PVDZ OPT SCF=(QC,DIRECT) FREQ=NORAMAN\N03 at bhlyp/aug-cc-pvdz\0,2\N,0.0809209004,0.,0.0360283061\0,0.0883246816,0.,1.2252878103\0,0.9696670437,0.,-0.7542395454\0,-1.1287975131,0.,-0.5025730327\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\State=2-B2\HF=-280.1083188\S2=0.756636\S2-1=0.\S2A=0.750035\RMSD=0.000e+00\RMSF=1.509e-04\Dipole=-0.3060469,0.,-0.1362609\PG=C02V [C2(N101),SGV(02)]\@

A.2.3.3 N-Atom

A.2.3.3.a) B3-LYP/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\6-311G(d,p)\N1(4)\TIM\21-Oct-2003\0\#\ B3LYP/6-311G** OPT FREQ=NORAMAN\N at b3lyp/6-311g**\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5985431\S2=3.752497\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=3.739e-09\RMSF=1.243e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.b) B3-LYP/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\CC-pVDZ\N1(4)\TIM\21-Oct-2003\0\#\ B3LYP/CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\N at b3lyp/cc-pvdz\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5891365\S2=3.751946\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=4.032e-10\RMSF=4.829e-30\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.c) B3-LYP/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\6-311+G(d,p)\N1(4)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ B3LYP/6-311+G** OPT FREQ=NORAMAN\N at b3lyp/6-311+g**\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.6007234\S2=3.753523\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=3.212e-09\RMSF=5.833e-28\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.d) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\N1(4)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ B3LYP/AUG-CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\N at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5938431\S2=3.753381\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=1.046e-09\RMSF=1.239e-27\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.e) mPW1-PW91/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\N1(4)\TIM\21-Oct-2003\0\#\ MPW1PW91/6-311G** OPT FREQ=NORAMAN\N at mpw1pw91/6-311g**\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5862948\S2=3.752149\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=7.777e-09\RMSF=4.716e-30\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.f) mPW1-PW91/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\N1(4)\TIM\21-Oct-2003\0\#\ MPW1PW91/CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\N at mpw1pw91/cc-pvdz\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.578283\S2=3.75165\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=1.944e-09\RMSF=4.851e-30\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.g) mPW1-PW91/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\N1(4)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ MPW1PW91/6-311+G** OPT FREQ=NORAMAN\N at mpw1pw91/6-311+g**\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5880683\S2=3.75303\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=9.984e-09\RMSF=1.114e-28\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.h) mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\N1(4)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ MPW1PW91/AUG-CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\N at mpw1pw91/aug-cc-pvdz\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5820452\S2=3.752882\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=2.035e-09\RMSF=4.006e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.i) mPW1-K/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\N1(4)\TIM\21-Oct-2003\0\#\ MPW1PW91/6-311G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT FREQ=NORAMAN\N at mpw1k/6-311g**\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.587784\S2=3.752493\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=7.332e-10\RMSF=3.111e-30\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.j) mPW1-K/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\N1(4)\TIM\21-Oct-2003\0\#\ MPW1PW91/CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT FREQ=NORAMAN\N at mpw1k/cc-pvdz\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5805047\S2=3.751891\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=1.225e-09\RMSF=2.349e-30\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.k) mPW1-K/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\N1(4)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ MPW1PW91/6-311+G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT FREQ=NORAMAN\N at mpw1k/6-311+g**\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5891023\S2=3.753435\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=2.751e-09\RMSF=2.931e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.l) mPW1-K/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\N1(4)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ MPW1PW91/AUG-CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OPT FREQ=NORAMAN\N at mpw1k/aug-cc-pvdz\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5833867\S2=3.753228\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=8.621e-10\RMSF=3.175e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.m) BH-LYP/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\6-311G(d,p)\N1(4)\TIM\21-Oct-2003\0\#\ BHANDHLYP/6-311G** OPT FREQ=NORAMAN\N at bhandhlyp/6-311g**\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5858683\S2=3.753103\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=4.918e-09\RMSF=1.517e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.n) BH-LYP/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\CC-pVDZ\N1(4)\TIM\21-Oct-2003\0\#\ BHANDHLYP/CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\N at bhandhlyp/cc-pvdz\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5778817\S2=3.752372\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=2.312e-10\RMSF=1.176e-28\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\@

A.2.3.3.o) BH-LYP/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\6-311+G(d,p)\N1(4)\TIM\07-Nov-2003\0\#\ BHANDHLYP/6-311+G** OPT FREQ=NORAMAN\N at bhandhlyp/6-311+g**\0,4\N,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5873715\S2=3.754325\S2

-1=0.\S2A=3.75\RMSD=7.272e-09\RMSF=8.122e-28\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.3.p) BH-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\Aug-CC-pVDZ\N1(4)\TIM\07-Nov-2003\0\ \# B
HANDHLYP/AUG-CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\ \N at bhandhlyp/aug-cc-pvdz\ \0,4
\N,0.,0.,0.\ \Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-54.5812562\S2=3.754088
\S2-1=0.\S2A=3.75\RMSD=3.361e-09\RMSF=6.706e-28\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\
\@

A.2.3.4 O-Atom

A.2.3.4.a) B3-LYP/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\6-311G(d,p)\01(3)\TIM\21-Oct-2003\0\ \# B3LYP
/6-311G** OPT FREQ=NORAMAN\ \0 at b3lyp/6-311g**\ \0,3\0,0.,0.,0.\ \Versi
on=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0853856\S2=2.002304\S2-1=0.\S2A=2.000
002\RMSD=3.834e-09\RMSF=9.224e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.b) B3-LYP/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\CC-pVDZ\01(3)\TIM\21-Oct-2003\0\ \# B3LYP/CC-
PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\ \0 at b3lyp/cc-pvdz\ \0,3\0,0.,0.,0.\ \Version=x86
-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0684986\S2=2.001891\S2-1=0.\S2A=2.000001\RM
SD=3.197e-09\RMSF=3.203e-28\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.c) B3-LYP/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\6-311+G(d,p)\01(3)\TIM\07-Nov-2003\0\ \# B3LY
P/6-311+G** OPT FREQ=NORAMAN\ \0 at b3lyp/6-311+g**\ \0,3\0,0.,0.,0.\ \Ve
rsion=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0898795\S2=2.003491\S2-1=0.\S2A=2.
000004\RMSD=3.111e-09\RMSF=3.043e-28\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.d) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\01(3)\TIM\07-Nov-2003\0\ \# B3LYP
/AUG-CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\ \0 at b3lyp/aug-cc-pvdz\ \0,3\0,0.,0.,0.\ \
\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0771639\S2=2.003677\S2-1=0.\S2A
=2.000005\RMSD=4.781e-09\RMSF=6.084e-27\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.e) mPW1-PW91/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\01(3)\TIM\21-Oct-2003\0\ \# MP
W1PW91/6-311G** OPT FREQ=NORAMAN\ \0 at mpw1pw91/6-311g**\ \0,3\0,0.,0.,
0.\ \Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0661703\S2=2.002292\S2-1=0.\
S2A=2.000001\RMSD=6.832e-09\RMSF=1.139e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.f) mPW1-PW91/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\01(3)\TIM\21-Oct-2003\0\ \# MPW1PW
91/CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\ \0 at mpw1pw91/cc-pvdz\ \0,3\0,0.,0.,0.\ \Ve
rsion=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0511172\S2=2.001944\S2-1=0.\S2A=2.
000001\RMSD=6.186e-09\RMSF=4.222e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.g) mPW1-PW91/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\01(3)\TIM\07-Nov-2003\0\ \# M
PW1PW91/6-311+G** OPT FREQ=NORAMAN\ \0 at mpw1pw91/6-311+g**\ \0,3\0,0.,

0.,0.\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.069892\S2=2.003291\S2-1=0.
.\S2A=2.000004\RMSD=6.866e-09\RMSF=8.010e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.h) mPW1-PW91/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\01(3)\TIM\07-Nov-2003\0\\# MP
W1PW91/AUG-CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\0 at mpw1pw91/aug-cc-pvdz\0,3\0,
0.,0.,0.\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0582469\S2=2.00365\S2-
1=0.\S2A=2.000005\RMSD=5.038e-09\RMSF=4.561e-27\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\
\@

A.2.3.4.i) mPW1-K/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311G(d,p)\01(3)\TIM\21-Oct-2003\0\\# MP
W1PW91/6-311G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=1000100
0) OPT FREQ=NORAMAN\0 at mpw1k/6-311g**\0,3\0,0.,0.,0.\\Version=x86-
Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.06447\S2=2.002669\S2-1=0.\S2A=2.000002\RMSD=
9.177e-09\RMSF=1.483e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.j) mPW1-K/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\CC-pVDZ\01(3)\TIM\21-Oct-2003\0\\# MPW1PW
91/CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001000) OP
T FREQ=NORAMAN\0 at mpw1k/cc-pvdz\0,3\0,0.,0.,0.\\Version=x86-Linux-
G98RevA.11.4\HF=-75.0504695\S2=2.002251\S2-1=0.\S2A=2.000001\RMSD=9.02
9e-09\RMSF=2.417e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.k) mPW1-K/6-311+G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\6-311+G(d,p)\01(3)\TIM\07-Nov-2003\0\\# M
PW1PW91/6-311+G** IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=10001
000) OPT FREQ=NORAMAN\0 at mpw1k/6-311+g**\0,3\0,0.,0.,0.\\Version=x
86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0674234\S2=2.003734\S2-1=0.\S2A=2.000005\
RMSD=9.965e-09\RMSF=1.857e-28\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.l) mPW1-K/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UmPW1PW91\Aug-CC-pVDZ\01(3)\TIM\07-Nov-2003\0\\# MP
W1PW91/AUG-CC-PVDZ IOP(5/45=10000428) IOP(5/46=05720572) IOP(5/47=1000
1000) OPT FREQ=NORAMAN\0 at mpw1k/aug-cc-pvdz\0,3\0,0.,0.,0.\\Versio
n=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.056197\S2=2.004177\S2-1=0.\S2A=2.00000
6\RMSD=8.278e-09\RMSF=2.827e-28\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.m) BH-LYP/6-311G*

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\6-311G(d,p)\01(3)\TIM\21-Oct-2003\0\\# B
HANDHLYP/6-311G** OPT FREQ=NORAMAN\0 at bhandhlyp/6-311g**\0,3\0,0.,
0.,0.\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0668559\S2=2.002965\S2-1=
0.\S2A=2.000003\RMSD=8.908e-09\RMSF=7.979e-30\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.n) BH-LYP/cc-pVDZ

1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\CC-pVDZ\01(3)\TIM\21-Oct-2003\0\\# BHAND
HLYP/CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\0 at bhandhlyp/cc-pvdz\0,3\0,0.,0.,0.\
\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0519303\S2=2.00242\S2-1=0.\S2A=
2.000002\RMSD=3.666e-09\RMSF=9.693e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH\ \@

A.2.3.4.o) BH-LYP/6-311+G*

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\6-311+G(d,p)\01(3)\TIM\07-Nov-2003\0\#\#  
BHANDHLYP/6-311+G** OPT FREQ=NORAMAN\0 at bhandhlyp/6-311+g**\0,3\0,  
0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0701954\S2=2.004307\S2  
-1=0.\S2A=2.000007\RMSD=8.593e-09\RMSF=7.470e-29\Dipole=0.,0.,0.\PG=KH  
\@
```

A.2.3.4.p) BH-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\F0pt\UBHandHLYP\Aug-CC-pVDZ\01(3)\TIM\07-Nov-2003\0\#\# B  
HANDHLYP/AUG-CC-PVDZ OPT FREQ=NORAMAN\0 at bhandhlyp/aug-cc-pvdz\0,3  
\0,0.,0.,0.\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-75.0584342\S2=2.004576  
\S2-1=0.\S2A=2.000007\RMSD=7.116e-09\RMSF=1.703e-27\Dipole=0.,0.,0.\PG  
=KH\@
```

A.3 Addition von NO_3^\bullet an $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen

A.3.1 Archiveinträge für die Strukturen zur Addition von NO_3^\bullet an Ethen

A.3.1.1 Ethen

A.3.1.1.a) RHF/3-21G

```
1\1\GINC-CRASH\F0pt\RHF\3-21G\C2H4\SUNOC095\RHF\1\#\RHF/3-21G
  FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\ethene at rhf/3-21G\\0,1\C\
  C,1,rCC\H,2,rH,1,aH\H,2,rH,1,aH,3,180.,0\H,1,rH,2,aH,3,0.,0\H,1,rH,2,a
  H,3,180.,0\\rCC=1.31492725\rH=1.07367061\aN=121.90310115\\Version=Cray
  -T90-Unicos-G94RevD.4\State=1-AG\HF=-77.6009882\RMSD=4.726e-10\RMSF=1.
  377e-05\...
  \PG=D02H [C2"(C1.C1),SG(H4)]\NImag=0\\
```

A.3.1.1.b) RHF/6-31G*

```
1\1\GINC-CRASH\Freq\RHF\6-31G(d)\C2H4\SUNOC095\RHF\1\#\RHF/6-
  31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\ethene at rhf/6-31G*\\0
  ,1\C\C,1,rCC\H,2,rH,1,aH\H,2,rH,1,aH,3,180.,0\H,1,rH,2,aH,3,0.,0\H,1,r
  H,2,aH,3,180.,0\\rCC=1.31688271\rH=1.07600826\aN=121.81881287\\Version
  =Cray-T90-Unicos-G94RevD.4\State=1-AG\HF=-78.0317181\RMSD=1.983e-10\RM
  SF=3.393e-05\...
  \PG=D02H [C2"(C1.C1),SG(H4)]\NImag=0\\
```

A.3.1.1.c) RHF/6-311G**

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\RHF\6-311G(d,p)\C2H4\TIM\23-Nov-2000\1\#\RHF/6-31
  1G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\ethene at rhf/6-311g**\
  \0,1\C\C,1,rCC\H,2,rH,1,aH\H,2,rH,1,aH,3,180.,0\H,1,rH,2,aH,3,0.,0\H,1
  ,rH,2,aH,3,180.,0\\rCC=1.31628482\rH=1.07672979\aN=121.69199808\\Versi
  on=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-78.0547247\RMSD=1.017e-10\RMSF=1.730e-0
  5\...
  \PG=D02H [C2"(C1.C1),SG(H4)]\NImag=0\\
```

A.3.1.1.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET08\Freq\RB3LYP\6-311G(d,p)\C2H4\HERB\07-Dec-2000\1
  \#\B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\ethene at
  b3lyp/6-311g** von uhf\\0,1\C\C,1,rCC\H,2,rH,1,aH\H,2,rH,1,aH,3,180.,0
  \H,1,rH,2,aH,3,0.,0\H,1,rH,2,aH,3,180.,0\\rCC=1.32701253\rH=1.08498197
  \aN=121.75481117\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-78.6139775\RMSD=
  1.189e-10\RMSF=3.095e-05\...
  \PG=D02H [C2"(C1.C1),SG(H4)]\NImag=0\\
```

A.3.1.1.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET03\Freq\RB3LYP\CC-pVDZ\C2H4\HERB\11-Dec-2000\1\#\B
  3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\ethene at b3lyp
  /cc-pvdz von uhf\\0,1\C\C,1,rCC\H,2,rH,1,aH\H,2,rH,1,aH,3,180.,0\H,1,r
  H,2,aH,3,0.,0\H,1,rH,2,aH,3,180.,0\\rCC=1.3334567\rH=1.09422457\aN=121
  .67343936\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-78.5912034\RMSD=5.372e-
  11\RMSF=3.887e-05\...
  \PG=D02H [C2"(C1.C1),SG(H4)]\NImag=0\\
```

A.3.1.1.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET04\Freq\RB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H4\HERB\10-Jan-2001\1
\#B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ethene
at b3lyp/aug-cc-pvdz von rein cc-pvdz\0,1\C\C,1,rCC\H,2,rH,1,aH\H,2,r
H,1,aH,3,180.,0\H,1,rH,2,aH,3,0.,0\H,1,rH,2,aH,3,180.,0\rCC=1.3351700
9\rH=1.09136383\ah=121.69111324\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-7
8.5983622\RMSD=2.026e-10\RMSF=4.293e-05\...
\PG=D02H [C2"(C1.C1),SG(H4)]\NImag=0\
```

A.3.1.1.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-78.56558962422	

:	kinetic energy	=	77.99074612368	:
:	potential energy	=	-156.55633574790	:
:	virial theorem	=	1.99268326626	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

A.3.1.1.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-78.57110841111	

:	kinetic energy	=	78.08440270904	:
:	potential energy	=	-156.65551112015	:
:	virial theorem	=	1.99380553855	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

A.3.1.1.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-BNET3\SP\RQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H4\HERB\11-Jan-2001\0
\#QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\ethene
at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,1\C\C,1,1.3351700862\H,2,1.0
913638255,1,121.69111324\H,2,1.0913638255,1,121.69111324,3,180.,0\H,1,
1.0913638255,2,121.69111324,3,0.,0\H,1,1.0913638255,2,121.69111324,3,1
80.,0\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-78.0432754\MP2=-78.3286797\
MP3=-78.353947\MP4D=-78.3621157\MP4DQ=-78.3553169\MP4SDQ=-78.3571542\Q
CISD=-78.3582914\RMSD=1.533e-09\PG=D02H [C2"(C1.C1),SG(H4)]\@\
```

A.3.1.1.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-CNET2\SP\RCCSD(T)\Aug-CC-pVDZ\C2H4\HERB\12-Jan-2001\0\
\#CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\ethen
e at ccSD(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,1\C\C,1,1.3351700862\H,2,
1.0913638255,1,121.69111324\H,2,1.0913638255,1,121.69111324,3,180.,0\H
,1,1.0913638255,2,121.69111324,3,0.,0\H,1,1.0913638255,2,121.69111324,
3,180.,0\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-78.0432754\MP2=-78.32867
97\MP3=-78.353947\MP4D=-78.3621157\MP4DQ=-78.3553169\MP4SDQ=-78.357154
2\CCSD=-78.3579295\CCSD(T)=-78.3691632\RMSD=1.535e-09\PG=D02H [C2"(C1.
C1),SG(H4)]\@\
```

A.3.1.2 E⁻¹**A.3.1.2.a) UHF/3-21G**

```
1\1\GINC-CRASH\Freq\UHF\3-21G\C2H4N103(2)\SUNOC095\UHF\1\#UH
F/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\etheneN03 fully stag
```

gered (out of pl.) at uhf/3-21G\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.48939071\rH1a=1.07450258\rH1b=1.0762497\rH2a=1.07132777\rH2b=1.07007522\ aH1a=112.42126824\ aH1b=112.77340359\ aH2a=120.35356217\ aH2b=119.33441415\ dH1a=120.99820084\ dH1b=-112.80639489\ dH2a=91.33434337\ dH2b=-79.8483921\ rC=1.49438767\ r0=1.40390645\ rN1=1.23841896\ rN2=1.21653754\ aC=111.82395994\ a0=113.22671469\ aN1=117.36051615\ aN2=114.17740576\ d1=74.10301663\ d2=3.414347\ d00=179.63927865\ \Version=Cray-T90-Unicos-G94RevD.4\HF=-354.8424796\S2=0.763\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=1.334e-09\RMSF=7.918e-05\...
 \PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=0\

A.3.1.2.b) UHF/6-31G*

1\1\GINC-CRASH\Freq\UHF\6-31G(d)\C2H4N103(2)\SUNOC095\UHF\1\
 \#UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \etheneN03 fully staggered (out of pl.) at uhf/6-31G*\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.48865592\rH1a=1.076819\rH1b=1.07898728\rH2a=1.07392943\rH2b=1.07217995\ aH1a=112.58051149\ aH1b=111.75863289\ aH2a=119.68154728\ aH2b=120.58970144\ dH1a=123.2177657\ dH1b=-112.84478137\ dH2a=73.98739385\ dH2b=-95.80276845\ rC=1.45035951\ r0=1.3291341\ rN1=1.18773666\ rN2=1.17745538\ aC=112.77276781\ a0=116.55852304\ aN1=118.23100559\ aN2=113.93060921\ d1=74.73893313\ d2=2.88376787\ d00=179.65736281\ \Version=Cray-T90-Unicos-G94RevD.4\HF=-356.8799835\S2=0.763\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=4.642e-10\RMSF=6.643e-06\...
 \PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=0\

A.3.1.2.c) UHF/6-311G**

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C2H4N103(2)\TIM\23-Nov-2000\1\ \#UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \etheneN03 fully staggered (out of pl.) at uhf/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.48927197\rH1a=1.07786557\rH1b=1.07925311\rH2a=1.07467323\rH2b=1.07286809\ aH1a=112.38900232\ aH1b=111.71795023\ aH2a=119.6246736\ aH2b=120.46905878\ dH1a=123.19084949\ dH1b=-112.9744362\ dH2a=75.23657354\ dH2b=-94.50818813\ rC=1.4490186\ r0=1.32922244\ rN1=1.18155011\ rN2=1.16918786\ aC=112.80388185\ a0=116.8369371\ aN1=118.131027\ aN2=113.9433416\ d1=74.94274752\ d2=2.98545214\ d00=179.61541422\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-356.9750594\S2=0.763\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=2.373e-10\RMSF=2.236e-05\...
 \PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=0\

A.3.1.2.d) B3-LYP/6-311G**

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C2H4N103(2)\SUNOC095\24-Apr-2001\1\ \#B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \etheneN03 fully staggered (out of pl.) at b3lyp/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.48070665\rH1a=1.08883692\rH1b=1.092996\rH2a=1.0828255\rH2b=1.08093185\ aH1a=112.73602883\ aH1b=112

```
.15030147\ aH2a=119.6823283\ aH2b=121.20028808\ dH1a=123.71124672\ dH1b=-1
12.16256584\ dH2a=63.76466906\ dH2b=-110.83171316\ rC=1.47120117\ r0=1.420
23609\ rN1=1.20863827\ rN2=1.19808101\ aC=112.83780903\ a0=114.11134381\ aN
1=117.69155201\ aN2=112.61336088\ d1=75.05501502\ d2=4.58172515\ d00=179.4
5190556\ \Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\ HF=-358.9376984\ S2=0.753754
\S2-1=0.\ S2A=0.750009\ RMSD=4.460e-10\ RMSF=2.268e-04\ ...
\ PG=C01 [X(C2H4N103)]\ NImag=0\ \
```

A.3.1.2.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\ RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C2H4N103(2)\SUNOC095\26-Apr
-2001\1\ \#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \ethe
neN03 fully staggered (out of pl.) at b3lyp/cc-pvdz\ \0,2\C\C,1,rCC\0,2
,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,
aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN
1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.48305523\ rH1a=1.098065\ rH1b=1.10
113579\ rH2a=1.09254531\ rH2b=1.0907726\ aH1a=112.65867138\ aH1b=112.06573
208\ aH2a=119.66693873\ aH2b=121.00280014\ dH1a=123.63228245\ dH1b=-112.24
386807\ dH2a=67.46083003\ dH2b=-105.35021597\ rC=1.47091888\ r0=1.41941697
\ rN1=1.21111106\ rN2=1.20149192\ aC=113.00464874\ a0=113.84739496\ aN1=117
.68323549\ aN2=112.48583304\ d1=75.51642968\ d2=3.31890256\ d00=179.641130
29\ \Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\ HF=-358.8622014\ S2=0.753823\ S2-1
=0.\ S2A=0.750009\ RMSD=1.999e-10\ RMSF=9.714e-06\ ...
\ PG=C01 [X(C2H4N103)]\ NImag=0\ \
```

A.3.1.2.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET06\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H4N103(2)\HERB\10-Jan
-2001\1\ \#B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e
theneN03 fully staggered (out of pl.) at b3lyp/aug-cc-pvdz von rein c
c-pvDZ\ \0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,
aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH1a,0\N,3,r0
,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.4824250
7\ rH1a=1.09927663\ rH1b=1.09530879\ rH2a=1.08782647\ rH2b=1.08803986\ aH1a
=112.74443347\ aH1b=112.4908934\ aH2a=120.37037056\ aH2b=120.56406685\ dH1
a=121.40983277\ dH1b=-114.11740389\ dH2a=-61.55207036\ dH2b=-148.10800717
\ rC=1.47421295\ r0=1.41070742\ rN1=1.21433744\ rN2=1.20488541\ aC=112.8148
4081\ a0=114.56088809\ aN1=117.90794916\ aN2=112.75839635\ d1=79.39896401\
d2=1.70174521\ d00=179.81791926\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\ HF=-35
8.8951162\ S2=0.754\ S2-1=0.\ S2A=0.75\ RMSD=1.496e-09\ RMSF=4.565e-04\ ...
\ PG=C01 [X(C2H4N103)]\ NImag=0\ \
```

A.3.1.2.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug cc-pVDZ

	total energy	=	-358.80860397543	

:	kinetic energy	=	356.76470144359	:
:	potential energy	=	-715.57330541902	:
:	virial theorem	=	1.99430364125	:
:	wavefunction norm	=	1.000000000000	:

<S*S> 0.75401666

A.3.1.2.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug cc-pVDZ

	total energy	=	-358.83477232129	

```

      : kinetic energy      =      357.35528988151   :
      : potential energy   =     -716.19006220280   :
      : virial theorem     =       1.99587698140   :
      : wavefunction norm  =       1.00000000000   :
<S*S> 0.7540215

```

A.3.1.2.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H4N103(2)\SUNOC095\11-Dec-200
3\0\#\ QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXD
ISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\etheneN03 fully staggered (out o
f pl.) at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C\C,1,1.4820985405\0
,2,1.4784831686,1,112.62255927\H,2,1.0942167612,1,112.92766126,3,123.0
7075764,0\H,2,1.09821819,1,112.327418,3,-111.99956531,0\H,1,1.08911430
48,2,119.89254764,3,68.08693845,0\H,1,1.0875139299,2,121.01725926,3,-1
07.04356548,0\N,3,1.4122986375,2,114.16307593,1,75.96744829,0\0,8,1.21
37396245,3,117.83407048,2,4.48030745,0\0,8,1.2052483549,3,112.78163183
,9,179.59540029,0\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-356.931485
2\MP2=-357.9813994\MP3=-357.9817426\MP4D=-358.0114837\MP4DQ=-357.98618
74\PUHF=-356.9347588\PMP2-0=-357.9835177\PMP3-0=-357.9830056\MP4SDQ=-3
58.0043966\QCISD=-358.0057254\S2=0.763155\S2-1=0.753822\S2A=0.750115\R
MSD=2.724e-09\PG=C01 [X(C2H4N103)]\@

```

A.3.1.2.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H4N103(2)\SUNOC095\08-Apr-2
003\0\#\ CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT
MAXDISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\etheneN03 fully staggered (o
ut of pl.) at ccsd(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C\C,1,1.482098
5405\0,2,1.4784831686,1,112.62255927\H,2,1.0942167612,1,112.92766126,3
,123.07075764,0\H,2,1.09821819,1,112.327418,3,-111.99956531,0\H,1,1.08
91143048,2,119.89254764,3,68.08693845,0\H,1,1.0875139299,2,121.0172592
6,3,-107.04356548,0\N,3,1.4122986375,2,114.16307593,1,75.96744829,0\0,
8,1.2137396245,3,117.83407048,2,4.48030745,0\0,8,1.2052483549,3,112.78
163183,9,179.59540029,0\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-356.
9314852\MP2=-357.9813994\MP3=-357.9817426\MP4D=-358.0114837\MP4DQ=-357
.9861874\PUHF=-356.9347588\PMP2-0=-357.9835177\PMP3-0=-357.9830056\MP4
SDQ=-358.0043966\CCSD=-358.0009317\CCSD(T)=-358.0470869\S2=0.763155\S2
-1=0.753822\S2A=0.750115\RMSD=9.233e-09\PG=C01 [X(C2H4N103)]\@

```

A.3.1.3 E^2

A.3.1.3.a) UHF/3-21G

```

1\1\GINC-CRASH\Freq\UHF\3-21G\C2H4N103(2)\SUNOC095\UHF\1\#\UH
F/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\etheneN03 part. stag
gered, stretched (plane) at uhf/3-21G\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,r
H1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\
H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,r
N2,3,aN2,9,d00,0\rCC=1.49027459\rH1a=1.07517104\rH1b=1.07517101\rH2a=
1.07110453\rH2b=1.07110453\ah1a=113.03715244\ah1b=113.03716459\ah2a=1
9.83895052\ah2b=119.83892809\dH1a=117.19721775\dH1b=-117.19725294\dH2a
=83.70097487\dH2b=-83.70034381\rC=1.49482831\r0=1.40391298\rN1=1.23742
002\rN2=1.21773966\ac=104.94112912\ao=112.97966705\aN1=116.97157877\aN
2=114.42455386\d1=179.99997977\d2=0.00000046\d00=180.00000912\Version

```

```
=Cray-T90-Unicos-G94RevD.4\HF=-354.8415577\S2=0.762\S2-1=0.\S2A=0.75\R
MSD=5.378e-09\RMSF=7.344e-05\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=0\
```

A.3.1.3.b) UHF/6-31G*

```
1\1\GINC-CRASH\Freq\UHF\6-31G(d)\C2H4N103(2)\SUNOC095\UHF\1\
#UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\etheneN03 part.
staggered, stretched (plane) at uhf/6-31G*\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\
H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH
2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\
0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.48823543\rH1a=1.07840432\rH1b=1.07840435\
rH2a=1.07328951\rH2b=1.07328952\ aH1a=112.30551614\ aH1b=112.30552503\ aH
2a=120.03252206\ aH2b=120.03250121\ dH1a=118.15953485\ dH1b=-118.15950817
\ dH2a=83.19196367\ dH2b=-83.19169686\ rC=1.44960945\ r0=1.3288449\ rN1=1.1
8762892\ rN2=1.17785046\ aC=106.17606757\ a0=116.07796498\ aN1=118.0619500
3\ aN2=114.02244041\ d1=179.99997762\ d2=-0.00000032\ d00=180.00019042\ \Ve
rsion=Cray-T90-Unicos-G94RevD.4\HF=-356.8797603\S2=0.761\S2-1=0.\S2A=0
.75\RMSD=6.542e-10\RMSF=1.891e-05\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=0\
```

A.3.1.3.c) UHF/6-311G**

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C2H4N103(2)\TIM\23-Nov-2000\1\ \#U
HF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\etheneN03 part.
staggered, stretched (plane) at uhf/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,a
C\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,
dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,
0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.48785583\rH1a=1.07947147\rH1b=1.0794720
7\rH2a=1.07404487\rH2b=1.07404396\ aH1a=112.13704186\ aH1b=112.1371738\ a
H2a=119.94015563\ aH2b=119.94074265\ dH1a=118.27377351\ dH1b=-118.2744948
1\ dH2a=83.08307851\ dH2b=-83.09462921\ rC=1.44798087\ r0=1.32917625\ rN1=1
.18126851\ rN2=1.16966541\ aC=106.26310877\ a0=116.28604339\ aN1=117.96440
129\ aN2=114.00606008\ d1=180.00040456\ d2=0.00831672\ d00=179.98446449\ \V
ersion=DEC-AXP-05F/1-G94RevE.2\HF=-356.9750134\S2=0.762\S2-1=0.\S2A=0.
75\RMSD=5.182e-10\RMSF=5.255e-05\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=0\
```

A.3.1.3.d) B3LYP/6-311G**

```
1\1\GINC-TIMS\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C2H4N103(2)\TIM\07-Jan-2004\0\ \#
B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT\ \fs
ts at B3LYP/6-311G**\0,2\C,-2.5536481712,-0.2703221311,0.0473664469\C
,-1.272263166,0.4644601494,-0.023011674\0,-0.2162973963,-0.5542693556,
-0.0608687372\H,-1.1931236037,1.0912386267,-0.9121122588\H,-1.10418329
5,1.0880701633,0.8610729736\H,-2.7479808004,-0.9279768728,0.8842543949
\H,-3.2703764199,-0.2234644749,-0.7603873628\N,1.1016026053,-0.0242026
111,-0.0018214328\0,1.2174436052,1.1776128532,0.0530499698\0,1.9438430
291,-0.8762531569,-0.0179570268\ \Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-35
8.9370625\S2=0.753668\S2-1=0.\S2A=0.750008\RMSD=9.502e-10\RMSF=1.237e-
06\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=0\
```

A.3.1.3.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C2H4N103(2)\TIM\26-Dec-2003\0\ \# B3L
```



```
YP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\fsts at B3LYP/cc-
pVDZ\\0,2\C,-2.5454741543,-0.2995436244,0.0112568485\C,-1.2639514094,0
.4351120142,-0.0869028059\0,-0.2079600844,-0.5638128123,-0.0376614105\
H,-1.1811930299,1.0179250807,-1.0187891987\H,-1.113587544,1.1383236295
,0.7561370767\H,-2.6429950937,-1.1316579038,0.7107882267\H,-3.41911183
07,0.0469050069,-0.5414068785\N,1.0983265267,-0.0126606738,0.022788609
9\0,1.1963934702,1.1943009079,-0.0027743988\0,1.9522110133,-0.85502327
5,0.0888890904\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-358.8614289\S2=0.75
3824\S2-1=0.\S2A=0.750009\RMSD=1.522e-09\RMSF=7.400e-06\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=0\
```

A.3.1.3.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-TIMS\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H4N103(2)\TIM\27-Dec-2003\0\#\#
B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\fsts at B
3LYP/aug-cc-pVDZ\\0,2\C,-2.5552533582,-0.2764716917,0.0462263544\C,-1.
2734882964,0.464318504,-0.0106564714\0,-0.211141669,-0.5567853488,-0.0
536811783\H,-1.1852450921,1.0954405104,-0.9021827505\H,-1.1028781167,1
.0792712768,0.8849488757\H,-2.7829909716,-0.9069920232,0.9039519644\H,
-3.2578676721,-0.2431354636,-0.7831510739\N,1.0975516023,-0.0239284537
,-0.0061128316\0,1.2123792655,1.183596944,0.0432706861\0,1.9510837239,
-0.874832345,-0.0238640694\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-358.895
5178\S2=0.753743\S2-1=0.\S2A=0.750009\RMSD=3.333e-09\RMSF=3.036e-06\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=0\
```

A.3.1.3.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

		total energy	=	-358.80830936291	

	:	kinetic energy	=	356.76142884286	:
	:	potential energy	=	-715.56973820577	:
	:	virial theorem	=	1.99429533691	:
	:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:
<S*S>		0.75387091			

A.3.1.3.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

		total energy	=	-358.83446203543	

	:	kinetic energy	=	357.35267650501	:
	:	potential energy	=	-716.18713854044	:
	:	virial theorem	=	1.99587055958	:
	:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:
<S*S>		0.75387559			

A.3.1.3.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H4N103(2)\SUNOC095\23-Jan-200
4\0\#\# QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXD
ISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\\ethe-fsts at qcisd/aug-cc-pvdz//
b3lyp/augccpvdz\\0,2\C,-2.555683565,-0.2737349181,0.0379986617\C,-1.27
2961099,0.4656058029,-0.016092087\0,-0.2115327512,-0.5566853428,-0.053
1763534\H,-1.1809808484,1.0946545228,-0.9087052728\H,-1.1048100751,1.0
823704297,0.8787320914\H,-2.7870398318,-0.9021133011,0.8963275154\H,-3
.2553911776,-0.241517125,-0.7938765509\N,1.0975407446,-0.025073017,-0.
0022624837\0,1.2134505757,1.1824401282,0.044839785\0,1.9502452636,-0.8
```

```
768933749, -0.0151734124\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-356.931321\MP2=-357.9806036\MP3=-357.9810878\MP4D=-358.0108131\MP4DQ=-357.9855135\PUHF=-356.9345402\PMP2-0=-357.9826604\PMP3-0=-357.9823025\MP4SDQ=-358.0036226\QCISD=-358.0049071\S2=0.762612\S2-1=0.753461\S2A=0.7501\RMSD=7.492e-09\PG=C01 [X(C2H4N103)]\@
```

A.3.1.3.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H4N103(2)\SUN0C095\24-Jan-2004\0\#\CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXDISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\ethe-fsts at ccSD(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C,-2.555683565,-0.2737349181,0.0379986617\C,-1.272961099,0.4656058029,-0.016092087\0,-0.2115327512,-0.5566853428,-0.0531763534\H,-1.1809808484,1.0946545228,-0.9087052728\H,-1.1048100751,1.0823704297,0.8787320914\H,-2.7870398318,-0.9021133011,0.8963275154\H,-3.2553911776,-0.241517125,-0.7938765509\N,1.0975407446,-0.025073017,-0.0022624837\0,1.2134505757,1.1824401282,0.044839785\0,1.9502452636,-0.8768933749,-0.0151734124\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-356.931321\MP2=-357.9806036\MP3=-357.9810878\MP4D=-358.0108131\MP4DQ=-357.9855135\PUHF=-356.9345402\PMP2-0=-357.9826604\PMP3-0=-357.9823025\MP4SDQ=-358.0036226\CCSD=-358.0001516\CCSD(T)=-358.046168\S2=0.762612\S2-1=0.753461\S2A=0.7501\RMSD=7.492e-09\PG=C01 [X(C2H4N103)]\@
```

A.3.1.4 $E=\ddot{U}_z$

A.3.1.4.a) UHF/3-21G

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\3-21G\C2H4N103(2)\TIM\13-Dec-2000\1\#\UHF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\etheneN03-ts of ethe6311-fs at uhf/3-21g\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ rCC=1.41780689\rH1a=1.06812673\rH1b=1.07133598\rH2a=1.07111908\rH2b=1.0698812\ aH1a=118.35924557\ aH1b=118.68007143\ aH2a=120.76008741\ aH2b=119.70173752\ dH1a=106.7796418\ dH1b=-102.92653779\ dH2a=87.26886678\ dH2b=-84.86082442\ r0=1.40799217\ rN1=1.24205142\ rN2=1.2231847\ aC=104.17886427\ a0=108.21620885\ aN1=118.73616439\ aN2=114.10269942\ d1=75.08819625\ d2=3.67196038\ d00=179.5636872\ rC=1.9\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-354.8141231\S2=0.871\S2-1=0.\S2A=0.753\RMSD=4.841e-09\RMSF=9.673e-03\...\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=1\
```

A.3.1.4.b) UHF/6-31G*

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-31G(d)\C2H4N103(2)\TIM\14-Dec-2000\1\#\UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\etheneN03-ts of ethe6311-fs at uhf/6-31G*\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ rCC=1.37280831\rH1a=1.07216496\rH1b=1.07360382\rH2a=1.07433954\rH2b=1.07348596\ aH1a=120.61475281\ aH1b=120.38048252\ aH2a=121.10417551\ aH2b=121.07549559\ dH1a=102.05135988\ dH1b=-95.97246217\ dH2a=85.45742596\ dH2b=-89.82924415\ r0=1.32755886\ rN1=1.18210728\ rN2=1.18194285\ aC=102.27855393\ a0=113.69042334\ aN1=119.05634083\ aN2=112.4670186\ d1=75.57367431\ d2=0.24183595\ d00=179.45192925\ rC=2.11656048\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-356.8370352\S2=0.992\S2-1=0.\S2A=0.761\RMSD=4.671e-09\RMSF=8.
```

327e-05\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=1\

A.3.1.4.c) UHF/6-311G**

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C2H4N103(2)\TIM\16-Dec-2000\1\#\UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\etheneN03-ts of ethe6311-fs at uhf/6-311G**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.37377801\rH1a=1.07275668\rH1b=1.07398056\rH2a=1.07505987\rH2b=1.07419087\ aH1a=120.34957467\ aH1b=120.28153908\ aH2a=120.98443261\ aH2b=120.93531935\ dH1a=102.40973075\ dH1b=-96.27951231\ dH2a=85.41052385\ dH2b=-89.61442852\ r0=1.32583144\ rN1=1.17618178\ rN2=1.17401833\ aC=102.63507763\ a0=114.14049113\ aN1=118.93494293\ aN2=112.65410708\ d1=75.45720499\ d2=0.57397114\ d00=179.44748736\ rC=2.09616042\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-356.9327978\S2=0.986\S2-1=0.\S2A=0.761\RMSD=7.847e-10\RMSF=1.379e-05\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=1\

A.3.1.4.d) B3-LYP/6-311G**

1\1\ MARCCENTRE-ANET08\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C2H4N103(2)\HERB\19-Dec-2000\1\#\B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\etheneN03-ts of ethe6311-fs at b3lyp/6-311G**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.36032516\rH1a=1.0811412\rH1b=1.08250069\rH2a=1.0835291\rH2b=1.08319544\ aH1a=120.76965261\ aH1b=121.13807846\ aH2a=121.39469029\ aH2b=120.88687895\ dH1a=96.37241655\ dH1b=-94.68823244\ dH2a=88.45785828\ dH2b=-87.90607264\ r0=1.3367478\ rN1=1.21344823\ rN2=1.21772452\ aC=97.53568824\ a0=114.52482951\ aN1=120.03942357\ aN2=112.55411041\ d1=88.13803482\ d2=-8.29933278\ d00=179.86068889\ rC=2.16729926\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-358.9156128\S2=0.766\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=4.229e-09\RMSF=2.074e-05\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=1\

A.3.1.4.e) B3-LYP/cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-ANET02\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C2H4N103(2)\HERB\20-Dec-2000\1\#\B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\etheneN03-ts of ethe6311-fs at b3lyp/cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\ \rCC=1.36271382\rH1a=1.09022034\rH1b=1.09179411\rH2a=1.09295284\rH2b=1.09265389\ aH1a=120.77908698\ aH1b=121.07049937\ aH2a=121.38744622\ aH2b=120.78894462\ dH1a=94.80230799\ dH1b=-95.1236592\ dH2a=89.60216694\ dH2b=-86.89210462\ r0=1.33275619\ rN1=1.21534239\ rN2=1.22201025\ aC=97.29505063\ a0=113.84168111\ aN1=120.29821563\ aN2=112.19520659\ d1=88.05433996\ d2=-8.1987946\ d00=179.841576\ rC=2.19489122\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-358.8382033\S2=0.766\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=2.927e-09\RMSF=5.780e-06\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\NImag=1\

A.3.1.4.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-CNET3\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H4N103(2)\HERB\13-Jan-
2001\1\#\B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|e
theneN03-ts of ethe6311-fs at b3lyp/aug-cc-pvdz\|0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,
1,a\C\H,2,rH1a,1,aH1a,3,dH1a,0\H,2,rH1b,1,aH1b,3,dH1b,0\H,1,rH2a,2,aH2a
,3,dH2a,0\H,1,rH2b,2,aH2b,3,dH2b,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,8,rN1,3,aN1,2,
d2,0\0,8,rN2,3,aN2,9,d00,0\|rCC=1.36097438\rH1a=1.08776456\rH1b=1.0889
328\rH2a=1.09001512\rH2b=1.08973114\|aH1a=121.10171556\|aH1b=121.1947973
4\|aH2a=121.37580552\|aH2b=121.05479869\|dH1a=94.41198714\|dH1b=-92.799642
46\|dH2a=88.77505984\|dH2b=-88.80794035\|r0=1.32541784\|rN1=1.2179124\|rN2=
1.22572752\|aC=94.89991851\|a0=115.79409525\|aN1=120.17870721\|aN2=112.724
94936\|d1=90.4403695\|d2=-9.70708844\|d00=179.90935056\|rC=2.26735043\|Ver
sion=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\|HF=-358.8731262\|S2=0.763\|S2-1=0.\|S2A=0.75
\RMSD=3.185e-09\RMSF=9.408e-06\...
\PG=C01 [X(C2H4N103)]\|NImag=1\|
```

A.3.1.4.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -358.78631538153 |
      -----
      : kinetic energy    =  356.73803519478 :
      : potential energy  = -715.52435057631 :
      : virial theorem    =   1.99429108609 :
      : wavefunction norm =   1.00000000000 :
<S*S> 0.76279243
```

A.3.1.4.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -358.81245338150 |
      -----
      : kinetic energy    =  357.32571122992 :
      : potential energy  = -716.13816461142 :
      : virial theorem    =   1.99585649233 :
      : wavefunction norm =   1.00000000000 :
<S*S> 0.76284484
```

A.3.1.4.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET01\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H4N103(2)\HERB\19-Feb-
2001\0\#\QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=(QC,DI
RECT)\|etheneN03-ts of ethe6311-fs at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpv
dz\|0,2\C\C,1,1.360974376\0,2,2.2673504311,1,94.89991851\H,2,1.0877645
621,1,121.10171556,3,94.41198714,0\H,2,1.0889328001,1,121.19479734,3,-
92.79964246,0\H,1,1.0900151178,2,121.37580552,3,88.77505984,0\H,1,1.08
97311429,2,121.05479869,3,-88.80794035,0\N,3,1.3254178417,2,115.794095
25,1,90.4403695,0\0,8,1.2179123979,3,120.17870721,2,-9.70708844,0\0,8,
1.2257275226,3,112.72494936,9,179.90935056,0\|Version=DEC-AXP-OSF/1-G9
4RevE.2\|HF=-356.8932822\MP2=-357.9098047\MP3=-357.9246206\MP4D=-357.95
17443\MP4DQ=-357.9275243\PUHF=-356.9167325\|PMP2-0=-357.9308987\|PMP3-0=
-357.9411614\|MP4SDQ=-357.9496332\|QCISD=-357.9684697\|S2=1.098\|S2-1=1.01
8\|S2A=0.833\|RMSD=0.000e+00\|PG=C01 [X(C2H4N103)]\|@
```

A.3.1.4.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET08\SP\UCCSD(T)\Aug-CC-pVDZ\C2H4N103(2)\HERB\21-Feb-
2001\0\#\CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=(QC,D
```

```
IRECT)\etheneN03-ts of ethe6311-fs at ccsd(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augc
cpvdz\0,2\C\C,1,1.360974376\0,2,2.2673504311,1,94.89991851\H,2,1.0877
645621,1,121.10171556,3,94.41198714,0\H,2,1.0889328001,1,121.19479734,
3,-92.79964246,0\H,1,1.0900151178,2,121.37580552,3,88.77505984,0\H,1,1
.0897311429,2,121.05479869,3,-88.80794035,0\N,3,1.3254178417,2,115.794
09525,1,90.4403695,0\0,8,1.2179123979,3,120.17870721,2,-9.70708844,0\0
,8,1.2257275226,3,112.72494936,9,179.90935056,0\Version=DEC-AXP-0SF/1
-G94RevE.2\HF=-356.8932822\MP2=-357.9098047\MP3=-357.9246206\MP4D=-357
.9517443\MP4DQ=-357.9275243\PUHF=-356.9167325\PMP2-0=-357.9308987\PMP3
-0=-357.9411614\MP4SDQ=-357.9496332\CCSD=-357.9610333\CCSD(T)=-358.009
9881\S2=1.098\S2-1=1.018\S2A=0.833\RMSD=0.000e+00\PG=C01 [X(C2H4N103)]
\@
```

A.3.2 Archiveinträge für die Strukturen zur Addition von NO₃[•] an Ethin

A.3.2.1 Ethin

A.3.2.1.a) RHF/3-21G

```
1\1\GINC-CRASH\Freq\RHF\3-21G\C2H2\SUNOC095\RHF\1\#\RHF/3-21G
FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ethyne at rhf/3-21G\0,1\X\
C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\H,2,rH1,1,90.,3,180.,0\H,3,rH
1,4,90.,2,180.,0\rC3=1.18745083\rH1=1.05095835\Version=Cray-T90-Unic
os-G94RevD.4\State=1-SGG\HF=-76.3959569\RMSD=2.325e-10\RMSF=1.024e-04\
...
\PG=D*H [C*(H1C1.C1H1)]\NImag=0\
```

A.3.2.1.b) RHF/6-31G*

```
1\1\GINC-CRASH\Freq\RHF\6-31G(d)\C2H2\SUNOC095\RHF\1\#\RHF/6-
31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ethyne at rhf/6-31G*\0
,1\X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\H,2,rH1,1,90.,3,180.,0\H
,3,rH1,4,90.,2,180.,0\rC3=1.1854592\rH1=1.05695795\Version=Cray-T90-
Unicos-G94RevD.4\State=1-SGG\HF=-76.8178265\RMSD=9.984e-11\RMSF=1.189e
-05\...
\PG=D*H [C*(H1C1.C1H1)]\NImag=0\
```

A.3.2.1.c) RHF/6-311G**

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\RHF\6-311G(d,p)\C2H2\TIM\25-Nov-2000\0\#\RHF/6-3
11G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ethyne at rhf/6-311g**
\0,1\C,-0.5912079185,0.,0.\C,0.5912079185,0.,0.\H,-1.6468610534,0.,0.
\H,1.6468610534,0.,0.\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-76.8412378\
RMSD=1.812e-10\RMSF=6.784e-05\...
\PG=D*H [C*(H1C1.C1H1)]\NImag=0\
```

A.3.2.1.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET06\Freq\RB3LYP\6-311G(d,p)\C2H2\HERB\08-Dec-2000\0
\#\B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ethyne at
b3lyp/6-311g** von uhf\0,1\C,-0.5990610395,0.,0.\C,0.5990610395,0.,0
.\H,-1.6619621905,0.,0.\H,1.6619621905,0.,0.\Version=DEC-AXP-OSF/1-G9
4RevE.2\HF=-77.3546977\RMSD=9.052e-10\RMSF=3.781e-05\...
\PG=D*H [C*(H1C1.C1H1)]\NImag=0\
```

A.3.2.1.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET03\Freq\RB3LYP\CC-pVDZ\C2H2\HERB\11-Dec-2000\0\#\
B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ethyne at b3ly
p/cc-pvdz von uhf\0,1\C,0.,0.,0.604945527\C,0.,0.,-0.604945527\H,0.,0
.,1.6772907676\H,0.,0.,-1.6772907676\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\
HF=-77.3332265\RMSD=6.799e-11\RMSF=4.875e-05\...
\PG=D*H [C*(H1C1.C1H1)]\NImag=0\
```

A.3.2.1.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\RB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H2\SUNOC095\16-Jan-19
02\0\#\B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\eth
yne at b3lyp/aug-cc-pvdz von uhf\0,1\C,0.,0.,0.6048656312\C,0.,0.,-0.
6048656312\H,0.,0.,1.6755636199\H,0.,0.,-1.6755636199\Version=CrayXMP
```

-Unicos-G94RevD.2\State=1-SGG\HF=-77.338506\RMSD=7.203e-10\RMSF=7.728e-05\...
 \PG=D*H [C*(H1C1.C1H1)]\NImag=0\

A.3.2.1.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-77.31297517183	

:	kinetic energy	=	76.76164912685	:
:	potential energy	=	-154.07462429868	:
:	virial theorem	=	1.99286890663	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

A.3.2.1.h) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-77.31804682313	

:	kinetic energy	=	76.85933673858	:
:	potential energy	=	-154.17738356171	:
:	virial theorem	=	1.99406723135	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

A.3.2.1.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-ANET03\SP\RQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2\HERB\15-Jan-2001\0\#\QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\ethyne at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,1\C,0.,0.,0.6048467964\C,0.,0.,-0.6048467964\H,0.,0.,1.6758270757\H,0.,0.,-1.6758270757\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-76.8279429\MP2=-77.0921064\MP3=-77.1041409\MP4D=-77.1117522\MP4DQ=-77.1046495\MP4SDQ=-77.1073274\QCISD=-77.1087696\RMSD=6.448e-09\PG=D*H [C*(H1C1.C1H1)]\@

A.3.2.1.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-NESH\SP\RCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2\SUNOC095\20-Mar-2003\0\#\CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\ethyne at ccSD(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,1\C,0.,0.,0.6048645819\C,0.,0.,-0.6048645819\H,0.,0.,1.6755832837\H,0.,0.,-1.6755832837\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\State=1-SGG\HF=-76.8279467\MP2=-77.0921062\MP3=-77.1041392\MP4D=-77.1117497\MP4DQ=-77.104647\MP4SDQ=-77.1073252\CCSD=-77.1080981\CCSD(T)=-77.1205239\RMSD=5.200e-09\PG=D*H [C*(H1C1.C1H1)]\@

A.3.2.2 $E^=I_s$

A.3.2.2.a) UHF/3-21G

1\1\GINC-CRASH\Freq\UHF\3-21G\C2H2N103(2)\SUNOC095\UHF\1\#\UHF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ethyneN03 plane, folded at uhf/3-21G\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,180.,0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,1,aC,3,0.,0\N,6,r0,2,a0,1,0.,0\0,7,rN1,6,aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,180.,0\rCC=1.32134605\rH2=1.0656771\rH1=1.07097279\aN2=130.8649509\aN1=124.62347968\rC=1.40762068\aN2=128.89661104\r0=1.41835573\rN1=1.27246062\rN2=1.28075289\aN0=118.21513841\aN1=20.94057303\aN2=112.85693433\Version=Cray-T90-Unicos-G94RevD.4\State=2-A'\HF=-353.6476294\S2=1.72\S2-1=0.\S2A=1.327\RMSD=9.894e-10\RMSF=1.201e-04\...

\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=1\

A.3.2.2.b) UHF/6-31G*

```
1\1\GINC-CRASH\Freq\UHF\6-31G(d)\C2H2N103(2)\SUNOC095\UHF\1\
# UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|e-ethyneN03 plane,
folded at uhf/6-31G*\|0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,180.,
0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,1,aC,3,0.,0\N,6,r0,2,a0,1,0.,0\0,7,rN1,6,
aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,180.,0\|rCC=1.32171544\rH2=1.06877182\rH1=1.07331754\
aH2=130.04883901\|aH1=124.09584193\rC=1.38540648\|aC=129.5053044\r0=1.34147032\rN1=1.18372899\rN2=1.17968328\|a0=121.03174171\|aN1=118.88022379\|aN2=112.65815756\|Version=Cray-T90-Unicos-G94RevD.4
State=2-A'\HF=-355.6622333\S2=1.067\S2-1=0.\S2A=0.803\RMSD=5.936e-10\RMSF=3.771e-05\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.2.c) UHF/6-311G**

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\TIM\28-Nov-2000\1\|#
UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|e-ethyneN03 plane,
folded at uhf/6-311g**\|0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,180.,
0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,1,aC,3,0.,0\N,6,r0,2,a0,1,0.,0\0,7,rN1,6,
aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,180.,0\|rCC=1.31844104\rH1=1.07438235\rH2=1.06924938\|aH1=123.76384506\|aH2=130.46476036\rC=1.38322223\r0=1.34252574\rN1=1.1774065\rN2=1.17186132\|aC=129.66696575\|a0=121.2208514\|aN1=118.72152061\|aN2=112.67685013\|Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-355.7551173\S2=1.055\S2-1=0.\S2A=0.803\RMSD=5.761e-10\RMSF=1.598e-04\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.2.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET04\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\HERB\08-Dec-2000\1\|#
B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|e-ethyneN03 plane,
folded at b3lyp/6-311g** von uhf\|0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,180.,
0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,1,aC,3,0.,0\N,6,r0,2,a0,1,0.,0\0,7,rN1,6,
aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,180.,0\|rCC=1.30638286\rH1=1.0903802\rH2=1.07591966\|aH1=123.81854884\|aH2=135.67308523\rC=1.38866816\r0=1.4571617\rN1=1.19960926\rN2=1.19390255\|aC=130.14470669\|a0=118.21936456\|aN1=117.63774131\|aN2=111.09899397\|Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-357.6773377\S2=0.76\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=4.393e-09\RMSF=2.216e-05\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.2.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET07\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\11-Dec-2000\1\|#
B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|e-ethyneN03 plane,
folded at b3lyp/cc-pvdz von uhf\|0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,180.,
0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,1,aC,3,0.,0\N,6,r0,2,a0,1,0.,0\0,7,rN1,6,
aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,180.,0\|rCC=1.31558673\rH1=1.09921811\rH2=1.08675114\|aH1=123.6990351\|aH2=134.24297515\rC=1.3878517\r0=1.45537668\rN1=1.20304442\rN2=1.19731406\|aC=130.1988318\|a0=117.71509159\|aN1=117.60165145\|aN2=111.07092729\|Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-357.6070696\S2=0.761\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=4.583e-09\RMSF=1.041e-04\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\
```


\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\

A.3.2.2.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-BNET3\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\11-Jan-2001\1\#\ B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ e-ethyneN03 plane, folded at b3lyp/aug-cc-pvdz von rein cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,180.,0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,1,aC,3,0.,0\N,6,r0,2,a0,1,0.,0\0,7,rN1,6,aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,180.,0\ rCC=1.31433058\rH1=1.09608757\rH2=1.08407631\aH1=123.70166314\aH2=134.74698896\rC=1.39226488\r0=1.445325\rN1=1.20583682\rN2=1.20130521\aC=129.99058252\ a0=117.97380401\aN1=117.73649101\aN2=111.38440339\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-357.6370004\S2=0.761\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=4.290e-09\RMSF=7.198e-05\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\

A.3.2.2.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

		total energy	=	-357.55524350149	

	:	kinetic energy	=	355.53751475791	:
	:	potential energy	=	-713.09275825940	:
	:	virial theorem	=	1.99435687553	:
	:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:
<S*S>		0.76017013			

A.3.2.2.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

		total energy	=	-357.58106684405	

	:	kinetic energy	=	356.13008162623	:
	:	potential energy	=	-713.71114847027	:
	:	virial theorem	=	1.99594222023	:
	:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:
<S*S>		0.76013664			

A.3.2.2.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-ANET04\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\14-Jan-2001\0\#\ QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\ e-ethyneN03 plane, folded at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C\C,1,1.3143305766\X,1,2.,2,120.\H,1,1.0840763147,2,134.74698896,3,180.,0\H,2,1.0960875722,1,123.70166314,3,180.,0\0,2,1.3922648803,1,129.99058252,3,0.,0\N,6,1.4453249984,2,117.97380401,1,0.,0\0,7,1.2058368166,6,117.73649101,2,0.,0\0,7,1.2013052121,6,111.38440339,8,180.,0\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-355.7111189\MP2=-356.7277016\MP3=-356.71989\MP4D=-356.7494654\MP4DQ=-356.7236085\PUHF=-355.7231055\PMP2-0=-356.738354\PMP3-0=-356.7282762\MP4SDQ=-356.7440996\QCISD=-356.7509987\S2=0.946\S2-1=0.901\S2A=0.757\RMSD=2.330e-11\PG=CS [SG(C2H2N103)]\@

A.3.2.2.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-ANET04\SP\UCCSD(T)\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\19-Jan-2001\0\#\ CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\ e-ethyneN03 plane, folded at ccSD(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C\C,1,1.3143305766\X,1,2.,2,120.\H,1,1.0840763147,2,134.74698896,3,180.,0\H,2,1.0960875722,1,123.70166314,3,180.,0\0,2,1.3922648803,1,1

29.99058252,3,0.,0\N,6,1.4453249984,2,117.97380401,1,0.,0\0,7,1.205836
8166,6,117.73649101,2,0.,0\0,7,1.2013052121,6,111.38440339,8,180.,0\ \V
ersion=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-355.7111189\MP2=-356.7277016\MP3=-3
56.71989\MP4D=-356.7494654\MP4DQ=-356.7236085\PUHF=-355.7231055\PMP2-0
=-356.738354\PMP3-0=-356.7282762\MP4SDQ=-356.7440996\CCSD=-356.7458419
\CCSD(T)=-356.7946084\S2=0.946\S2-1=0.901\S2A=0.757\RMSD=2.330e-11\PG=
CS [SG(C2H2N103)]\ \@

A.3.2.3 E^2_a

A.3.2.3.a) UHF/3-21G

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\3-21G\C2H2N103(2)\SUNOC095\30-Mar-2001
\1\ \# UHF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e-ethyneN03
perpend, folded at uhf/3-21g\ \0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1,3,aH1,
1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\H,1,rH2,5,aH2,2,dH2,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\
0,7,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,3,aN2,8,d00,0\ \rCC=1.32219709\rH1=1.06718
561\rH2=1.06536855\ aH1=115.25844977\ aH2=136.16795841\dH1=183.0131572\d
H2=173.74792441\rC=1.42589951\r0=1.42281901\rN1=1.23083251\rN2=1.21235
512\ aC=118.08296335\ a0=113.37511194\ aN1=116.84433743\ aN2=113.39605988\
d1=-131.43436028\d2=-2.02699305\d00=180.87043474\ \Version=Cray-J90-Uni
cos-G98RevA.7\HF=-353.6331386\S2=1.035909\S2-1=0.\S2A=0.760869\RMSD=2.
008e-09\RMSF=2.330e-05\ \.
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=0\ \

A.3.2.3.b) UHF/6-31G*

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\6-31G(d)\C2H2N103(2)\SUNOC095\01-Apr-2
001\1\ \# UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e-ethyne
N03 perpend, folded at uhf/6-31g*\ \0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1,3
,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\H,1,rH2,5,aH2,2,dH2,0\N,3,r0,2,a0,1,
d1,0\0,7,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,3,aN2,8,d00,0\ \rCC=1.32318632\rH1=1.
07104515\rH2=1.06812361\ aH1=115.66807574\ aH2=136.54855025\dH1=183.8548
7604\dH2=173.43158566\rC=1.38979978\r0=1.34302319\rN1=1.1850728\rN2=1.
17558653\ aC=118.19479145\ a0=116.18432139\ aN1=118.06464308\ aN2=113.2740
4576\d1=-139.06258927\d2=0.05541084\d00=180.35830522\ \Version=Cray-J90
-Unicos-G98RevA.7\HF=-355.6667771\S2=1.042017\S2-1=0.\S2A=0.777457\RMS
D=2.749e-09\RMSF=1.272e-05\ \.
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=0\ \

A.3.2.3.c) UHF/6-311G**

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\SUNOC095\02-Ap
r-2001\1\ \# UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e-e
thyneN03 perp., folded at uhf/6-311g**\ \0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,
rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\H,1,rH2,5,aH2,2,dH2,0\N,3,r0,2,
a0,1,d1,0\0,7,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,3,aN2,8,d00,0\ \rCC=1.31981162\r
H1=1.0720852\rH2=1.06883379\ aH1=115.84400847\ aH2=136.17556975\dH1=183.
85968856\dH2=173.41994346\rC=1.38759698\r0=1.34426706\rN1=1.1784999\rN
2=1.16739122\ aC=118.38075891\ a0=116.28941575\ aN1=117.97863282\ aN2=113.
23647496\d1=-138.78728153\d2=0.00165783\d00=180.38313265\ \Version=Cray
-J90-Unicos-G98RevA.7\HF=-355.7595751\S2=1.027693\S2-1=0.\S2A=0.777678
\RMSD=1.642e-09\RMSF=6.108e-06\ \.
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=0\ \

A.3.2.3.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\SUNOC095\03
-Apr-2001\1\#\# B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK
\|e-ethyneN03 perp., folded at b3lyp/6-311g** von uhf\|0,2\C\C,1,rCC\0
,2,rC,1,aC\H,2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\H,1,rH2,5,aH2,2,
dH2,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,3,aN2,8,d00,0\|r
CC=1.30600135\rH1=1.08700872\rH2=1.07544035\|aH1=115.14719902\|aH2=131.1
379521\dH1=182.35958799\dH2=173.87063969\rC=1.39251994\r0=1.45922621\r
N1=1.20188855\rN2=1.19183373\|aC=119.92890528\|a0=114.57199691\|aN1=117.4
6393074\|aN2=111.36879947\|d1=-154.51364816\|d2=0.23170162\|d00=180.631058
32\|Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\|HF=-357.6787626\|S2=0.760649\|S2-1
=0.\|S2A=0.750045\|RMSD=3.383e-09\|RMSF=3.073e-05\|...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\|NImag=0\|
```

A.3.2.3.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\04-Apr
-2001\1\#\# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|e-e
thyneN03 perp., folded at b3lyp/cc-pvdz von uhf\|0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,
1,aC\H,2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\H,1,rH2,5,aH2,2,dH2,0\
N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,3,aN2,8,d00,0\|rCC=1.3
1446793\rH1=1.09575083\rH2=1.0857795\|aH1=114.8716799\|aH2=132.56199023\
dH1=180.70772641\dH2=177.60980904\rC=1.39206631\r0=1.45262986\rN1=1.20
526073\rN2=1.19579291\|aC=119.92382291\|a0=114.89726735\|aN1=117.87949979
\|aN2=111.06990212\|d1=-171.87648525\|d2=-0.28137762\|d00=180.26301986\|Ve
rsion=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\|HF=-357.6080342\|S2=0.76133\|S2-1=0.\|S2A
=0.750049\|RMSD=1.296e-09\|RMSF=8.501e-05\|...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\|NImag=0\|
```

A.3.2.3.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\08
-Apr-2001\1\#\# B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CH
ECK\|e-ethyneN03 perp., folded at b3lyp/aug-cc-pvdz von uhf\|0,2\C\C,1
,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\H,1,rH2,5,
aH2,2,dH2,0\N,3,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,3,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,3,aN2,8,d0
0,0\|rCC=1.31347194\rH1=1.09227024\rH2=1.08309488\|aH1=115.14697306\|aH2
=132.09182076\dH1=181.04304908\dH2=177.40995289\rC=1.39592218\r0=1.444
38263\rN1=1.20802735\rN2=1.19961395\|aC=119.4686868\|a0=115.10462554\|aN1
=117.98670751\|aN2=111.37434436\|d1=-170.90197692\|d2=0.12037858\|d00=180.
25479051\|Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\|HF=-357.6391218\|S2=0.76094
1\|S2-1=0.\|S2A=0.75005\|RMSD=2.595e-09\|RMSF=1.354e-05\|...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\|NImag=0\|
```

A.3.2.3.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-357.55747780081	

:	kinetic energy	=	355.54500916923	:
:	potential energy	=	-713.10248697004	:
:	virial theorem	=	1.99437162203	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

<S*S> 0.75999465

A.3.2.3.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

      | total energy      = -357.58329403903 |
      -----
      : kinetic energy    =  356.13217491739 :
      : potential energy  = -713.71546895641 :
      : virial theorem    =   1.99594187104 :
      : wavefunction norm =   1.0000000000000 :
<S*S>  0.76021618

```

A.3.2.3.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\18-Dec-200
3\0\#\# QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXD
ISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\|e-ethyneN03 perpend, folded at q
cisD/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\|0,2\C\C,1,1.3134719381\0,2,1.395922
1797,1,119.4686868\H,2,1.0922702405,3,115.14697306,1,181.04304908,0\X,
1,1.5,2,90.,3,0.,0\H,1,1.0830948836,5,132.09182076,2,177.40995289,0\N,
3,1.4443826279,2,115.10462554,1,-170.90197692,0\0,7,1.2080273468,3,117
.98670751,2,0.12037858,0\0,7,1.1996139493,3,111.37434436,8,180.2547905
1,0\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-355.7157478\MP2=-356.728
7386\MP3=-356.7221726\MP4D=-356.751433\MP4DQ=-356.7258499\PUHF=-355.72
83154\PMP2-0=-356.7399648\PMP3-0=-356.7311126\MP4SDQ=-356.7460337\QCIS
D=-356.753371\S2=0.963809\S2-1=0.91705\S2A=0.758815\RMSD=5.237e-10\PG=
C01 [X(C2H2N103)]\@

```

A.3.2.3.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\19-Apr-2
003\0\#\# CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT
MAXDISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\|e-ethyneN03 perpend, folded
at ccsd(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\|0,2\C\C,1,1.3134719381\0,2,1.
3959221797,1,119.4686868\H,2,1.0922702405,3,115.14697306,1,181.0430490
8,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\H,1,1.0830948836,5,132.09182076,2,177.4099528
9,0\N,3,1.4443826279,2,115.10462554,1,-170.90197692,0\0,7,1.2080273468
,3,117.98670751,2,0.12037858,0\0,7,1.1996139493,3,111.37434436,8,180.2
5479051,0\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-355.7157478\MP2=-3
56.7287386\MP3=-356.7221726\MP4D=-356.751433\MP4DQ=-356.7258499\PUHF=-
355.7283154\PMP2-0=-356.7399648\PMP3-0=-356.7311126\MP4SDQ=-356.746033
7\CCSD=-356.7483299\CCSD(T)=-356.7965839\S2=0.963809\S2-1=0.91705\S2A=
0.758815\RMSD=3.163e-09\PG=C01 [X(C2H2N103)]\@

```

A.3.2.4 E^3_s **A.3.2.4.a) UHF/3-21G**

```

1\1\GINC-CRASH\Freq\UHF\3-21G\C2H2N103(2)\SUNOC095\UHF\0\#\#U
HF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|z-ethyneN03 plane,
folded at uhf/3-21G\|0,2\C,-1.968024833,0.,-0.9141746206\C,-1.57816604
09,0.,0.3450233371\H,-1.559614432,0.,-1.8918771984\H,-2.2619652895,0.,
1.1670091402\0,-0.2848167175,0.,0.9225671065\N,0.8499211424,0.,0.07332
44948\0,0.7239314003,0.,-1.1906242046\0,1.9545449382,0.,0.721370135\Version=Cray-T90-Unicos-G94RevD.4\State=2-A'\HF=-353.6473195\S2=1.696\S
2-1=0.\S2A=1.286\RMSD=7.499e-10\RMSF=7.377e-05\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=1\

```

A.3.2.4.b) UHF/6-31G*

```
1\1\GINC-CRASH\Freq\UHF\6-31G(d)\C2H2N103(2)\SUNOC095\UHF\0\
# UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-ethyneN03 pla
ne, folded at uhf/6-31G*\0,2\C,-1.9452322033,0.,-0.9210949411\C,-1.52
21889096,0.,0.3271380504\H,-1.574416289,0.,-1.9179317951\H,-2.18721445
68,0.,1.1667223791\0,-0.2352606955,0.,0.8646155457\N,0.849674333,0.,0.
0827064013\0,0.7071088246,0.,-1.0936527266\0,1.8554565075,0.,0.6960379
248\Version=Cray-T90-Unicos-G94RevD.4\State=2-A'\HF=-355.6622158\S2=1
.026\S2-1=0.\S2A=0.786\RMSD=2.971e-10\RMSF=5.436e-05\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.4.c) UHF/6-311G**

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\TIM\25-Nov-2000\1\#
UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-ethyneN03 pla
ne, folded at uhf/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,
3,0.,0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,1,aC,3,0.,0\N,6,r0,2,a0,1,0.,0\0,
7,rN1,6,aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,180.,0\rCC=1.31496118\rH1=1.072108
62\rH2=1.06399659\aH1=122.71993072\aH2=141.29362271\rC=1.39272475\r0=1
.33891721\rN1=1.17861521\rN2=1.16984482\aC=131.41412516\a0=121.6551475
6\aN1=118.69502878\aN2=112.87780871\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\H
F=-355.7551817\S2=1.014\S2-1=0.\S2A=0.786\RMSD=6.348e-10\RMSF=6.155e-0
5\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.4.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET08\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\HERB\08-Dec
-2000\1\# B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-
ethyneN03 plane, folded at b3lyp/6-311g** von uhf\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2
.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,0.,0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,1,aC,3,0.,
0\N,6,r0,2,a0,1,0.,0\0,7,rN1,6,aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,180.,0\rCC=
1.30269678\rH1=1.0869401\rH2=1.07113085\aH1=122.70620005\aH2=147.27404
857\rC=1.40531823\r0=1.44654149\rN1=1.20202276\rN2=1.19405031\aC=132.2
5701132\a0=118.63957812\aN1=117.68792872\aN2=111.41592925\Version=DEC
-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-357.6774047\S2=0.759\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=1.
119e-09\RMSF=4.849e-05\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.4.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET03\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\11-Dec-200
0\1\# B3LYP/CC-pVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-ethyn
eN03 plane, folded at b3lyp/cc-pvdz von uhf\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,12
0.\H,1,rH2,2,aH2,3,0.,0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,1,aC,3,0.,0\N,6,
r0,2,a0,1,0.,0\0,7,rN1,6,aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,180.,0\rCC=1.3120
086\rH1=1.09595004\rH2=1.08196959\aH1=122.41527853\aH2=146.13717039\rC
=1.40374044\r0=1.44608236\rN1=1.20471549\rN2=1.19752694\aC=132.5377874
3\a0=118.30210095\aN1=117.71340859\aN2=111.28721168\Version=DEC-AXP-0
SF/1-G94RevE.2\HF=-357.6067518\S2=0.759\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=4.512e-1
0\RMSF=1.028e-04\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.4.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\08
```

```
-May-1901\1\#\# B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CH
ECK\z-ethyneN03 plane, folded at b3lyp/aug-cc-pvdz von uhf\0,2\C\C,1
,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,0.,0\H,2,rH1,1,aH1,3,180.,0\0,2,rC,
1,aC,3,0.,0\N,6,r0,2,a0,1,0.,0\0,7,rN1,6,aN1,2,0.,0\0,7,rN2,6,aN2,8,18
0.,0\rCC=1.31036397\rH1=1.09262567\rH2=1.07878231\aH1=122.58141402\aH
2=147.3933909\rC=1.40821176\r0=1.43557695\rN1=1.20773911\rN2=1.2016094
\aC=132.18278232\a0=118.45546691\aN1=117.77609501\aN2=111.6775793\Ver
sion=CrayXMP-Unicos-G94RevD.2\State=2-A'\HF=-357.6367566\S2=0.759\S2-1
=0.\S2A=0.75\RMSD=1.715e-09\RMSF=1.252e-04\...
\PG=CS [SG(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.4.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -357.55508400945 |
      -----
      : kinetic energy    =  355.53825231030 :
      : potential energy  = -713.09333631976 :
      : virial theorem    =   1.99435938184 :
      : wavefunction norm =   1.00000000000 :
<S*S> 0.75846037
```

A.3.2.4.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -357.58087291324 |
      -----
      : kinetic energy    =  356.13123592015 :
      : potential energy  = -713.71210883339 :
      : virial theorem    =   1.99594598844 :
      : wavefunction norm =   1.00000000000 :
<S*S> 0.75841061
```

A.3.2.4.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET04\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\19-Jan-
2001\0\#\#QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=(QC,DI
RECT)\z-ethyneN03 plane, folded at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz
\0,2\C\C,1,1.3104403606\X,1,2.,2,120.\H,1,1.0789504351,2,147.18223948
,3,0.,0\H,2,1.092703128,1,122.61167211,3,180.,0\0,2,1.408427646,1,132.
19198635,3,0.,0\N,6,1.4348427405,2,118.50550558,1,0.,0\0,7,1.207927384
5,6,117.82767768,2,0.,0\0,7,1.2016749029,6,111.66078736,8,180.,0\Ver
sion=DEC-AXP-0SF/1-G94RevE.2\HF=-355.7113895\MP2=-356.7278823\MP3=-356.
7206075\MP4D=-356.750039\MP4DQ=-356.7242391\PUHF=-355.7227032\PMP2-0=-
356.7379178\PMP3-0=-356.7284647\MP4SDQ=-356.7445462\QCISD=-356.751012\
S2=0.931\S2-1=0.889\S2A=0.757\RMSD=0.000e+00\PG=CS [SG(C2H2N103)]\@
```

A.3.2.4.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-BNET1\SP\UCCSD(T)\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\26-Jan-
2001\0\#\#CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=(QC,DI
RECT)\z-ethyneN03 plane, folded at ccSD(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpv
dz\0,2\C\C,1,1.3104403606\X,1,2.,2,120.\H,1,1.0789504351,2,147.182239
48,3,0.,0\H,2,1.092703128,1,122.61167211,3,180.,0\0,2,1.408427646,1,13
2.19198635,3,0.,0\N,6,1.4348427405,2,118.50550558,1,0.,0\0,7,1.2079273
845,6,117.82767768,2,0.,0\0,7,1.2016749029,6,111.66078736,8,180.,0\Ve
rsion=DEC-AXP-0SF/1-G94RevE.2\HF=-355.7113895\MP2=-356.7278822\MP3=-35
6.7206074\MP4D=-356.7500389\MP4DQ=-356.724239\PUHF=-355.7227033\PMP2-0
```

```
=-356.7379177\PMP3-0=-356.7284647\MP4SDQ=-356.7445461\CCSD=-356.745941
4\CCSD(T)=-356.794468\S2=0.931\S2-1=0.889\S2A=0.757\RMSD=0.000e+00\PG=
CS [SG(C2H2N103)]\ \@
```

A.3.2.5 E^4_a

A.3.2.5.a) UHF/3-21G

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UHF\3-21G\C2H2N103(2)\SUNOC095\27-Jan-2004\0\ \#UHF/
3-21G FREQ=NORAMAN GUESS=CHECK GEOM=CHECKPOINT\z-ethyneN03 plane, fol
ded at uhf/3-21G von b3lyp/6-311G**\ \0,2\C,-0.4633183353,-0.1733501241
,-2.4145464722\C,-0.8560413054,-0.2196433794,-1.1543666779\H,0.2207334
763,0.4199047811,-2.975897319\H,-1.5774831432,-0.89479749,-0.748962699
6\0,-0.3327853416,0.7290941092,-0.212856134\N,0.3236155171,0.046789714
2,0.8534786281\0,1.4494841152,-0.5244718824,0.5960433686\0,-0.24074891
22,0.1085434895,2.0123113307\ \Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=
-353.6506166\S2=1.814503\S2-1=0.\S2A=1.468386\RMSD=1.021e-09\RMSF=3.53
1e-05\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=0\ \
```

A.3.2.5.b) UHF/6-31G*

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UHF\6-31G(d)\C2H2N103(2)\SUNOC095\27-Jan-2004\0\ \#U
HF/6-31G* FREQ=NORAMAN GUESS=CHECK GEOM=CHECKPOINT\z-ethyneN03 plane,
folded at uhf/6-31g* von b3lyp/6-311G**\ \0,2\C,2.4887758265,0.0075106
422,-0.2366073055\C,1.3417456056,0.0818328919,0.4172177642\H,2.8182141
916,-0.4360649497,-1.1512564653\H,1.1844436273,0.5748717312,1.35177285
54\0,0.2440780888,-0.6077412416,-0.0976414879\N,-0.9395994615,0.025258
6964,-0.0350209398\0,-0.9686609816,1.1061669265,0.4485567643\0,-1.8264
908797,-0.6048855425,-0.4807943469\ \Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11
.4\HF=-355.6665104\S2=1.033906\S2-1=0.\S2A=0.775204\RMSD=6.037e-09\RMS
F=3.221e-05\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=0\ \
```

A.3.2.5.c) UHF/6-311G**

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\SUNOC095\27-Jan-2004\0\
\#UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GUESS=CHECK GEOM=CHECKPOINT\z-ethyneN03 p
lane, folded at uhf/6-311g** von b3lyp/6-311G**\ \0,2\C,2.484544445,0.0
073960918,-0.2369168785\C,1.3411096527,0.0801352687,0.4167063936\H,2.8
215918078,-0.4332840381,-1.1509638522\H,1.1886940566,0.5736394719,1.35
30756438\0,0.2432933344,-0.6078245838,-0.0950955385\N,-0.9413965715,0.
0263992129,-0.0354172283\0,-0.9685286529,1.1023811319,0.4430978978\0,-
1.8215689879,-0.600848809,-0.4771183948\ \Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98Re
vA.11.4\HF=-355.7592698\S2=1.01985\S2-1=0.\S2A=0.775454\RMSD=4.092e-10
\RMSF=1.970e-05\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=0\ \
```

A.3.2.5.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET01\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\HERB\14-Dec
-2000\1\ \# B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-
ethyneN03 plane, folded at b3lyp/6-311g** von uhf\ \0,2\C\C,1,rCC\X,1,2
.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,dH2,0\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,
0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aC,8,d00,0\ \rCC=1.
30561504\rH1=1.08238871\rH2=1.07536441\ aH1=126.16960884\ aH2=142.021974
```

```
42\rC=1.40326662\r0=1.45789408\rN1=1.19336606\rN2=1.20143242\aN1=118.34
738404\aN2=115.13321707\aN1=110.94875072\aN2=122.69232135\dH1=199.11813
323\dH2=-19.9792719\d0=20.77663426\d1=-164.30292895\d2=179.71792479\d0
0=179.52284091\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-357.6791011\S2=0.7
6\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=5.766e-09\RMSF=1.849e-03\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.5.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET05\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\15-Dec-200
0\1\#\ B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-ethyn
eN03 plane, folded at b3lyp/cc-pvdz von uhf\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,12
0.\H,1,rH2,2,aH2,3,dH2,0\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,6,
r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aC,8,d00,0\rCC=1.314192
75\rH1=1.09163264\rH2=1.08597451\aN1=126.11036793\aN2=141.31831944\rC=
1.40141921\r0=1.45489417\rN1=1.19704832\rN2=1.20445858\aN1=118.56628736
\aN2=115.02175392\aN1=110.73588887\aN2=122.6274781\dH1=209.48392421\dH2
=-29.43961312\d0=29.44820349\d1=-180.47038742\d2=180.02844502\d00=180.
01337041\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-357.608412\S2=0.761\S2-1
=0.\S2A=0.75\RMSD=1.445e-09\RMSF=1.899e-03\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.5.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\12
-Mar-2002\1\#\B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHE
CK\z-ethyneN03 plane, folded at b3lyp/aug-cc-pvdz von uhf\0,2\C\C,1,
rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,2,aH2,3,dH2,0\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1
,aC,3,d0,0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aC,8,d00,
0\rCC=1.31279788\rH1=1.08833855\rH2=1.08312637\aN1=126.17486992\aN2=1
42.30540751\rC=1.40635216\r0=1.44665938\rN1=1.20070411\rN2=1.20729421\
aN1=118.48518633\aN2=115.26860405\aN1=111.13693093\aN2=122.5011392\dH1=2
15.11497722\dH2=-34.68817856\d0=34.26441071\d1=-186.77069229\d2=180.00
132049\d00=180.19502175\Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\HF=-357.639
0932\S2=0.760421\S2-1=0.\S2A=0.750045\RMSD=3.144e-09\RMSF=1.356e-03\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=0\
```

A.3.2.5.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

		total energy	=	-357.55734874239	

	:	kinetic energy	=	355.54399143784	:
	:	potential energy	=	-713.10134018022	:
	:	virial theorem	=	1.99436913460	:
	:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:
<S*S>		0.75918448			

A.3.2.5.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

		total energy	=	-357.58313607999	

	:	kinetic energy	=	356.13365021167	:
	:	potential energy	=	-713.71678629167	:
	:	virial theorem	=	1.99594643672	:
	:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:
<S*S>		0.75914469			

A.3.2.5.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\19-Dec-2003\0\#\ QCISD/AUG-CC-PVDZ SP MAXDISK=2044MB GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=(TIGHT) TRANSFORMATION=FULLDIRECT\\z-ethyneN03 plane, folded at q cisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\\0,2\C\C,1,1.3127978773\X,1,2.,2,120.\H,1,1.0831263658,2,142.30540751,3,-34.68817856,0\H,2,1.0883385457,1,126.17486992,3,215.11497722,0\0,2,1.4063521644,1,118.48518633,3,34.26441071,0\N,6,1.4466593787,2,115.26860405,1,-186.77069229,0\0,7,1.2007041137,6,111.13693093,2,180.00132049,0\0,7,1.2072942126,6,118.48518633,8,180.19502175,0\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-355.7149985\MP2=-356.7285463\MP3=-356.7217313\MP4D=-356.75114\MP4DQ=-356.7254934\PUHF=-355.727431\PMP2-0=-356.7396617\PMP3-0=-356.7305978\MP4SDQ=-356.7458098\QCISD=-356.7531087\S2=0.962765\S2-1=0.916635\S2A=0.758353\RMSD=7.194e-10\PG=C01 [X(C2H2N103)]\@
```

A.3.2.5.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\03-Apr-2003\0\#\ CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP MAXDISK=2044MB GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=(TIGHT) TRANSFORMATION=FULLDIRECT\\z-ethyneN03 plane, folded at ccSD(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\\0,2\C\C,1,1.3127978773\X,1,2.,2,120.\H,1,1.0831263658,2,142.30540751,3,-34.68817856,0\H,2,1.0883385457,1,126.17486992,3,215.11497722,0\0,2,1.4063521644,1,118.48518633,3,34.26441071,0\N,6,1.4466593787,2,115.26860405,1,-186.77069229,0\0,7,1.2007041137,6,111.13693093,2,180.00132049,0\0,7,1.2072942126,6,118.48518633,8,180.19502175,0\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-355.7149985\MP2=-356.7285463\MP3=-356.7217313\MP4D=-356.75114\MP4DQ=-356.7254934\PUHF=-355.727431\PMP2-0=-356.7396617\PMP3-0=-356.7305978\MP4SDQ=-356.7458098\CCSD=-356.7480396\CCSD(T)=-356.7964571\S2=0.962765\S2-1=0.916635\S2A=0.758353\RMSD=6.399e-09\PG=C01 [X(C2H2N103)]\@
```

A.3.2.6 $E^{\ddot{U}}_{z_s}$ **A.3.2.6.a) UHF/3-21G**

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\3-21G\C2H2N103(2)\TIM\14-Dec-2000\1\#\ UHF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\e-ethyneN03-ts perpend, folded from ethy6311-fesekr at uhf/3-21g\\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,3,aH2,2,dH2,0\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aN2,8,d00,0\\rCC=1.27975401\rH1=1.06020654\rH2=1.06036552\ah1=139.61083127\ah2=68.52748838\r0=1.40961597\rN1=1.3086222\rN2=1.28639862\ac=116.24248273\ao=107.6894111\an1=116.64183726\an2=119.1930201\dH1=86.03871467\dH2=217.68217005\d0=-96.69507589\d1=-309.04439233\d2=98.77015828\d00=182.86091141\rC=1.8\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-353.6243737\S2=1.952\S2-1=0.\S2A=2.058\RMSD=1.166e-10\RMSF=7.860e-03\...\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\
```

A.3.2.6.b) UHF/6-31G*

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-31G(d)\C2H2N103(2)\TIM\19-Dec-2000\1\#\ UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\e-ethyneN03-ts perpend, folded from ethy6311-fesekr at uhf/6-31g*\\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,3,aH2,2,dH2,0\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aN2,8,d00,0\\rCC=1.237
```

53038\rH1=1.06030266\rH2=1.05961884\ah1=150.57688214\ah2=49.23121733\r0=1.32678548\rN1=1.21447592\rN2=1.20186532\ac=113.73119831\ao=108.93966377\aN1=114.74793078\aN2=119.32522076\dH1=132.52675761\dH2=198.89997348\d0=-49.06014307\d1=-319.84069014\d2=109.11181439\d00=178.42209477\rC=1.96777285\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-355.6127639\S2=1.492\S2-1=0.\S2A=1.252\RMSD=1.243e-09\RMSF=1.939e-05\...\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\

A.3.2.6.c) UHF/6-311G**

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\TIM\20-Dec-2000\1\#\UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\e-ethyneN03-ts perpend, folded from ethy6311-fesekr at uhf/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,3,ah2,2,dH2,0\H,2,rH1,1,ah1,3,dH1,0\0,2,rC,1,ac,3,d0,0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aN2,8,d00,0\rC=1.23406785\rH1=1.06033385\rH2=1.05905518\ah1=150.45502352\ah2=49.80704527\r0=1.32502257\rN1=1.20705666\rN2=1.19562605\ac=113.84082959\ao=109.77505268\aN1=114.86705851\aN2=119.1196503\dH1=132.67712659\dH2=197.60261303\d0=-49.39445198\d1=-319.36640349\d2=108.68100271\d00=178.54413674\rC=1.93959773\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-355.7078204\S2=1.459\S2-1=0.\S2A=1.191\RMSD=1.260e-09\RMSF=1.409e-05\...\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\

A.3.2.6.d) B3-LYP/6-311G**

1\1\ MARCCENTRE-ANET06\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\HERB\22-Dec-2000\1\#\B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\e-ethyneN03-ts perpend, folded from ethy6311-fesekr at b3lyp/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,3,ah2,2,dH2,0\H,2,rH1,1,ah1,3,dH1,0\0,2,rC,1,ac,3,d0,0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aN2,8,d00,0\rC=1.22314287\rH1=1.0663661\rH2=1.06468758\ah1=157.92053898\ah2=54.48396202\r0=1.34932278\rN1=1.2172154\rN2=1.20912527\ac=113.73063322\ao=121.21008073\aN1=111.26211288\aN2=120.71828876\dH1=126.81504101\dH2=189.62393291\d0=-53.18453219\d1=-360.01102804\d2=180.00433954\d00=180.00193528\rC=2.01364982\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-357.6466391\S2=0.768\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=1.521e-09\RMSF=1.946e-05\...\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\

A.3.2.6.e) B3-LYP/cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-ANET05\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\26-Dec-2000\1\#\B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\e-ethyneN03-ts perpend, folded from ethy6311-fesekr at b3lyp/cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,3,ah2,2,dH2,0\H,2,rH1,1,ah1,3,dH1,0\0,2,rC,1,ac,3,d0,0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aN2,8,d00,0\rC=1.23176256\rH1=1.07533646\rH2=1.07420032\ah1=159.20611482\ah2=56.02613773\r0=1.34389383\rN1=1.22237212\rN2=1.21070825\ac=113.12493769\ao=120.96993344\aN1=110.77909849\aN2=121.1274574\dH1=116.02733855\dH2=190.93026726\d0=-63.97215515\d1=-359.99912715\d2=179.99579085\d00=179.99973959\rC=2.04648233\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-357.5719818\S2=0.768\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=5.832e-09\RMSF=1.416e-05\...\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\

A.3.2.6.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\07

```
-May-1901\1\#\# B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CH
ECK\le-ethyneN03-ts perpend, folded from ethy6311-fesekr at b3lyp/aug-
cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,3,aH2,2,dH2,0\H,2,rH1,1,a
H1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\
0,7,rN2,6,aN2,8,d00,0\ \rCC=1.23142086\rH1=1.07348605\rH2=1.07287228\ aH
1=158.69653816\ aH2=55.70865258\r0=1.3413874\rN1=1.22441868\rN2=1.21397
403\ aC=113.06301209\ a0=122.22304748\ aN1=111.3552921\ aN2=120.89925409\ d
H1=116.64684066\ dH2=191.58587468\ d0=-63.35288239\ d1=-360.00488813\ d2=1
80.00159363\ d00=180.00002822\rC=2.05750023\ \Version=CrayXMP-Unicos-G94
RevD.2\HF=-357.6044508\S2=0.768\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=2.586e-09\RMSF=1
.749e-05\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\
```

A.3.2.6.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -357.52433411834 |
      -----
      : kinetic energy    =  355.49682181580 :
      : potential energy  = -713.02115593413 :
      : virial theorem    =   1.99432902293 :
      : wavefunction norm =   1.0000000000000 :
<S*S> 0.76776362
```

A.3.2.6.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -357.55002987124 |
      -----
      : kinetic energy    =  356.09109409969 :
      : potential energy  = -713.64112397093 :
      : virial theorem    =   1.99591963180 :
      : wavefunction norm =   1.0000000000000 :
<S*S> 0.76782792
```

A.3.2.6.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-BNET1\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\23-Jan
-2001\0\#\# QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=(QC,DI
RECT)\le-ethyneN03-ts perpend, folded from ethy6311-fesekr at qcisd/au
g-cc-pvdz//b3lyp/\0,2\C\C,1,1.2314247903\X,1,2.,2,120.\H,1,1.07287179
19,3,56.7722297,2,191.96258386,0\H,2,1.0734849912,1,158.69358384,3,110
.65702794,0\0,2,2.0574173255,1,113.0657749,3,-69.35005212,0\N,6,1.3413
971696,2,122.22218232,1,-359.93385626,0\0,7,1.2244168409,6,111.3553272
1,2,179.98356986,0\0,7,1.2139752282,6,120.89920886,8,179.99892397,0\ \V
ersion=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-355.6664145\MP2=-356.6625547\MP3=-3
56.665124\MP4D=-356.6923688\MP4DQ=-356.6674505\PUHF=-355.6956793\PMP2-
0=-356.6887428\PMP3-0=-356.6855177\MP4SDQ=-356.6912043\QCISD=-356.7098
531\S2=1.135\S2-1=1.038\S2A=0.883\RMSD=0.000e+00\PG=C01 [X(C2H2N103)]\
\@
```

A.3.2.6.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET02\SP\UCCSD(T)\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\HERB\20-Jan
-2001\0\#\# CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRE
CT\le-ethyneN03-ts perpend, folded from ethy6311-fesekr at ccSD(t)/aug
-cc-pvdz//b3ly/\0,2\C\C,1,1.2314292933\X,1,2.,2,120.\H,1,1.072874296,3
,56.72718438,2,191.97849202,0\H,2,1.0734859486,1,158.69218736,3,110.89
```

253224,0\0,2,2.0574066057,1,113.06530521,3,-69.07899238,0\N,6,1.341396
 1781,2,122.22407315,1,-360.10111705,0\0,7,1.2244161755,6,111.35617456,
 2,180.007176,0\0,7,1.2139793972,6,120.89879666,8,179.9997156,0\\Versio
 n=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-355.6662096\MP2=-356.6737763\MP3=-356.67
 08515\MP4D=-356.6994162\MP4DQ=-356.6732922\PUHF=-355.6879978\PMP2-0=-3
 56.6927866\PMP3-0=-356.6851083\MP4SDQ=-356.6967614\CCSD=-356.7033113\C
 CSD(T)=-356.7540739\S2=1.013\S2-1=0.939\S2A=0.793\RMSD=1.250e-09\PG=C0
 1 [X(C2H2N103)]\@

A.3.2.7 $E^{\ddagger} \dot{U}_z \underline{a}$

A.3.2.7.a) UHF/3-21G

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\3-21G\C2H2N103(2)\TIM\14-Dec-2000\1\#\UHF/3-2
 1G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\z-ethyneN03 perp., folded
 at uhf/3-21g\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,1,rH2,3,aH2,2,dH2,0\H,2,r
 H1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2
 ,d2,0\0,7,rN2,6,aN2,8,d00,0\\rCC=1.27982391\rH1=1.06034899\rH2=1.06056
 661\ah1=139.75618492\ah2=47.36125223\r0=1.41623228\rN1=1.28660881\rN2=
 1.3068705\ac=114.71074773\ao=104.68350732\aN1=118.86368283\aN2=116.684
 31416\dH1=237.93129976\dH2=139.8012208\d0=57.41994076\d1=102.4591015\d
 2=70.78397453\d00=181.84975142\rC=1.8\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2
 \HF=-353.6238599\S2=1.964\S2-1=0.\S2A=2.102\RMSD=2.717e-09\RMSF=7.921e
 -03\\...
 \PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\\

A.3.2.7.b) UHF/6-31G*

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-31G(d)\C2H2N103(2)\TIM\19-Dec-2000\1\#\UHF/
 6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\z-ethyneN03-ts perp.,
 folded from ethy6311-fzsekr at uhf/6-31g*\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120
 .\H,1,rH2,3,aH2,2,dH2,0\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,6,r
 0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aN2,8,d00,0\\rCC=1.232256
 84\rH1=1.0593847\rH2=1.05921038\ah1=153.0540905\ah2=44.28471365\r0=1.3
 3223627\rN1=1.18128258\rN2=1.18100474\ac=107.69373001\ao=110.50063845\
 aN1=118.89706183\aN2=112.37773546\dH1=169.08699787\dH2=184.06805546\d0
 =-13.72654414\d1=115.39178381\d2=4.16021471\d00=179.09720875\rC=2.0269
 8912\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-355.6126752\S2=1.081\S2-1=0.
 \S2A=0.823\RMSD=3.927e-09\RMSF=6.570e-05\\...
 \PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\\

A.3.2.7.c) UHF/6-311G**

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\TIM\20-Dec-2000\1\#\U
 HF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\z-ethyneN03-ts p
 perp., folded from ethy6311-fzsekr at uhf/6-311g*\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2
 .,2,120.\H,1,rH2,3,aH2,2,dH2,0\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,
 0\N,6,r0,2,a0,1,d1,0\0,7,rN1,6,aN1,2,d2,0\0,7,rN2,6,aN2,8,d00,0\\rCC=1
 .22884841\rH1=1.05930153\rH2=1.05854002\ah1=153.0261999\ah2=45.5053920
 2\r0=1.33134982\rN1=1.17539634\rN2=1.17335246\ac=107.78116536\ao=111.1
 4483856\aN1=118.76460727\aN2=112.56110385\dH1=169.07180447\dH2=183.767
 97431\d0=-14.14400339\d1=112.43366433\d2=5.61604288\d00=178.98060735\r
 C=1.99522065\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-355.7074081\S2=1.058
 \S2-1=0.\S2A=0.814\RMSD=4.931e-09\RMSF=2.088e-05\\...
 \PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\\

A.3.2.7.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C2H2N103(2)\SUNOC095\13
-Feb-2002\1\#\# B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GUESS=CHECK GEOM=CHECKPOINT
\z-ethyneN03-ts perpend., folded from ethy6311-feplkr at b3lyp/6-311g
**\0,2\C\C,1,R2\H,1,R3,2,A3\H,2,R4,1,A4,3,D4,0\0,1,R5,2,A5,3,D5,0\N,5
,R6,1,A6,2,D6,0\0,6,R7,5,A7,1,D7,0\0,6,R8,5,A8,7,D8,0\R2=1.22395633\R
3=1.06497392\R4=1.06587192\R5=2.63046842\R6=1.35176237\R7=1.21097444\R
8=1.21432647\A3=171.09860858\A4=157.80229249\A5=47.08252291\A6=121.786
23209\A7=119.62327711\A8=112.27224736\D4=172.96612367\D5=9.48745073\D6
=-74.96993501\D7=26.29073935\D8=179.35769953\Version=Cray-J90-Unicos-
G98RevA.7\HF=-357.6478436\S2=0.768071\S2-1=0.\S2A=0.75013\RMSD=4.386e-
09\RMSF=1.854e-04\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\
```

A.3.2.7.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\16-Feb
-2002\1\#\# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GUESS=CHECK GEOM=CHECKPOINT\z-e
thyneN03-ts perpend., folded from ethy6311-feplkr at b3lyp/cc-pvdz\0,
2\C\C,1,R2\H,1,R3,2,A3\H,2,R4,1,A4,3,D4,0\0,1,R5,2,A5,3,D5,0\N,5,R6,1,
A6,2,D6,0\0,6,R7,5,A7,1,D7,0\0,6,R8,5,A8,7,D8,0\R2=1.23289287\R3=1.07
454687\R4=1.0751691\R5=2.6732435\R6=1.34361006\R7=1.21412964\R8=1.2190
7586\A3=171.06333351\A4=158.85952882\A5=47.1659374\A6=125.65257959\A7=
119.96626836\A8=112.00775074\D4=175.31780469\D5=3.79200719\D6=-63.6256
4469\D7=24.09737718\D8=179.34337863\Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7
\HF=-357.5731993\S2=0.768598\S2-1=0.\S2A=0.750138\RMSD=1.985e-09\RMSF=
6.033e-05\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\
```

A.3.2.7.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\18
-Feb-2002\1\#\# B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GUESS=CHECK GEOM=CHECKPO
INT\z-ethyneN03-ts perpend., folded from ethy6311-feplkr at b3lyp/aug
-cc-pvdz\0,2\C\C,1,R2\H,1,R3,2,A3\H,2,R4,1,A4,3,D4,0\0,1,R5,2,A5,3,D5
,0\N,5,R6,1,A6,2,D6,0\0,6,R7,5,A7,1,D7,0\0,6,R8,5,A8,7,D8,0\R2=1.2311
8276\R3=1.07297348\R4=1.07297692\R5=2.66639072\R6=1.34178462\R7=1.2163
0107\R8=1.22178444\A3=170.79241231\A4=159.73859509\A5=48.27649541\A6=1
23.01794628\A7=119.85392474\A8=112.3881801\D4=174.36731804\D5=7.852135
17\D6=-72.77502254\D7=24.37830088\D8=179.53494985\Version=Cray-J90-Un
icos-G98RevA.7\HF=-357.606148\S2=0.767087\S2-1=0.\S2A=0.750126\RMSD=7.
178e-09\RMSF=1.028e-04\...
\PG=C01 [X(C2H2N103)]\NImag=1\
```

A.3.2.7.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

| total energy          = -357.52586378695 |
-----
: kinetic energy        = 355.50144994984 :
: potential energy      = -713.02731373679 :
: virial theorem        = 1.99433771360 :
: wavefunction norm     = 1.00000000000 :
<S*S> 0.76730210
```

A.3.2.7.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

      | total energy      = -357.55154498026 |
      -----
      : kinetic energy    =  356.09521274547 :
      : potential energy  = -713.64675772573 :
      : virial theorem    =   1.99592693066 :
      : wavefunction norm =   1.0000000000000 :
<S*S> 0.76737426

```

A.3.2.7.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\19-Dec-200
3\0\#\# QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXD
ISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\z-ethyneN03-ts perpend., folded
from ethy6311-feplkr at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp\0,2\C\C,1,1.23118276
11\H,1,1.0729734833,2,170.79241231\H,2,1.0729769204,1,159.73859509,3,1
74.36731804,0\0,1,2.6663907249,2,48.27649541,3,7.85213517,0\N,5,1.3417
84622,1,123.01794628,2,-72.77502254,0\0,6,1.2163010696,5,119.85392474,
1,24.37830088,0\0,6,1.2217844403,5,112.3881801,7,179.53494985,0\Version=
NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-355.6676937\MP2=-356.674784\MP3=-3
56.6722485\MP4D=-356.7007177\MP4DQ=-356.6746831\PUHF=-355.6902581\PMP2
-0=-356.6945136\PMP3-0=-356.68711\MP4SDQ=-356.6980012\QCISD=-356.71176
26\S2=1.023816\S2-1=0.947929\S2A=0.798095\RMSD=8.148e-09\PG=C01 [X(C2H
2N103)]\@

```

A.3.2.7.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C2H2N103(2)\SUNOC095\05-Apr-2
003\0\#\# CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT
MAXDISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\z-ethyneN03-ts perpend., fol
ded from ethy6311-feplkr at ccsd(t)/aug-cc-pvdz//b3l\0,2\C\C,1,1.2311
827611\H,1,1.0729734833,2,170.79241231\H,2,1.0729769204,1,159.73859509
,3,174.36731804,0\0,1,2.6663907249,2,48.27649541,3,7.85213517,0\N,5,1.
341784622,1,123.01794628,2,-72.77502254,0\0,6,1.2163010696,5,119.85392
474,1,24.37830088,0\0,6,1.2217844403,5,112.3881801,7,179.53494985,0\Version=
NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-355.6676937\MP2=-356.674784\MP
3=-356.6722485\MP4D=-356.7007177\MP4DQ=-356.6746832\PUHF=-355.6902581\
PMP2-0=-356.6945135\PMP3-0=-356.68711\MP4SDQ=-356.6980012\CCSD=-356.70
49544\CCSD(T)=-356.7556786\S2=1.023815\S2-1=0.947928\S2A=0.798094\RMSD
=6.514e-09\PG=C01 [X(C2H2N103)]\@

```

A.3.3 Archiveinträge für die Strukturen zur Addition von NO_3^\bullet an Propin

A.3.3.1 Propin

A.3.3.1.a) RHF/3-21G

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\RHF\3-21G\C3H4\TIM\17-Jan-2001\1\#\ RHF/3-21G FRE
Q=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\propyne at rhf/3-21g\0,1\X\C,1
,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\H,2,rH,1,90.,3,180.,0\C,3,B3a,4,
90.,2,180.,0\H,6,B2,3,A2,4,120.,0\H,6,B2,3,A2,4,-120.,0\H,6,B2,3,A2,4,
0.,0\rC3=1.18842465\rH=1.05030433\B3a=1.46588306\B2=1.08399458\A2=110
.45223911\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-115.225388\RMSD=3.482e-
10\RMSF=5.226e-06\...
\PG=C03V [C3(C1C1C1H1),3SGV(H1)]\NImag=0\
```

A.3.3.1.b) RHF/6-31G*

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\RHF\6-31G(d)\C3H4\TIM\19-Jan-2001\1\#\ RHF/6-31G*
FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\propyne at rhf/6-31g*\0,1\
X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\H,2,rH,1,90.,3,180.,0\C,3,B
3a,4,90.,2,180.,0\H,6,B2,3,A2,4,120.,0\H,6,B2,3,A2,4,-120.,0\H,6,B2,3,
A2,4,0.,0\rC3=1.18686252\rH=1.056719\B3a=1.46805257\B2=1.08399042\A2=
110.61480656\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-115.8643191\RMSD=1.3
66e-09\RMSF=5.781e-06\...
\PG=C03V [C3(C1C1C1H1),3SGV(H1)]\NImag=0\
```

A.3.3.1.c) RHF/6-311G**

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\RHF\6-311G(d,p)\C3H4\TIM\21-Jan-2001\1\#\ RHF/6-3
11G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\propyne at rhf/6-311g*
*\0,1\X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\H,2,rH,1,90.,3,180.,
0\C,3,B3a,4,90.,2,180.,0\H,6,B2,3,A2,4,120.,0\H,6,B2,3,A2,4,-120.,0\H,
6,B2,3,A2,4,0.,0\rC3=1.18394399\rH=1.05486023\B3a=1.46644602\B2=1.084
03876\A2=110.42608753\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-115.8959326
\RMSD=9.536e-10\RMSF=1.295e-05\...
\PG=C03V [C3(C1C1C1H1),3SGV(H1)]\NImag=0\
```

A.3.3.1.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\ MARCCENTRE-BNET3\Freq\RB3LYP\6-311G(d,p)\C3H4\HERB\22-Jan-2001\1\
#\ B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\propyne at
b3lyp/6-311g*\0,1\X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\H,2,rH
,1,90.,3,180.,0\C,3,B3a,4,90.,2,180.,0\H,6,B2,3,A2,4,120.,0\H,6,B2,3,A
2,4,-120.,0\H,6,B2,3,A2,4,0.,0\rC3=1.20090608\rH=1.06203178\B3a=1.457
26211\B2=1.09359265\A2=110.99309509\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\H
F=-116.6907702\RMSD=4.012e-10\RMSF=6.135e-06\...
\PG=C03V [C3(C1C1C1H1),3SGV(H1)]\NImag=0\
```

A.3.3.1.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET05\Freq\RB3LYP\CC-pVDZ\C3H4\HERB\27-Jan-2001\1\#\
B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\propyne at b3l
yp/cc-pvdz\0,1\X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\H,2,rH,1,90
.,3,180.,0\C,3,B3a,4,90.,2,180.,0\H,6,B2,3,A2,4,120.,0\H,6,B2,3,A2,4,-
120.,0\H,6,B2,3,A2,4,0.,0\rC3=1.21213215\rH=1.07184988\B3a=1.4603594\
B2=1.10214112\A2=111.0848285\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-116.
```

6597513\RMSD=6.495e-10\RMSF=4.094e-05\...
 \PG=C03V [C3(C1C1C1H1),3SGV(H1)]\NImag=0\

A.3.3.1.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-BNET2\Freq\RB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C3H4\HERB\01-Feb-2001\1\
 \# B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\propyne
 at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,1\X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\
 H,2,rH,1,90.,3,180.,0\C,3,B3a,4,90.,2,180.,0\H,6,B2,3,A2,4,120.,0\H,6,
 B2,3,A2,4,-120.,0\H,6,B2,3,A2,4,0.,0\rC3=1.2125171\rH=1.06900669\B3a=
 1.46159933\B2=1.09927216\A2=110.84255879\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94Rev
 E.2\HF=-116.6673983\RMSD=5.770e-09\RMSF=6.619e-05\...
 \PG=C03V [C3(C1C1C1H1),3SGV(H1)]\NImag=0\

A.3.3.1.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-116.62400813177	

:	kinetic energy	=	115.80690507608	:
:	potential energy	=	-232.43091320785	:
:	virial theorem	=	1.99299369771	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

A.3.3.1.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-116.63183882188	

:	kinetic energy	=	115.93799861722	:
:	potential energy	=	-232.56983743910	:
:	virial theorem	=	1.99405102233	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

A.3.3.1.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\SP\RQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C3H4\SUNOC095\17-Mar-1
 901\0\#\# QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\
 propyne at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/accpvdz\0,1\X\C,1,2.\C,2,1.212517
 1034,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\H,2,1.0690066949,1,90.,3,180.,0\C,3,1.4
 615993281,4,90.,2,180.,0\H,6,1.0992721606,3,110.84255879,4,120.,0\H,6,
 1.0992721606,3,110.84255879,4,-120.,0\H,6,1.0992721606,3,110.84255879,
 4,0.,0\Version=CrayXMP-Unicos-G94RevD.2\State=1-A1\HF=-115.877405\MP2
 =-116.2880551\MP3=-116.3106283\MP4D=-116.322291\MP4DQ=-116.3121382\MP4
 SDQ=-116.3155376\QCISD=-116.3168021\RMSD=4.492e-09\PG=C03V [C3(C1C1C1H
 1),3SGV(H1)]\@

A.3.3.1.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\SP\RCCSD(T)\Aug-CC-pVDZ\C3H4\SUNOC095\25-Apr-19
 01\0\#\# CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\
 propyne at ccsd(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/accpvdz\0,1\X\C,1,2.\C,2,1.212
 5171034,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\H,2,1.0690066949,1,90.,3,180.,0\C,3,
 1.4615993281,4,90.,2,180.,0\H,6,1.0992721606,3,110.84255879,4,120.,0\H
 ,6,1.0992721606,3,110.84255879,4,-120.,0\H,6,1.0992721606,3,110.842558
 79,4,0.,0\Version=CrayXMP-Unicos-G94RevD.2\State=1-A1\HF=-115.877405\
 MP2=-116.2880551\MP3=-116.3106283\MP4D=-116.322291\MP4DQ=-116.3121382\
 MP4SDQ=-116.3155376\CCSD=-116.3160161\CCSD(T)=-116.333946\RMSD=4.492e-

09\PG=C03V [C3(C1C1C1H1),3SGV(H1)]\ \@

A.3.3.2 PI

A.3.3.2.a) UHF/3-21G

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\3-21G\C3H4N103(2)\TIM\17-Jan-2001\1\ \# UHF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e-propyneN03 plane, folded at uhf/3-21g\ \0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,5,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,5,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,5,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\ \rCC=1.31584737\rH1=1.07064247\ aH1=126.09115823\rC=1.42451075\r0=1.41069173\rN1=1.29245631\rN2=1.29207246\ aC=125.58001866\ a0=113.30882356\ aN1=117.36840602\ aN2=117.30797168\ dH1=237.62663397\ d0=57.94257924\ dA=-3.60381797\ dB=90.38533609\ d00=176.49012464\ B3a=1.48406726\ B2=1.08722189\ B3=1.08389936\ B4=1.08395369\ A3a=136.56469309\ A2=110.98165194\ A3=110.59149967\ A4=110.63057154\ D3a=121.94725724\ D2=0.43801201\ D3=120.54462056\ D4=240.30835056\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\ HF=-392.4791364\ S2=1.78\ S2-1=0.\ S2A=1.36\ RMSD=7.670e-10\ RMSF=6.039e-07\ \ \PG=C01 [X(C3H4N103)]\ NImag=0\ \

A.3.3.2.b) UHF/6-31G*

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-31G(d)\C3H4N103(2)\TIM\19-Jan-2001\1\ \# UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e-propyneN03 plane, folded at uhf/6-31g*\ \0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,5,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,5,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,5,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\ \rCC=1.31928443\rH1=1.07234295\ aH1=126.09182363\rC=1.39425133\r0=1.34149137\rN1=1.18455132\rN2=1.17604794\ aC=118.5290251\ a0=115.89269711\ aN1=118.06639426\ aN2=113.38542576\ dH1=201.47948127\ d0=17.01256741\ dA=130.63334815\ dB=0.67931503\ d00=179.49667431\ B3a=1.48111299\ B2=1.0876336\ B3=1.08433108\ B4=1.08452688\ A3a=136.09434293\ A2=110.85616513\ A3=110.64943463\ A4=110.79400023\ D3a=156.77727562\ D2=2.42252987\ D3=122.48041433\ D4=242.22784847\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\ HF=-394.712076\ S2=0.982\ S2-1=0.\ S2A=0.764\ RMSD=2.605e-09\ RMSF=5.596e-06\ \ \PG=C01 [X(C3H4N103)]\ NImag=0\ \

A.3.3.2.c) UHF/6-311G**

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C3H4N103(2)\TIM\21-Jan-2001\1\ \# UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e-propyneN03 plane, folded at uhf/6-311g**\ \0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,5,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,5,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,5,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\ \rCC=1.31600688\rH1=1.07328608\ aH1=125.76946886\rC=1.39258065\r0=1.34232958\rN1=1.17792927\rN2=1.1678377\ aC=118.69022915\ a0=115.99988991\ aN1=117.99166252\ aN2=113.35835392\ dH1=207.15966909\ d0=22.66984696\ dA=129.96579571\ dB=1.02447966\ d00=179.45885248\ B3a=1.47958736\ B2=1.08815662\ B3=1.08453863\ B4=1.08475695\ A3a=136.30695728\ A2=110.62490289\ A3=110.52805659\ A4=110.67175018\ D3a=151.11307133\ D2=2.49283856\ D3=122.51698289\ D4=242.33790515\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\ HF=-394.8136364\ S2=0.967\ S2-1=0.\ S2A=0.763\ RMSD=3.659e-09\ RMSF=3.243e-06\ \ \

\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\

A.3.3.2.d) B3-LYP/6-311G**

1\1\ MARCCENTRE-ANET06\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C3H4N103(2)\HERB\24-Jan-2001\1\#\ B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e-propyneN03 plane, folded at b3lyp/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,5,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,5,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,5,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\ \rCC=1.30779987\rH1=1.08843778\ aH1=124.79500433\rC=1.39836928\r0=1.46031251\rN1=1.20227626\rN2=1.19355485\ aC=119.95704226\ a0=113.56521776\ aN1=117.12068416\ aN2=111.87047706\ dH1=247.05171377\ d0=62.53262207\ dA=133.80052734\ dB=-0.75188422\ d00=179.13815525\ B3a=1.46249443\ B2=1.10042488\ B3=1.09410744\ B4=1.09445706\ A3a=141.52698695\ A2=110.98306832\ A3=111.17475164\ A4=111.26177919\ D3a=108.56544351\ D2=4.58013782\ D3=124.56086328\ D4=244.61564332\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-397.0166011\S2=0.76\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=9.151e-10\RMSF=3.279e-05\...
 \PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\

A.3.3.2.e) B3-LYP/cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-ANET06\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C3H4N103(2)\HERB\03-Feb-2001\1\#\ B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e-propyneN03 plane, folded at b3lyp/cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\H,2,rH1,1,aH1,3,dH1,0\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,5,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,5,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,5,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\ \rCC=1.31653981\rH1=1.09756721\ aH1=124.47564994\rC=1.3971214\r0=1.45842627\rN1=1.20517069\rN2=1.19701029\ aC=119.99648534\ a0=113.38342607\ aN1=117.13379627\ aN2=111.75190961\ dH1=261.48236354\ d0=77.23844587\ dA=136.58725048\ dB=-0.35922604\ d00=179.11715513\ B3a=1.46605012\ B2=1.10896964\ B3=1.10286443\ B4=1.10319068\ A3a=140.74322432\ A2=110.87519939\ A3=111.27783709\ A4=111.38093381\ D3a=94.01169593\ D2=4.25276681\ D3=124.22563526\ D4=244.31181708\ \Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-396.9356187\S2=0.76\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=2.393e-10\RMSF=1.515e-05\...
 \PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\

A.3.3.2.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\12-Jun-1901\0\#\ B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ \e-propyneN03 plane, folded at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,2\C,-1.5224563691,1.0615636512,-0.4006968818\C,-0.3806477993,0.7319134275,0.1613797382\H,0.4270586434,1.4296410461,0.4009946058\0,-0.1736476607,-0.5872847881,0.5907659675\N,1.1382233127,-1.1051043767,0.2630019754\0,1.8844624675,-0.3779041933,-0.3489259818\0,1.2999657197,-2.2203561647,0.6779683942\C,-2.273866625,2.2309490226,-0.8657432696\H,-1.6740446071,3.1526661037,-0.7463895684\H,-2.539211437,2.1336281505,-1.9285889267\H,-3.2057852394,2.3575998977,-0.2951344982\ \Version=CrayXMP-Unicos-G94RevD.2\HF=-396.9692393\S2=0.76\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=5.041e-09\RMSF=9.350e-06\...
 \PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\

A.3.3.2.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

| total energy = -396.86992496413 |

```

-----
      : kinetic energy      =      394.58711798918   :
      : potential energy    =     -791.45704295331   :
      : virial theorem      =       1.99424797186   :
      : wavefunction norm   =       1.00000000000   :
<S*S> 0.75872618

```

A.3.3.2.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

      | total energy      =     -396.89849869371   |
-----
      : kinetic energy      =      395.21357206543   :
      : potential energy    =     -792.11207075914   :
      : virial theorem      =       1.99575476694   :
      : wavefunction norm   =       1.00000000000   :
<S*S> 0.75868150

```

A.3.3.2.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\15-Dec-200
3\0\#\ QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXD
ISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\|e-propyneN03 plane, folded at qc
isd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\|0,2\C, -1.8700614745, -0.2840295325, -0
.1617132213\C, -0.7356557707, 0.0685099553, 0.4014400599\H, -0.6104076017,
0.907266297, 1.0924206592\0, 0.4099128911, -0.7170326536, 0.2062022205\N, 1
.6060722823, 0.0562575895, -0.0544608655\0, 1.4903885476, 1.2582168866, -0.
0999945527\0, 2.5762444877, -0.6407548858, -0.1772165912\C, -3.2956981998,
0.0561060829, -0.1753058914\H, -3.4941593747, 0.9308234318, 0.4720564994\H
, -3.6339485566, 0.3025696754, -1.192340066\H, -3.9078651843, -0.7814163424
, 0.1906346694\|Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-394.764531\MP2
=-395.9271516\MP3=-395.9317896\MP4D=-395.9647064\MP4DQ=-395.9357123\PU
HF=-394.7762643\PMP2-0=-395.9375538\PMP3-0=-395.9399528\MP4SDQ=-395.95
69175\QCISD=-395.9635045\S2=0.937369\S2-1=0.893896\S2A=0.757141\RMSD=8
.086e-09\PG=C01 [X(C3H4N103)]\|@

```

A.3.3.2.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\09-Apr-2
003\0\#\ CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT
MAXDISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\|e-propyneN03 plane, folded a
t ccsd(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\|0,2\C, -1.8700614745, -0.2840295
325, -0.1617132213\C, -0.7356557707, 0.0685099553, 0.4014400599\H, -0.61040
76017, 0.907266297, 1.0924206592\0, 0.4099128911, -0.7170326536, 0.20620222
05\N, 1.6060722823, 0.0562575895, -0.0544608655\0, 1.4903885476, 1.25821688
66, -0.0999945527\0, 2.5762444877, -0.6407548858, -0.1772165912\C, -3.29569
81998, 0.0561060829, -0.1753058914\H, -3.4941593747, 0.9308234318, 0.472056
4994\H, -3.6339485566, 0.3025696754, -1.192340066\H, -3.9078651843, -0.7814
163424, 0.1906346694\|Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-394.7645
31\MP2=-395.9271515\MP3=-395.9317896\MP4D=-395.9647064\MP4DQ=-395.9357
122\PUHF=-394.7762644\PMP2-0=-395.9375538\PMP3-0=-395.9399528\MP4SDQ=-
395.9569175\CCSD=-395.9582976\CCSD(T)=-396.0123104\S2=0.93737\S2-1=0.8
93896\S2A=0.757141\RMSD=9.509e-09\PG=C01 [X(C3H4N103)]\|@

```

A.3.3.3 P2

A.3.3.3.a) UHF/3-21G

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\3-21G\C3H4N103(2)\SUNOC095\30-Mar-2001
\1\#\ UHF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-propyneN03
plane, stretched at uhf/3-21g\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1,3,aH
1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,3,aN1,2,dB,0
\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2,D2,0\H,9,B3
,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\|rCC=1.31738582\rH1=1.0641135\aN1=115.
25833642\dH1=182.96732333\rC=1.43750822\r0=1.42412801\rN1=1.22906343\r
N2=1.21484387\aN2=117.87489115\aN1=116.97925375\aN2=113
.38332833\dA=234.9052653\dB=-4.01489345\d00=180.94725644\B3a=1.4823757
3\B2=1.08401566\B3=1.08555564\B4=1.08386691\A3a=46.41648994\A2=110.706
60824\A3=110.01798391\A4=110.66393247\D3a=183.17706568\D2=-118.9689977
2\D3=0.94754434\D4=121.19546224\|Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\HF=
-392.4637009\S2=0.985699\S2-1=0.\S2A=0.759132\RMSD=3.908e-09\RMSF=4.82
4e-05\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\|
```

A.3.3.3.b) UHF/6-31G*

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\6-31G(d)\C3H4N103(2)\SUNOC095\01-Apr-2
001\1\#\ UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-propyn
eN03 plane, stretched at uhf/6-31g*\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1
,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,3,aN1,2
,dB,0\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2,D2,0\H
,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\|rCC=1.31821459\rH1=1.06842542\aN
1=115.35210214\dH1=184.0541435\rC=1.40198988\r0=1.34172078\rN1=1.18387
48\rN2=1.17651775\aN2=118.40604975\aN1=118.07064189\aN2
=113.32789966\dA=227.04019896\dB=-1.14697689\d00=180.46916914\B3a=1.48
082748\B2=1.08455151\B3=1.08634642\B4=1.0844299\A3a=48.82637576\A2=110
.69852715\A3=110.5996615\A4=110.59419932\D3a=183.58404497\D2=-117.4666
6829\D3=2.64414185\D4=122.87268635\|Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\
HF=-394.7123487\S2=0.970084\S2-1=0.\S2A=0.762181\RMSD=4.122e-09\RMSF=4
.583e-05\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\|
```

A.3.3.3.c) UHF/6-311G**

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C3H4N103(2)\SUNOC095\08-Ap
r-2001\1\#\ UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-p
ropyneN03 plane, stretched at uhf/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\
H,2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,
3,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2
,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\|rCC=1.3152028\rH1=1.06917
711\aN1=115.5588633\dH1=184.11914109\rC=1.40064563\r0=1.34254889\rN1=1
.17720183\rN2=1.16833945\aN2=118.35758679\aN1=118.00841
365\aN2=113.30438564\dA=226.96461401\dB=-1.62239998\d00=180.50451955\B
3a=1.47933116\B2=1.0847946\B3=1.08677439\B4=1.08465966\A3a=48.96840112
\A2=110.56640041\A3=110.35355071\A4=110.48248297\D3a=183.49412088\D2=-
117.49554688\D3=2.55148647\D4=122.7683525\|Version=Cray-J90-Unicos-G98
RevA.7\HF=-394.8140825\S2=0.956122\S2-1=0.\S2A=0.762003\RMSD=8.806e-10
\RMSF=6.404e-06\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\|
```

A.3.3.3.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C3H4N103(2)\SUNOC095\10
-Apr-2001\1\#\ B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK
\z-propyneN03 plane, stretched at b3lyp/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,r
C,1,aC\H,2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0
,6,rN1,3,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\H,9,B2
,1,A2,2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\ \rCC=1.30798421\rH1
=1.08230185\ aH1=115.27403242\dH1=184.15378848\rC=1.41063325\r0=1.46187
548\rN1=1.20150565\rN2=1.19406693\ aC=119.14758373\ a0=114.04683241\ aN1=
117.11913266\ aN2=111.81242178\ dA=223.96473301\ dB=-0.44468909\ d00=180.8
831489\ B3a=1.46226148\ B2=1.09429225\ B3=1.09921151\ B4=1.09410179\ A3a=53
.04995199\ A2=111.31570939\ A3=110.32257857\ A4=111.24333855\ D3a=182.7272
4074\ D2=-114.15119921\ D3=5.63028116\ D4=125.58352889\ \Version=Cray-J90-
Unicos-G98RevA.7\HF=-397.0178917\ S2=0.75892\ S2-1=0.\ S2A=0.75004\RMSD=2
.928e-10\RMSF=1.213e-05\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\
```

A.3.3.3.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\17-Apr
-2001\1\#\ B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-p
ropyneN03 plane, stretched at b3lyp/cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC
\H,2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1
,3,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\H,9,B2,1,A2,
2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\ \rCC=1.31663357\rH1=1.091
48285\ aH1=115.57350313\dH1=183.9370416\rC=1.40866005\r0=1.45980737\rN1
=1.20446123\rN2=1.19754156\ aC=119.16095957\ a0=113.92378562\ aN1=117.157
2673\ aN2=111.67200764\ dA=220.64939937\ dB=-0.83620559\ d00=180.85526853\
B3a=1.46613702\ B2=1.10309507\ B3=1.10788367\ B4=1.10281859\ A3a=52.327450
61\ A2=111.45004049\ A3=110.16710957\ A4=111.36259034\ D3a=182.6120543\ D2=
-114.14632209\ D3=5.6036119\ D4=125.54008503\ \Version=Cray-J90-Unicos-G9
8RevA.7\HF=-396.9368639\ S2=0.759397\ S2-1=0.\ S2A=0.750043\RMSD=1.040e-0
9\RMSF=7.645e-05\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\
```

A.3.3.3.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\24
-Apr-2001\1\#\ B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CH
ECK\z-propyneN03 plane, stretched at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC
\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,
dA,0\0,6,rN1,3,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\
H,9,B2,1,A2,2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\ \rCC=1.314420
96\rH1=1.08805545\ aH1=115.08511642\dH1=184.28620993\rC=1.41582923\r0=1
.44975083\rN1=1.20751508\rN2=1.20153694\ aC=119.13148878\ a0=113.9621826
\ aN1=117.30243123\ aN2=112.04976097\ dA=223.11761333\ dB=0.29135408\ d00=1
80.75410357\ B3a=1.4654262\ B2=1.09994615\ B3=1.10510192\ B4=1.09978135\ A3
a=53.88327906\ A2=111.15881719\ A3=110.36265855\ A4=111.05359479\ D3a=182.
7486956\ D2=-114.94916447\ D3=4.91918672\ D4=124.87213193\ \Version=Cray-J
90-Unicos-G98RevA.7\HF=-396.9699529\ S2=0.759075\ S2-1=0.\ S2A=0.750043\R
MSD=6.224e-09\RMSF=4.357e-05\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=0\
```

A.3.3.3.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

      | total energy      = -396.87051144483 |
      -----
      : kinetic energy    = 394.58733067429 :
      : potential energy  = -791.45784211912 :
      : virial theorem    = 1.99424703851 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75835094

```

A.3.3.3.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

      | total energy      = -396.89907069658 |
      -----
      : kinetic energy    = 395.21424220079 :
      : potential energy  = -792.11331289737 :
      : virial theorem    = 1.99575502031 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75871638

```

A.3.3.3.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\18-Dec-200
3\0\#\ QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXD
ISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\z-propyneN03 plane, stretched at
qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C, -1.9620177539,0.5164453371,
-0.1083477023\C, -0.7106913583,0.7231016764, -0.4586920247\H, -0.30002326
8,1.6722936284, -0.7971388916\0,0.1820869816, -0.3696067102, -0.501048628
5\N,1.4924328593, -0.0849642386,0.0716752656\0,1.6731094823,1.024528117
8,0.508883627\0,2.2259868657, -1.0324275962,0.0060756806\C, -2.891567726
,-0.5171247359,0.3568825778\H, -3.6687573709, -0.7216814914, -0.394229826
6\H, -2.3489724523, -1.4597188727,0.5528464796\H, -3.3930825307, -0.210627
7504,1.2864528428\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-394.764020
6\MP2=-395.9282551\MP3=-395.9321766\MP4D=-395.9653433\MP4DQ=-395.93621
57\PUHF=-394.775404\PMP2-0=-395.9383549\PMP3-0=-395.940109\MP4SDQ=-395
.9576552\QCISD=-395.9641267\S2=0.933187\S2-1=0.890985\S2A=0.756669\RMS
D=2.532e-09\PG=C01 [X(C3H4N103)]\@

```

A.3.3.3.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\10-Apr-2
003\0\#\ CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT
MAXDISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\z-propyneN03 plane, stretche
d at ccsd(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C, -1.9620177539,0.51644
53371, -0.1083477023\C, -0.7106913583,0.7231016764, -0.4586920247\H, -0.30
0023268,1.6722936284, -0.7971388916\0,0.1820869816, -0.3696067102, -0.501
0486285\N,1.4924328593, -0.0849642386,0.0716752656\0,1.6731094823,1.024
5281178,0.508883627\0,2.2259868657, -1.0324275962,0.0060756806\C, -2.891
567726, -0.5171247359,0.3568825778\H, -3.6687573709, -0.7216814914, -0.394
2298266\H, -2.3489724523, -1.4597188727,0.5528464796\H, -3.3930825307, -0.
2106277504,1.2864528428\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-394.
7640206\MP2=-395.9282551\MP3=-395.9321766\MP4D=-395.9653433\MP4DQ=-395
.9362157\PUHF=-394.7754039\PMP2-0=-395.9383549\PMP3-0=-395.940109\MP4S
DQ=-395.9576552\CCSD=-395.9588308\CCSD(T)=-396.0131768\S2=0.933187\S2-
1=0.890984\S2A=0.756669\RMSD=7.660e-09\PG=C01 [X(C3H4N103)]\@

```

A.3.3.4 PÜz

A.3.3.4.a) UHF/3-21G

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\3-21G\C3H4N103(2)\SUNOC095\30-Mar-2001
\1\#\ UHF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-propyneN03
ts of prop6311-fzplkr at uhf/3-21g\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,2,rH1
,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,3,aN1,2
,dB,0\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2,D2,0\H
,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\|rCC=1.25569974\rH1=1.0574004\aH1
=102.05229165\dH1=178.55020141\r0=1.40813087\rN1=1.289608\rN2=1.314760
12\|aC=112.14919152\|a0=106.07772578\|aN1=119.73809678\|aN2=116.64932492\|d
A=72.30241239\|dB=80.08601605\|d00=181.73993752\|B3a=1.47334951\|B2=1.0833
4269\|B3=1.08478989\|B4=1.08353162\|A3a=62.98271046\|A2=110.77274923\|A3=10
9.42561479\|A4=110.51154727\|D3a=178.92765952\|D2=-130.67532327\|D3=-10.73
035651\|D4=109.12318766\|rC=1.9\|Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\|HF=-3
92.4518894\|S2=1.936039\|S2-1=0.\|S2A=1.97264\|RMSD=1.541e-10\|RMSF=1.680e-
03\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=1\|
```

A.3.3.4.b) UHF/6-31G*

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\6-31G(d)\C3H4N103(2)\SUNOC095\02-Apr-2
001\1\#\ UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-propyn
eN03 ts of prop6311-fzplkr at uhf/6-31g*\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\H,
2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,6,rN1,3,
aN1,2,dB,0\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\H,9,B2,1,A2,2,D
2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\|rCC=1.22936606\rH1=1.059135
9\|aH1=98.5206758\|dH1=179.5167763\r0=1.32993499\rN1=1.19941511\rN2=1.20
710527\|aC=107.35809015\|a0=104.81684555\|aN1=119.02423131\|aN2=114.697517
53\|dA=98.49487832\|dB=57.13933749\|d00=177.91408221\|B3a=1.46781833\|B2=1.
08346201\|B3=1.08487118\|B4=1.08354035\|A3a=76.16584675\|A2=110.63417316\|A
3=109.85790538\|A4=110.41426467\|D3a=179.90968808\|D2=-122.1703014\|D3=-2.
19118089\|D4=117.54367563\|rC=1.99673622\|Version=Cray-J90-Unicos-G98Rev
A.7\|HF=-394.661172\|S2=1.344668\|S2-1=0.\|S2A=1.043055\|RMSD=1.498e-09\|RMS
F=2.017e-05\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=1\|
```

A.3.3.4.c) UHF/6-311G**

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C3H4N103(2)\SUNOC095\02-Ap
r-2001\1\#\ UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-p
ropyneN03 ts of prop6311-fzplkr at uhf/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,
1,aC\H,2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,6
,rN1,3,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\H,9,B2,1
,A2,2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\|rCC=1.22764223\rH1=1
.05910138\|aH1=98.88544736\|dH1=179.37808108\r0=1.3282018\rN1=1.19316846
\rN2=1.20038225\|aC=107.27552234\|a0=105.76571473\|aN1=118.84943868\|aN2=1
14.8744616\|dA=95.86003862\|dB=58.96383224\|d00=178.0890964\|B3a=1.4657643
4\|B2=1.08358601\|B3=1.08533872\|B4=1.08364031\|A3a=75.54998356\|A2=110.512
10823\|A3=109.55534648\|A4=110.24625497\|D3a=179.88762224\|D2=-124.3991129
6\|D3=-4.47292765\|D4=115.20506852\|rC=1.96953643\|Version=Cray-J90-Unico
s-G98RevA.7\|HF=-394.7649607\|S2=1.330177\|S2-1=0.\|S2A=1.021477\|RMSD=3.21
4e-10\|RMSF=1.906e-05\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=1\|
```

A.3.3.4.d) B3-LYP/6-311G**

```

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C3H4N103(2)\SUNOC095\09
-Apr-2001\1\#\# B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK
\z-propyneN03 ts of prop6311-fzplkr at b3lyp/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\
0,2,rC,1,aC\H,2,rH1,3,aH1,1,dH1,0\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,d
A,0\0,6,rN1,3,aN1,2,dB,0\0,6,rN2,3,aN2,7,d00,0\C,1,B3a,5,A3a,2,D3a,0\H
,9,B2,1,A2,2,D2,0\H,9,B3,1,A3,2,D3,0\H,9,B4,1,A4,2,D4,0\|rCC=1.225806\
rH1=1.06467017\|aH1=95.90940159\dH1=180.03204007\r0=1.34496354\rN1=1.21
361475\rN2=1.21650724\|aC=104.77196643\|a0=112.00901832\|aN1=119.65840247
\|aN2=112.79297247\|dA=121.23312397\|dB=0.54112277\|d00=179.38209318\|B3a=1
.44704471\|B2=1.09307222\|B3=1.09656934\|B4=1.09320538\|A3a=81.11701903\|A2
=111.23336018\|A3=109.2700044\|A4=111.26461134\|D3a=179.54618547\|D2=-116.
81825662\|D3=2.41539461\|D4=121.49655304\rC=2.04582401\|Version=Cray-J90
-Unicos-G98RevA.7\|HF=-396.9900437\|S2=0.763729\|S2-1=0.\|S2A=0.75008\RMSD
=2.910e-10\RMSF=1.604e-05\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=1\

```

A.3.3.4.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\17-Dec-2002\0\
#\# B3LYP/CC-PVDZ GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK FREQ=NORAMAN\z-propyneN03
ts of prop6311-fzplkr at b3lyp/cc-pvdz\0,2\C,-1.4013687878,-0.591104
0482,-1.351117616\C,-1.4025726555,-0.6094324852,-0.1183047588\0,0.6330
008136,-0.5868940202,0.3913083921\H,-1.747595973,-0.5871673735,0.89838
5413\N,0.9361902399,0.4824872872,1.1363625075\0,0.0677127669,1.2781269
328,1.4366772736\0,2.1168901507,0.5158825022,1.446641893\C,-1.19229364
89,-0.5831999713,-2.7872619332\H,-1.6176313356,0.3223681003,-3.2480209
608\H,-0.1083706785,-0.5979794657,-2.9997070897\H,-1.6431529886,-1.469
1365616,-3.2621095371\|Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\|HF=-396.90
52731\|S2=0.763182\|S2-1=0.\|S2A=0.750077\RMSD=7.819e-10\RMSF=3.523e-04\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=1\

```

A.3.3.4.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\19-Dec-2002
\0\#\# B3LYP/AUG-CC-PVDZ GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK FREQ=NORAMAN\z-pr
opyneN03 ts of prop6311-fzplkr at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,2\C,-1.41968674
84,-0.6049096028,-1.3610615907\C,-1.4352612165,-0.5987593972,-0.129208
6614\0,0.6325112452,-0.5521987278,0.3621153581\H,-1.7695710552,-0.6007
377709,0.8882299839\N,0.9486224253,0.4814007105,1.1434392643\0,0.08704
16504,1.2767502747,1.4761889091\0,2.1325874476,0.5002071787,1.45449184
45\C,-1.1972239444,-0.5945188375,-2.7957715334\H,-1.6285594976,0.30542
81647,-3.2551259428\H,-0.11324045,-0.5980807037,-2.9942886212\H,-1.633
0772645,-1.4853574442,-3.2690084499\|Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.1
1.4\|HF=-396.9412496\|S2=0.761992\|S2-1=0.\|S2A=0.75007\RMSD=1.654e-09\RMS
F=2.846e-06\...
\PG=C01 [X(C3H4N103)]\NImag=1\

```

A.3.3.4.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-396.84322265794	

:	kinetic energy	=	394.55320315196	:
:	potential energy	=	-791.39642580990	:
:	virial theorem	=	1.99422941007	:


```

      : wavefunction norm =      1.000000000000 :
<S*S> 0.76205157

```

A.3.3.4.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

      | total energy      = -396.87165954437 |
      -----
      : kinetic energy    =   395.17964608265 :
      : potential energy  = -792.05130562702 :
      : virial theorem    =    1.99573662311 :
      : wavefunction norm =    1.000000000000 :
<S*S> 0.76211223

```

A.3.3.4.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\18-Dec-200
3\0\#\# QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXD
ISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\z-propyneN03 ts of prop6311-fzpl
kr at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C,-1.4196867484,-0.60490
96028,-1.3610615907\C,-1.4352612165,-0.5987593972,-0.1292086614\0,0.63
25112452,-0.5521987278,0.3621153581\H,-1.7695710552,-0.6007377709,0.88
82299839\N,0.9486224253,0.4814007105,1.1434392643\0,0.0870416504,1.276
7502747,1.4761889091\0,2.1325874476,0.5002071787,1.4544918445\C,-1.197
2239444,-0.5945188375,-2.7957715334\H,-1.6285594976,0.3054281647,-3.25
51259428\H,-0.11324045,-0.5980807037,-2.9942886212\H,-1.6330772645,-1.
4853574442,-3.2690084499\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-394
.7195886\MP2=-395.878685\MP3=-395.8857181\MP4D=-395.9179963\MP4DQ=-395
.8883744\PUHF=-394.737521\PMP2-0=-395.8941726\PMP3-0=-395.8970261\MP4S
DQ=-395.9122957\QCISD=-395.9243721\S2=0.957831\S2-1=0.896855\S2A=0.776
991\RMSD=4.888e-09\PG=C01 [X(C3H4N103)]\@

```

A.3.3.4.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C3H4N103(2)\SUNOC095\14-Apr-2
003\0\#\# CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT
MAXDISK=2044MB TRANSFORMATION=FULLDIRECT\z-propyneN03 ts of prop6311-
fzplkr at ccSD(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C,-1.4196867484,-0
.6049096028,-1.3610615907\C,-1.4352612165,-0.5987593972,-0.1292086614\
0,0.6325112452,-0.5521987278,0.3621153581\H,-1.7695710552,-0.600737770
9,0.8882299839\N,0.9486224253,0.4814007105,1.1434392643\0,0.0870416504
,1.2767502747,1.4761889091\0,2.1325874476,0.5002071787,1.4544918445\C,
-1.1972239444,-0.5945188375,-2.7957715334\H,-1.6285594976,0.3054281647
,-3.2551259428\H,-0.11324045,-0.5980807037,-2.9942886212\H,-1.63307726
45,-1.4853574442,-3.2690084499\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\H
F=-394.7195886\MP2=-395.878685\MP3=-395.8857181\MP4D=-395.9179963\MP4D
Q=-395.8883744\PUHF=-394.737521\PMP2-0=-395.8941726\PMP3-0=-395.897026
1\MP4SDQ=-395.9122957\CCSD=-395.9173984\CCSD(T)=-395.9739444\S2=0.9578
31\S2-1=0.896855\S2A=0.776991\RMSD=7.533e-09\PG=C01 [X(C3H4N103)]\@

```

A.3.4 Archiveinträge für die Strukturen zur Addition von NO₃[•] an 2-Butin

A.3.4.1 2-Butin

A.3.4.1.a) RHF/3-21G

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\RHF\3-21G\C4H6\TIM\15-Feb-2001\1\#\ RHF/3-21G FRE
Q=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\butyne at rhf/3-21g\0,1\X\C,1,
2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\C,3,B3a,4,90.,2,180.,0\H,5,B2,3,A
2,4,120.,0\H,5,B2,3,A2,4,-120.,0\H,5,B2,3,A2,4,0.,0\C,2,B3a,1,90.,3,18
0.,0\H,9,B2,2,A2,1,-120.,0\H,9,B2,2,A2,1,120.,0\H,9,B2,2,A2,1,0.,0\rC
3=1.18886584\B3a=1.46712184\B2=1.08434773\A2=110.58085155\Version=DEC
-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-154.0536516\RMSD=2.744e-10\RMSF=1.744e-05\...
\PG=D03H [C3(C1C1.C1C1),3SGV(H2)]\NImag=0\
```

A.3.4.1.b) RHF/6-31G*

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\RHF\6-31G(d)\C4H6\TIM\18-Feb-2001\1\#\ RHF/6-31G*
FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\butyne at rhf/6-31g*\0,1\X
\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\C,3,B3a,4,90.,2,180.,0\H,5,B
2,3,A2,4,120.,0\H,5,B2,3,A2,4,-120.,0\H,5,B2,3,A2,4,0.,0\C,2,B3a,1,90.
,3,180.,0\H,9,B2,2,A2,1,-120.,0\H,9,B2,2,A2,1,120.,0\H,9,B2,2,A2,1,0.,
0\rC3=1.18793207\B3a=1.46927495\B2=1.08439859\A2=110.78155082\Versio
n=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-154.9092513\RMSD=3.636e-10\RMSF=2.275e-0
5\...
\PG=D03H [C3(C1C1.C1C1),3SGV(H2)]\NImag=0\
```

A.3.4.1.c) RHF/6-311G**

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\RHF\6-311G(d,p)\C4H6\TIM\20-Feb-2001\1\#\ RHF/6-3
11G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\butyne at rhf/6-311g**
\0,1\X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\C,3,B3a,4,90.,2,180.,
0\H,5,B2,3,A2,4,120.,0\H,5,B2,3,A2,4,-120.,0\H,5,B2,3,A2,4,0.,0\C,2,B3
a,1,90.,3,180.,0\H,9,B2,2,A2,1,-120.,0\H,9,B2,2,A2,1,120.,0\H,9,B2,2,A
2,1,0.,0\rC3=1.18494424\B3a=1.46776943\B2=1.0844718\A2=110.62407504\
Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-154.9487852\RMSD=4.422e-10\RMSF=1.
302e-05\...
\PG=D03H [C3(C1C1.C1C1),3SGV(H2)]\NImag=0\
```

A.3.4.1.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\ MARCCENTRE-BNET4\Freq\RB3LYP\6-311G(d,p)\C4H6\HERB\21-Feb-2001\1\
\# B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\butyne at
b3lyp/6-311g**\0,1\X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\C,3,B3a
,4,90.,2,180.,0\H,5,B2,3,A2,4,120.,0\H,5,B2,3,A2,4,-120.,0\H,5,B2,3,A2
,4,0.,0\C,2,B3a,1,90.,3,180.,0\H,9,B2,2,A2,1,-120.,0\H,9,B2,2,A2,1,120
.,0\H,9,B2,2,A2,1,0.,0\rC3=1.20298286\B3a=1.45881014\B2=1.0941499\A2=
111.2095947\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-156.0249372\RMSD=6.91
9e-10\RMSF=1.059e-05\...
\PG=D03H [C3(C1C1.C1C1),3SGV(H2)]\NImag=0\
```

A.3.4.1.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET05\Freq\RB3LYP\CC-pVDZ\C4H6\HERB\23-Feb-2001\1\#\
B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\butyne at b3ly
p/cc-pvdz\0,1\X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\C,3,B3a,4,90
```

```

.,2,180.,0\H,5,B2,3,A2,4,120.,0\H,5,B2,3,A2,4,-120.,0\H,5,B2,3,A2,4,0.
,0\C,2,B3a,1,90.,3,180.,0\H,9,B2,2,A2,1,-120.,0\H,9,B2,2,A2,1,120.,0\H
,9,B2,2,A2,1,0.,0\rc3=1.21383533\B3a=1.46184758\B2=1.10272216\A2=111.
32935226\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-155.9844091\RMSD=2.540e-
09\RMSF=1.778e-05\...
\PG=D03H [C3(C1C1.C1C1),3SGV(H2)]\NImag=0\

```

A.3.4.1.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\ MARCCENTRE-BNET4\Freq\RB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C4H6\HERB\24-Feb-2001\1\
\# B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\butyne
at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,1\X\C,1,2.\C,2,rC3,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\C
,3,B3a,4,90.,2,180.,0\H,5,B2,3,A2,4,120.,0\H,5,B2,3,A2,4,-120.,0\H,5,B
2,3,A2,4,0.,0\C,2,B3a,1,90.,3,180.,0\H,9,B2,2,A2,1,-120.,0\H,9,B2,2,A2
,1,120.,0\H,9,B2,2,A2,1,0.,0\rc3=1.21431091\B3a=1.46343064\B2=1.09969
845\A2=111.0553444\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-155.993834\RMS
D=6.656e-09\RMSF=5.821e-07\...
\PG=D03H [C3(C1C1.C1C1),3SGV(H2)]\NImag=0\

```

A.3.4.1.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-155.93285242544	

:	kinetic energy	=	154.84650877796	:
:	potential energy	=	-310.77936120340	:
:	virial theorem	=	1.99303325995	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

A.3.4.1.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

	total energy	=	-155.94347605746	

:	kinetic energy	=	155.01398230237	:
:	potential energy	=	-310.95745835983	:
:	virial theorem	=	1.99403954703	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

A.3.4.1.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\SP\RQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C4H6\SUNOC095\17-Mar-1
901\0\#\# QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\
butyne at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/accpvdz\0,1\X\C,1,2.\C,2,1.2143109
051,1,90.\X,3,2.,2,90.,1,0.,0\C,3,1.4634306448,4,90.,2,180.,0\H,5,1.09
96984546,3,111.0553444,4,120.,0\H,5,1.0996984546,3,111.0553444,4,-120.
,0\H,5,1.0996984546,3,111.0553444,4,0.,0\C,2,1.4634306448,1,90.,3,180.
,0\H,9,1.0996984546,2,111.0553444,1,-120.,0\H,9,1.0996984546,2,111.055
3444,1,120.,0\H,9,1.0996984546,2,111.0553444,1,0.,0\Version=CrayXMP-U
nicos-G94RevD.2\State=1-A1'\HF=-154.9247334\MP2=-155.4823289\MP3=-155.
5153935\MP4D=-155.531166\MP4DQ=-155.5179182\MP4SDQ=-155.5220806\QCISD=
-155.5232297\RMSD=8.254e-09\PG=D03H [C3(C1C1.C1C1),3SGV(H2)]\#@

```

A.3.4.1.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\RCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C4H6\SUNOC095\22-Apr-2003\0\
\# CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT SCF=TIGHT MAXDISK=2044MB TRAN
SFORMATION=FULLDIRECT\butyne at ccSD(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\
\0,1\C,0.,0.,0.6071554537\C,0.,0.,-0.6071554537\C,0.,0.,-2.0705860975\

```

H, 0., 1.0262757996, -2.465674282\H, 0.8887809137, -0.5131378998, -2.465674282\H, -0.8887809137, -0.5131378998, -2.465674282\C, 0., 0., 2.0705860975\H, 0., 1.0262757996, 2.465674282\H, 0.8887809137, -0.5131378998, 2.465674282\H, -0.8887809137, -0.5131378998, 2.465674282\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\State=1-A1'\HF=-154.9247334\MP2=-155.4823289\MP3=-155.5153935\MP4D=-155.531166\MP4DQ=-155.5179182\MP4SDQ=-155.5220806\CCSD=-155.522311\CCSD(T)=-155.5457651\RMSD=9.160e-09\PG=D03H [C3(C1C1.C1C1),3SGV(H2)]\@

A.3.4.2 B1

A.3.4.2.a) UHF/3-21G

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\3-21G\C4H6N103(2)\TIM\03-Feb-2001\1\#\ UHF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\e-butyneN03 plane, folded at uhf/3-21g\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\\rCC=1.31620049\rC=1.4362646\r0=1.39846281\rN1=1.22906034\rN2=1.22105502\ac=125.26197555\ao=120.90983617\aN1=118.71350312\aN2=112.71906931\d0=-5.42974968\dA=2.33678097\dB=-0.18815076\d00=180.01334647\B3a=1.48438961\B2=1.08415626\B3=1.08415784\B4=1.0863651\A3a=136.2466567\A2=110.26247978\A3=110.27238269\A4=111.98446037\D3a=185.33619189\D2=-120.62795239\D3=120.3857458\D4=-0.13093513\B3b=1.50658546\B5=1.07993652\B6=1.08314989\B7=1.08315212\A3b=128.6073443\A5=110.39291105\A6=109.92602946\A7=109.91568919\D3b=174.95907178\D5=-0.14186726\D6=120.330708\D7=239.37394492\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-431.2841029\S2=0.967\S2-1=0.\S2A=0.758\RMSD=3.419e-09\RMSF=2.289e-05\...\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

A.3.4.2.b) UHF/6-31G*

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-31G(d)\C4H6N103(2)\TIM\07-Feb-2001\1\#\ UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\e-butyneN03 plane, folded at uhf/6-31g*\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\\rCC=1.32252717\rC=1.40978515\r0=1.34234587\rN1=1.18393886\rN2=1.17628344\ac=116.32628762\ao=116.51455453\aN1=118.26688391\aN2=113.37208251\d0=-50.33465583\dA=102.57021418\dB=-1.34522242\d00=179.91667622\B3a=1.48097741\B2=1.08468176\B3=1.0845996\B4=1.08707662\A3a=138.3849028\A2=110.63458131\A3=110.49985978\A4=111.48719575\D3a=225.55201431\D2=-121.17227408\D3=119.37136506\D4=-0.82257937\B3b=1.49930987\B5=1.08205745\B6=1.08525142\B7=1.08383221\A3b=129.2570253\A5=110.59372187\A6=110.09959284\A7=110.74764597\D3b=135.60552901\D5=-0.11946004\D6=119.8357743\D7=239.72590539\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-433.7529472\S2=0.977\S2-1=0.\S2A=0.758\RMSD=4.306e-10\RMSF=1.694e-06\...\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

A.3.4.2.c) UHF/6-311G**

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C4H6N103(2)\TIM\14-Feb-2001\1\#\ UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\e-butyneN03 pla

ne, folded at uhf/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\|rCC=1.31911393\rC=1.40852565\r0=1.34301918\rN1=1.17738907\rN2=1.1680536\aC=116.36488623\ao=116.66677305\aN1=118.17773194\aN2=113.35212457\d0=-55.07195139\dA=102.61398695\dB=-0.64598502\d00=179.86921917\B3a=1.47954996\B2=1.084924\B3=1.08483018\B4=1.08748231\A3a=138.7080479\A2=110.51937164\A3=110.37070488\A4=111.29377291\D3a=230.44298328\D2=-121.15927027\D3=119.32381287\D4=-0.83452253\B3b=1.49820715\B5=1.08226798\B6=1.0856766\B7=1.08416539\A3b=129.07164715\A5=110.55810745\A6=109.87209858\A7=110.64656215\D3b=130.79220633\D5=0.20859729\D6=120.13859734\D7=240.00998696\|Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-433.8635008\S2=0.961\S2-1=0.\S2A=0.757\RMSD=2.760e-09\RMSF=5.115e-06\...\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

A.3.4.2.d) B3-LYP/6-311G**

1\1\ MARCCENTRE-BNET1\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C4H6N103(2)\HERB\24-Mar-2001\1\|# B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|e-butyneN03 plane, folded at b3lyp/6-311g**\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\|rCC=1.31121722\rC=1.41384209\r0=1.46890835\rN1=1.20128848\rN2=1.19370675\aC=117.41458944\ao=114.10083461\aN1=117.25105442\aN2=111.84611991\d0=-64.23516785\dA=102.9331598\dB=-3.23620275\d00=180.13045671\B3a=1.46246712\B2=1.09458212\B3=1.09442819\B4=1.10039048\A3a=142.92620572\A2=111.19532011\A3=111.03750126\A4=111.4547637\D3a=237.75959504\D2=-119.54856869\D3=120.63237872\D4=0.6045904\B3b=1.50344669\B5=1.09104496\B6=1.0938745\B7=1.09337751\A3b=127.92353536\A5=111.13350974\A6=110.03173587\A7=110.36896022\D3b=120.71403119\D5=1.10878724\D6=121.54228033\D7=241.03887314\|Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-436.3477402\S2=0.76\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=3.962e-09\RMSF=2.571e-05\...\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

A.3.4.2.e) B3-LYP/cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-ANET07\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C4H6N103(2)\HERB\18-Apr-2001\1\|# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|e-butyn eN03 plane, folded at b3lyp/cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\|rCC=1.32029291\rC=1.41290538\r0=1.46726884\rN1=1.2043684\rN2=1.19721014\aC=117.3537708\ao=113.84009143\aN1=117.21868594\aN2=111.77338637\d0=-74.12337454\dA=103.81050438\dB=-2.94095768\d00=180.05321666\B3a=1.46579789\B2=1.10328333\B3=1.10314067\B4=1.10886439\A3a=142.37553906\A2=111.2732672\A3=111.15217466\A4=111.4223847\D3a=247.3310325\D2=-119.38985561\D3=120.82868827\D4=0.77098806\B3b=1.50463306\B5=1.09939874\B6=1.10264647\B7=1.1020349\A3b=127.6104546\A5=111.18349541\A6=110.14634093\A7=110.36584163\D3b=110.96256374\D5=1.12641033\D6=121.6972866\D7=240.97327617\|Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-436.2568273\S2=0.76\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=4.704e-09\RMSF=2.445e-05\...

\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

A.3.4.2.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\ MARCCENTRE-BNET3\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C4H6N103(2)\HERB\04-May-2001\1\#\ B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\ e-butyneN03 plane, folded at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\ \rCC=1.31794966\rC=1.41881704\r0=1.4568887\rN1=1.20710952\rN2=1.20112406\ aC=117.01748098\ a0=114.05590097\ aN1=117.37084952\ aN2=112.12806556\ d0=-96.96492431\ dA=103.85863428\ dB=-4.39456468\ d00=180.15002207\ B3a=1.46565518\ B2=1.10016899\ B3=1.10002071\ B4=1.10613193\ A3a=142.81689306\ A2=111.10447052\ A3=110.96008805\ A4=111.21399348\ D3a=270.44570427\ D2=-119.62911923\ D3=120.51858425\ D4=0.50048352\ B3b=1.50440096\ B5=1.09680137\ B6=1.09970052\ B7=1.09884969\ A3b=128.15445323\ A5=110.60535489\ A6=110.12190929\ A7=110.67678902\ D3b=89.00724086\ D5=-0.90834575\ D6=119.25775633\ D7=239.04723804\ \Version=DEC-AXP-0SF/1-G94RevE.2\HF=-436.2923724\S2=0.76\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=6.026e-09\RMSF=6.135e-05\...
 \PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

A.3.4.2.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

		total energy	=	-436.17490197354	

	:	kinetic energy	=	433.63067196275	:
	:	potential energy	=	-869.80557393629	:
	:	virial theorem	=	1.99416695000	:
	:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:
<S*S>		0.75916705			

A.3.4.2.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

		total energy	=	-436.20620882808	

	:	kinetic energy	=	434.28947614863	:
	:	potential energy	=	-870.49568497671	:
	:	virial theorem	=	1.99560590234	:
	:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:
<S*S>		0.75912285			

A.3.4.2.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C4H6N103(2)\SUNOC095\12-Dec-2003\0\#\ QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXD ISK=2044MB\ e-butyneN03 plane, stretched at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\C,1.5865385032,-0.6236481831,-0.2068750409\C,0.6618551785,0.3120088993,-0.2874845329\0,-0.5813621262,-0.0582909004,-0.8622284707\N,-1.650413593,-0.2513042733,0.1085441483\0,-1.3616628411,-0.1618103975,1.277187484\0,-2.7042147536,-0.4833016574,-0.419072502\C,2.9908310652,-0.8501925936,0.1463743551\H,3.5571768669,-1.2409705764,-0.7120642343\H,3.0778630799,-1.5792844663,0.9654567868\H,3.4772666625,0.0874413421,0.4746286347\C,0.7880380809,1.7742881989,0.0427265493\H,1.7994856408,2.0035218722,0.3996565399\H,0.5828641391,2.3828025956,-0.849996877

```
2\H,0.0725795625,2.0581048597,0.8269700371\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G9
8RevA.11.4\HF=-433.8086838\MP2=-435.1224187\MP3=-435.1371517\MP4D=-435
.1740905\MP4DQ=-435.1415964\PUHF=-433.8209808\PMP2-0=-435.1333526\PMP3
-0=-435.145745\MP4SDQ=-435.1642484\QCISD=-435.1711389\S2=0.950046\S2-1
=0.904652\S2A=0.757887\RMSD=6.066e-09\PG=C01 [X(C4H6N103)]\@
```

A.3.4.2.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C4H6N103(2)\SUNOC095\22-Apr-2
003\0\#\ CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT
MAXDISK=2044MB\\e-butyneN03 plane, stretched at ccsd(t)/aug-cc-pvdz//b
3lyp/augccpvdz\0,2\C,1.5865385032,-0.6236481831,-0.2068750409\C,0.661
8551785,0.3120088993,-0.2874845329\0,-0.5813621262,-0.0582909004,-0.86
22284707\N,-1.650413593,-0.2513042733,0.1085441483\0,-1.3616628411,-0.
1618103975,1.277187484\0,-2.7042147536,-0.4833016574,-0.419072502\C,2.
9908310652,-0.8501925936,0.1463743551\H,3.5571768669,-1.2409705764,-0.
7120642343\H,3.0778630799,-1.5792844663,0.9654567868\H,3.4772666625,0.
0874413421,0.4746286347\C,0.7880380809,1.7742881989,0.0427265493\H,1.7
994856408,2.0035218722,0.3996565399\H,0.5828641391,2.3828025956,-0.849
9968772\H,0.0725795625,2.0581048597,0.8269700371\\Version=NEC-SX-SUPER
-UX-G98RevA.11.4\HF=-433.8086838\MP2=-435.1224188\MP3=-435.1371517\MP4
D=-435.1740906\MP4DQ=-435.1415964\PUHF=-433.8209808\PMP2-0=-435.133352
6\PMP3-0=-435.145745\MP4SDQ=-435.1642484\CCSD=-435.1656505\CCSD(T)=-43
5.226121\S2=0.950045\S2-1=0.904652\S2A=0.757887\RMSD=9.715e-09\PG=C01
[X(C4H6N103)]\@
```

A.3.4.3 B2

A.3.4.3.a) UHF/3-21G

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\3-21G\C4H6N103(2)\TIM\05-Feb-2001\1\#\ UHF/3-
21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\z-butyneN03 plane, stret
ched at uhf/3-21g\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,
r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,2,A3
a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2
,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A
7,1,D7,0\\rCC=1.31935732\rC=1.45489635\r0=1.42388327\rN1=1.28749901\rN
2=1.29004072\aN1=117.21710535\aN2=110.24477589\aN1=117.27311914\aN2=117.
5012499\d0=-193.05376859\dA=263.55634263\dB=86.38702404\d00=179.290750
89\B3a=1.48442077\B2=1.08422436\B3=1.08415819\B4=1.08379584\A3a=135.44
855919\A2=110.87215475\A3=109.50511717\A4=110.72435471\D3a=195.3798996
9\D2=-104.19665911\D3=16.21883725\D4=135.76711129\B3b=1.49581932\B5=1.
08420487\B6=1.08088907\B7=1.08439164\A3b=128.89086618\A5=110.18583432\
A6=110.34082595\A7=110.34516468\D3b=-14.36254282\D5=-117.71227551\D6=2
.85823977\D7=123.48473085\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-431.309
3903\S2=1.761\S2-1=0.\S2A=1.356\RMSD=1.722e-09\RMSF=1.864e-06\...
\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\
```

A.3.4.3.b) UHF/6-31G*

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-31G(d)\C4H6N103(2)\TIM\09-Feb-2001\1\#\ UHF
/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\\z-butyneN03 plane, s
tretched at uhf/6-31g*\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0
\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a
,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,
```

```

0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B
7,2,A7,1,D7,0\|rCC=1.32143383|rC=1.41626812|r0=1.34316815|rN1=1.183534
94|rN2=1.17660281|aC=116.84575469|a0=116.66083897|aN1=118.23228762|aN2
=113.35425882|d0=-218.22287314|dA=255.56371398|dB=2.66024175|d00=179.7
8816727|B3a=1.48123722|B2=1.08459897|B3=1.08646051|B4=1.08465709|A3a=1
38.30391821|A2=110.69203897|A3=110.73676021|A4=110.67992064|D3a=223.04
848878|D2=-124.84475582|D3=-4.83964888|D4=115.46376165|B3b=1.49512753|
B5=1.0854508|B6=1.08215165|B7=1.08392794|A3b=128.11818125|A5=110.35201
624|A6=109.76776666|A7=111.04907959|D3b=-44.58120254|D5=-119.34474677|
D6=0.45632537|D7=120.47561466||Version=DEC-AXP-0SF/1-G94RevE.2\HF=-433
.7539984|S2=0.967|S2-1=0.|S2A=0.757|RMSD=7.931e-10|RMSF=2.156e-05|...
|PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

```

A.3.4.3.c) UHF/6-311G**

```

1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C4H6N103(2)\TIM\15-Feb-2001\1\|#
UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|z-butyneN03 pla
ne, stretched at uhf/6-311g**\|0,2\C\C,1,rCC|X,1,2.,2,120.\0,2,rC,1,aC
,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,6,d00,0\
C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A
4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0
\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\|rCC=1.3182321|rC=1.41542475|r0=1.3438753|rN1=1.1
768905|rN2=1.16837437|aC=116.72151938|a0=116.86048803|aN1=118.13721434
|aN2=113.3405912|d0=-209.51939088|dA=255.05280084|dB=2.25693292|d00=17
9.79456044|B3a=1.47985026|B2=1.08483526|B3=1.08692234|B4=1.08492083|A3
a=138.51260456|A2=110.5853625|A3=110.46684307|A4=110.58380239|D3a=214.
24861717|D2=-124.69192808|D3=-4.77177273|D4=115.50493357|B3b=1.4939876
8|B5=1.08591523|B6=1.08229523|B7=1.08424595|A3b=128.06892492|A5=110.11
067391|A6=109.68617375|A7=110.96530115|D3b=-35.94511696|D5=-119.603326
83|D6=0.15208962|D7=120.21753377||Version=DEC-AXP-0SF/1-G94RevE.2\HF=-
433.8647908|S2=0.951|S2-1=0.|S2A=0.757|RMSD=4.982e-10|RMSF=2.721e-06|...
|PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

```

A.3.4.3.d) B3-LYP/6-311G**

```

1\1\ MARCCENTRE-ANET07\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C4H6N103(2)\HERB\24-Feb
-2001\1\|# B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\|z-
butyneN03 plane, stretched at b3lyp/6-311g**\|0,2\C\C,1,rCC|X,1,2.,2,1
20.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2
,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,
D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12
,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\|rCC=1.31191014|rC=1.42545376|r0=1
.46993697|rN1=1.20108943|rN2=1.19422877|aC=116.68424485|a0=114.4454611
5|aN1=117.2090277|aN2=111.84623084|d0=-180.56753508|dA=253.63925552|dB
=4.17301562|d00=179.68257398|B3a=1.46313953|B2=1.09446576|B3=1.0990700
7|B4=1.09428996|A3a=142.00792322|A2=111.29256978|A3=110.39229375|A4=11
1.26166443|D3a=184.85927158|D2=-121.41591766|D3=-1.71512066|D4=118.407
01162|B3b=1.49664888|B5=1.09412226|B6=1.09024487|B7=1.09332507|A3b=128
.01340386|A5=110.21159757|A6=110.24641256|A7=110.80534375|D3b=-6.53977
126|D5=-120.64398008|D6=-0.43182463|D7=119.61806757||Version=DEC-AXP-0
SF/1-G94RevE.2\HF=-436.3496358|S2=0.759|S2-1=0.|S2A=0.75|RMSD=2.787e-0
9|RMSF=9.021e-05|...
|PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

```


A.3.4.3.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```

1\1\ MARCCENTRE-BNET4\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C4H6N103(2)\HERB\27-Feb-2001
\1\#\ B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-butyne
N03 plane, stretched at b3lyp/cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2.,2,120.\0,2
,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,4,aN2,
6,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,
8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A
6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\|rCC=1.32105884|rC=1.42281657|r0=1.471063
19|rN1=1.20374045|rN2=1.1973521|aC=116.66094543|a0=114.18435907|aN1=11
7.17375576|aN2=111.7421567|d0=-205.40349734|dA=253.21646341|dB=4.07569
395|d00=179.71250423|B3a=1.46691353|B2=1.10315959|B3=1.10753909|B4=1.1
029515|A3a=141.16314415|A2=111.37939349|A3=110.29795274|A4=111.3539731
\D3a=209.47095105\D2=-120.99578603\D3=-1.28608737\D4=118.86825421|B3b=
1.49823686|B5=1.10289223|B6=1.09873894|B7=1.10201359|A3b=127.63659703|
A5=110.34320958|A6=110.31063822|A7=110.77052514|D3b=-31.16991587|D5=-1
21.16165167|D6=-0.78145199|D7=119.33406402\|Version=DEC-AXP-0SF/1-G94R
evE.2\HF=-436.2587618\S2=0.76\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=3.725e-09\RMSF=2.1
16e-05\...
\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

```

A.3.4.3.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\ MARCCENTRE-BNET1\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C4H6N103(2)\HERB\03-Apr-
2001\1\#\ B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-
butyneN03 plane, stretched at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\X,1,2
.,2,120.\0,2,rC,1,aC,3,d0,0\N,4,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,4,aN1,2,dB,0\0,
5,rN2,4,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,2,A3a,3,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,
A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,1,A3b,3,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0
\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\|rCC=1.31833774|rC=1.43067827
|r0=1.45803189|rN1=1.20677284|rN2=1.20165891|aC=116.67454883|a0=114.28
048862|aN1=117.34961859|aN2=112.13350092|d0=-232.1490153|dA=255.562563
97|dB=5.26212258|d00=179.62454435|B3a=1.46612754|B2=1.09991101|B3=1.10
482702|B4=1.09987489|A3a=142.27401395|A2=111.21268588|A3=110.39139083|
A4=111.05885277|D3a=236.90650325\D2=-121.7019173\D3=-1.86765522\D4=118
.16769219|B3b=1.49770424|B5=1.09980285|B6=1.09612998|B7=1.09904668|A3b
=128.21843046|A5=110.37130214|A6=109.83868819|A7=110.9581871|D3b=-58.1
5131742|D5=-118.97626514|D6=1.09641048|D7=121.09418646\|Version=DEC-AX
P-0SF/1-G94RevE.2\HF=-436.293881\S2=0.759\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=5.565e
-09\RMSF=1.524e-05\...
\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=0\

```

A.3.4.3.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

| total energy = -436.17616359974 |
-----
: kinetic energy = 433.63717900922 :
: potential energy = -869.81334260896 :
: virial theorem = 1.99417899280 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75905799

```

A.3.4.3.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

| total energy = -436.20743805907 |
-----

```

```

      : kinetic energy      =      434.29361464801   :
      : potential energy   =     -870.50105270708   :
      : virial theorem     =       1.99561258419   :
      : wavefunction norm =       1.000000000000    :
<S*S> 0.75893308

```

A.3.4.3.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C4H6N103(2)\SUNOC095\13-Dec-200
3\0\#\ QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT SCF=(QC,TIGHT) MAXDISK=204
4MB\z-butyneN03 plane, stretched at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvd
z\0,2\C,-1.8326131678,-0.0666776414,0.1101508587\C,-0.7622292432,0.64
56274601,-0.1812494042\0,0.3205357948,-0.0489057133,-0.8074153977\N,1.
444555722,-0.3296741033,0.0777994393\0,1.316090277,-0.0466550696,1.243
860133\0,2.3681262769,-0.8282696059,-0.5073536023\C,-2.3529877914,-1.4
372623313,0.0947290483\H,-3.2647262235,-1.5099501288,-0.5162159093\H,-
1.6027953727,-2.1291187686,-0.3285778654\H,-2.5999123841,-1.7777115678
,1.111020022\C,-0.571067751,2.1255706036,-0.053407528\H,-0.3599266208,
2.5706764841,-1.0367012215\H,-1.47867995,2.5838938554,0.356080967\H,0.
2695194271,2.3570234135,0.6157310194\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.
11.4\HF=-433.8104393\MP2=-435.1090178\MP3=-435.1311398\MP4D=-435.16621
13\MP4DQ=-435.1353322\PUHF=-433.8325195\PMP2-0=-435.1290916\PMP3-0=-43
5.1471982\MP4SDQ=-435.1587313\QCISD=-435.1726827\S2=1.118178\S2-1=1.04
0894\S2A=0.846467\RMSD=0.000e+00\PG=C01 [X(C4H6N103)]\@

```

A.3.4.3.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```

1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C4H6N103(2)\SUNOC095\06-May-2
003\0\#\ CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT SCF=(QC,TIGHT) MAXDISK
=2044MB\z-butyneN03 plane, stretched at ccSD(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/au
gccpvdz\0,2\C,-1.8326131678,-0.0666776414,0.1101508587\C,-0.762229243
2,0.6456274601,-0.1812494042\0,0.3205357948,-0.0489057133,-0.807415397
7\N,1.444555722,-0.3296741033,0.0777994393\0,1.316090277,-0.0466550696
,1.243860133\0,2.3681262769,-0.8282696059,-0.5073536023\C,-2.352987791
4,-1.4372623313,0.0947290483\H,-3.2647262235,-1.5099501288,-0.51621590
93\H,-1.6027953727,-2.1291187686,-0.3285778654\H,-2.5999123841,-1.7777
115678,1.111020022\C,-0.571067751,2.1255706036,-0.053407528\H,-0.35992
66208,2.5706764841,-1.0367012215\H,-1.47867995,2.5838938554,0.35608096
7\H,0.2695194271,2.3570234135,0.6157310194\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G9
8RevA.11.4\HF=-433.8104393\MP2=-435.1090178\MP3=-435.1311398\MP4D=-435
.1662113\MP4DQ=-435.1353322\PUHF=-433.8325195\PMP2-0=-435.1290916\PMP3
-0=-435.1471982\MP4SDQ=-435.1587313\CCSD=-435.1667776\CCSD(T)=-435.226
8074\S2=1.118178\S2-1=1.040894\S2A=0.846467\RMSD=0.000e+00\PG=C01 [X(C
4H6N103)]\@

```

A.3.4.4 BÜz

A.3.4.4.a) UHF/3-21G

```

1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\3-21G\C4H6N103(2)\SUNOC095\25-Apr-2001
\1\#\ UHF/3-21G FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-butyneN03
ts plane, folded at uhf/3-21g N03plane\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\X,1,
1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,3,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,3,aN2
,6,d00,0\C,1,B3a,4,A3a,2,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H
,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,3,A3b,1,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,

```

```
A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\\rCC=1.26026338\r0=1.40888454\rN1=1.2877
624\rN2=1.31011584\ac=108.20964695\ao=104.79465217\aN1=119.56047099\aN
2=116.74856637\dA=81.69763797\dB=75.59360883\B3a=1.47630471\B2=1.08339
218\B3=1.08470231\B4=1.0836338\A3a=59.02024905\A2=110.88971952\A3=109.
19812106\A4=110.71963949\D3a=178.94251707\D2=-133.63292976\D3=-13.8437
5442\D4=106.03822729\B3b=1.48047613\B5=1.08215254\B6=1.08310408\B7=1.0
8204902\A3b=103.69823224\A5=110.28847454\A6=110.15886482\A7=109.568242
72\D3b=179.85267008\D5=-3.96673468\D6=116.54531401\D7=235.44946323\rC=
1.9\d00=180.\\Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\HF=-431.2801972\S2=1.8
94632\S2-1=0.\S2A=1.859718\RMSD=3.786e-09\RMSF=2.769e-03\...
\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=1\
```

A.3.4.4.b) UHF/6-31G*

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\6-31G(d)\C4H6N103(2)\SUNOC095\27-Apr-2
001\1\#\ UHF/6-31G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-butyne
N03 ts plane, folded at uhf/6-31G*\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\X,1,1.5,
2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,3,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,3,aN2,6,d
00,0\C,1,B3a,4,A3a,2,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B
4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,3,A3b,1,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6,2,A6,1
,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\\rCC=1.22789548\r0=1.32540106\rN1=1.19978606
\rN2=1.20805694\ac=101.68296944\ao=106.43668176\aN1=119.12942245\aN2=1
15.10880988\dA=77.62855431\dB=60.15199827\B3a=1.46846632\B2=1.0836071\
B3=1.08531071\B4=1.08359879\A3a=75.64834618\A2=110.78611036\A3=109.675
51869\A4=110.62361779\D3a=179.44285962\D2=-123.64950224\D3=-3.84322447
\D4=115.8348261\B3b=1.47547844\B5=1.08353116\B6=1.08279914\B7=1.081454
62\A3b=101.29822118\A5=109.66585889\A6=110.1687827\A7=110.16023962\D3b
=178.51377364\D5=-0.75098787\D6=119.17906767\D7=238.89871424\rC=2.0225
6127\d00=178.2943292\\Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\HF=-433.707041
4\S2=1.279899\S2-1=0.\S2A=0.960289\RMSD=8.651e-09\RMSF=4.414e-05\...
\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=1\
```

A.3.4.4.c) UHF/6-311G**

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UHF\6-311G(d,p)\C4H6N103(2)\SUNOC095\02-Ma
y-2001\1\#\ UHF/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-b
utyneN03 ts plane, folded at uhf/6-311G**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\X
,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,3,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,3,
aN2,6,d00,0\C,1,B3a,4,A3a,2,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3,
0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,3,A3b,1,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B6
,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\\rCC=1.2260602\r0=1.32328545\rN1=1.19
373447\rN2=1.2012688\ac=101.95584136\ao=107.22376161\aN1=118.97220813\
aN2=115.26445371\dA=78.56897089\dB=60.87591425\B3a=1.46658659\B2=1.083
71735\B3=1.08570893\B4=1.08371791\A3a=75.33185905\A2=110.67193885\A3=1
09.44499545\A4=110.44709154\D3a=179.63030229\D2=-124.14575745\D3=-4.36
244278\D4=115.2293452\B3b=1.47410059\B5=1.08381112\B6=1.08299085\B7=1.
08172263\A3b=101.5453169\A5=109.49028986\A6=109.92617315\A7=110.017474
99\D3b=178.41246977\D5=0.07591026\D6=120.0017896\D7=239.68731219\rC=2.
00199798\d00=178.34952927\\Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\HF=-433.8
196664\S2=1.267852\S2-1=0.\S2A=0.946518\RMSD=1.440e-09\RMSF=1.071e-05\
...
\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=1\
```

A.3.4.4.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\C4H6N103(2)\SUNOC095\08
```

```
-May-2001\1\#\# B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK
\z-butyneN03 ts plane, folded at b3lyp/6-311G**\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC
,1,aC\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,3,aN1,2,dB,0\0,5
,rN2,3,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,4,A3a,2,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A
3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,3,A3b,1,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\
H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\ \rCC=1.23530804\r0=1.34877558\
rN1=1.21713914\rN2=1.21543965\ aC=100.58347519\ a0=113.8677187\ aN1=119.3
7449298\ aN2=113.53565291\ dA=103.47114886\ dB=1.11316286\ B3a=1.44812279\
B2=1.09303424\ B3=1.09694803\ B4=1.09380731\ A3a=78.44515658\ A2=111.49723
515\ A3=109.11051058\ A4=111.40444103\ D3a=179.26365061\ D2=-109.85882533\
D3=9.56362572\ D4=128.30769886\ B3b=1.46189892\ B5=1.09294334\ B6=1.091970
78\ B7=1.09155618\ A3b=102.35624762\ A5=109.69204187\ A6=110.51329493\ A7=1
09.77650335\ D3b=178.63290586\ D5=0.88814002\ D6=121.05970119\ D7=241.1860
3628\ rC=1.99775205\ d00=179.45378835\ \Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7
\HF=-436.3279555\ S2=0.763433\ S2-1=0.\ S2A=0.75008\ RMSD=8.572e-10\ RMSF=1
.257e-05\ ...
\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=1\
```

A.3.4.4.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C4H6N103(2)\SUNOC095\10-May
-2001\1\#\# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\z-b
utyneN03 ts plane, folded at b3lyp/cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\0,2,rC,1,aC\
X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,3,aN1,2,dB,0\0,5,rN2,3
,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,4,A3a,2,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,B3,1,A3,2,D3
,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,3,A3b,1,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1,D5,0\H,12,B
6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\ \rCC=1.2422121\r0=1.3436621\rN1=1.21
943421\rN2=1.21966121\ aC=99.08655613\ a0=113.36807901\ aN1=119.62191975\
aN2=113.28346915\ dA=105.58216295\ dB=0.97106365\ B3a=1.45199056\ B2=1.101
58787\ B3=1.10511202\ B4=1.1020461\ A3a=78.58184677\ A2=111.59697672\ A3=10
9.00784696\ A4=111.5181484\ D3a=179.28731936\ D2=-112.04653788\ D3=7.28160
792\ D4=126.10007339\ B3b=1.46387612\ B5=1.10120264\ B6=1.10058385\ B7=1.10
001524\ A3b=102.23271873\ A5=109.76931323\ A6=110.65366172\ A7=109.6396638
6\ D3b=178.74422451\ D5=-0.84729479\ D6=119.42877115\ D7=239.40137074\ rC=2
.04154608\ d00=179.42719928\ \Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA.7\HF=-436.
2338904\ S2=0.763637\ S2-1=0.\ S2A=0.750082\ RMSD=3.835e-09\ RMSF=2.573e-05
\ ...
\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=1\
```

A.3.4.4.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\RZ-UNI-KIEL-CRASHI\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\C4H6N103(2)\SUNOC095\19
-May-2001\1\#\# B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CH
ECK\z-butyneN03 ts plane, folded at b3lyp/aug-cc-pvdz\0,2\C\C,1,rCC\
0,2,rC,1,aC\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,r0,2,a0,1,dA,0\0,5,rN1,3,aN1,2,dB
,0\0,5,rN2,3,aN2,6,d00,0\C,1,B3a,4,A3a,2,D3a,0\H,8,B2,1,A2,2,D2,0\H,8,
B3,1,A3,2,D3,0\H,8,B4,1,A4,2,D4,0\C,2,B3b,3,A3b,1,D3b,0\H,12,B5,2,A5,1
,D5,0\H,12,B6,2,A6,1,D6,0\H,12,B7,2,A7,1,D7,0\ \rCC=1.24146528\r0=1.339
4225\rN1=1.22277364\rN2=1.22311081\ aC=98.65672338\ a0=114.09980462\ aN1=
119.47824448\ aN2=113.81960727\ dA=103.3204579\ dB=-1.66493663\ B3a=1.4521
0047\ B2=1.09861131\ B3=1.10246449\ B4=1.0992423\ A3a=79.53429237\ A2=111.2
9590668\ A3=109.04921907\ A4=111.22543073\ D3a=179.02607942\ D2=-110.28591
282\ D3=9.0680708\ D4=127.86020865\ B3b=1.46286681\ B5=1.09868252\ B6=1.097
65373\ B7=1.0972724\ A3b=102.20155362\ A5=109.32661926\ A6=110.62122857\ A7
=110.07284284\ D3b=178.54157229\ D5=-0.71339216\ D6=119.20976891\ D7=239.7
```

```
110507\rC=2.05022832\d00=179.57354208\\Version=Cray-J90-Unicos-G98RevA
.7\HF=-436.2721341\S2=0.762262\S2-1=0.\S2A=0.750071\RMSD=1.543e-09\RMS
F=1.461e-05\...
\PG=C01 [X(C4H6N103)]\NImag=1\
```

A.3.4.4.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -436.15554563123 |
      -----
      : kinetic energy    =  433.60935791198 :
      : potential energy  = -869.76490354322 :
      : virial theorem    =   1.99416220258 :
      : wavefunction norm =   1.0000000000000 :
<S*S> 0.76238211
```

A.3.4.4.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -436.18664854617 |
      -----
      : kinetic energy    =  434.26676961431 :
      : potential energy  = -870.45341816048 :
      : virial theorem    =   1.99559849221 :
      : wavefunction norm =   1.0000000000000 :
<S*S> 0.76243855
```

A.3.4.4.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-NESH\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\C4H6N103(2)\SUNOC095\15-Dec-200
3\0\#\ QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT MAXD
ISK=2044MB\z-butyneN03 ts plane, stretched at qcisd/aug-cc-pvdz//b3ly
p/augccpvdz\0,2\C\C,1,1.2414652775\0,2,2.0502283239,1,98.65672338\X,1
,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,1.3394225027,2,114.09980462,1,103.3204579,0\0,5,
1.22277364,3,119.47824448,2,-1.66493663,0\0,5,1.2231108059,3,113.81960
727,6,179.57354208,0\C,1,1.4521004686,4,79.53429237,2,179.02607942,0\H
,8,1.0986113105,1,111.29590668,2,-110.28591282,0\H,8,1.102464485,1,109
.04921907,2,9.0680708,0\H,8,1.0992422968,1,111.22543073,2,127.86020865
,0\C,2,1.4628668144,3,102.20155362,1,178.54157229,0\H,12,1.0986825171,
2,109.32661926,1,-0.71339216,0\H,12,1.0976537338,2,110.62122857,1,119.
20976891,0\H,12,1.0972724033,2,110.07284284,1,239.7110507,0\\Version=N
EC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-433.7681922\MP2=-435.0845947\MP3=-435.
1007208\MP4D=-435.1370209\MP4DQ=-435.1037711\PUHF=-433.7881012\PMP2-0=
-435.1018162\PMP3-0=-435.1133869\MP4SDQ=-435.1282283\QCISD=-435.138214
8\S2=0.979805\S2-1=0.910962\S2A=0.793844\RMSD=3.064e-09\PG=C01 [X(C4H6
N103)]\@
```

A.3.4.4.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\GINC-NESH\SP\UCCSD(T)-FC\Aug-CC-pVDZ\C4H6N103(2)\SUNOC095\18-Apr-2
003\0\#\ CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=TIGHT
MAXDISK=2044MB\z-butyneN03 ts plane, stretched at ccSD(t)/aug-cc-pvdz
//b3lyp/augccpvdz\0,2\C\C,1,1.2414652775\0,2,2.0502283239,1,98.656723
38\X,1,1.5,2,90.,3,0.,0\N,3,1.3394225027,2,114.09980462,1,103.3204579,
0\0,5,1.22277364,3,119.47824448,2,-1.66493663,0\0,5,1.2231108059,3,113
.81960727,6,179.57354208,0\C,1,1.4521004686,4,79.53429237,2,179.026079
42,0\H,8,1.0986113105,1,111.29590668,2,-110.28591282,0\H,8,1.102464485
,1,109.04921907,2,9.0680708,0\H,8,1.0992422968,1,111.22543073,2,127.86
```

020865,0\C,2,1.4628668144,3,102.20155362,1,178.54157229,0\H,12,1.09868
25171,2,109.32661926,1,-0.71339216,0\H,12,1.0976537338,2,110.62122857,
1,119.20976891,0\H,12,1.0972724033,2,110.07284284,1,239.7110507,0\Ver
sion=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-433.7681922\MP2=-435.0845947\MP3
=-435.1007208\MP4D=-435.1370209\MP4DQ=-435.1037711\PUHF=-433.7881012\P
MP2-0=-435.1018162\PMP3-0=-435.1133869\MP4SDQ=-435.1282283\CCSD=-435.1
31509\CCSD(T)=-435.1940345\S2=0.979805\S2-1=0.910962\S2A=0.793844\RMSD
=8.107e-09\PG=C01 [X(C4H6N103)]\@

A.3.5 Archiveinträge für die Strukturen von NO_3^\bullet (D_{3h} -symmetrisch) für dessen Additionsreaktionen

A.3.5.0.a) UHF/3-21G

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\3-21G\N103(2)\TIM\14-Nov-2000\1\#\ UHF/3-21G
FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\N03 at uhf/3-21g\0,2\N\0,1,
r1\0,1,r2,2,a1\0,1,r3,3,a2,2,d1,0\r1=1.24528783\r2=1.24528783\r3=1.24
528783\al=120.\a2=120.\d1=180.\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-27
7.1292407\S2=0.773\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=1.277e-10\RMSF=7.325e-06\...
\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\NImag=0\
```

A.3.5.0.b) UHF/6-31G*

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-31G(d)\N103(2)\TIM\15-Nov-2000\1\#\ UHF/6-3
1G* FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\N03 radical at uhf/6-31g
*\0,2\N\0,1,r1\0,1,r2,2,a1\0,1,r3,3,a2,2,d1,0\r1=1.19723486\r2=1.197
23486\r3=1.19723486\al=120.\a2=120.\d1=180.\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94
RevE.2\HF=-278.7657763\S2=0.78\S2-1=0.\S2A=0.751\RMSD=1.715e-09\RMSF=2
.499e-05\...
\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\NImag=0\
```

A.3.5.0.c) UHF/6-311G**

```
1\1\GINC-GIUNDA\Freq\UHF\6-311G(d,p)\N103(2)\TIM\25-Nov-2000\1\#\ UHF/
6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\N03 radical at uhf/
6-311g**\0,2\N\0,1,r1\0,1,r2,2,a1\0,1,r3,3,a2,2,d1,0\r1=1.19152551\r
2=1.19152551\r3=1.19152551\al=120.\a2=120.\d1=180.\Version=DEC-AXP-OS
F/1-G94RevE.2\HF=-278.8421374\S2=0.782\S2-1=0.\S2A=0.751\RMSD=1.621e-0
9\RMSF=1.688e-08\...
\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\NImag=0\
```

A.3.5.0.d) B3-LYP/6-311G**

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET04\Freq\UB3LYP\6-311G(d,p)\N103(2)\HERB\21-Dec-200
0\0\#\ B3LYP/6-311G** FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\N03 ra
dical at b3lyp/6-311g** von uhf\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2329663606\0
,1.0677801903,0.,-0.6164831803\0,-1.0677801903,0.,-0.6164831803\Veri
on=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-280.2985654\S2=0.755\S2-1=0.\S2A=0.75\R
MSD=9.538e-09\RMSF=1.672e-04\...
\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\NImag=0\
```

A.3.5.0.e) B3-LYP/cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET08\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\N103(2)\HERB\22-Dec-2000\0\
#\ B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\N03 radical
at b3lyp/cc-pvdz von uhf\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.2354401604\0,1.069
9225637,0.,-0.6177200802\0,-1.0699225637,0.,-0.6177200802\Version=DEC
-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-280.2434203\S2=0.755\S2-1=0.\S2A=0.75\RMSD=5.
487e-09\RMSF=4.912e-07\...
\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\NImag=0\
```

A.3.5.0.f) B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET05\Freq\UB3LYP\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\HERB\10-Jan-200
1\0\#\ B3LYP/AUG-CC-PVDZ FREQ=NORAMAN GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK\N03
radical at b3lyp/aug-cc-pvdz von rein cc-pvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.
```

```
,1.2372277217\0,1.0714706372,0.,-0.6186138608\0,-1.0714706372,0.,-0.61
86138608\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-280.2725085\S2=0.757\S2-
1=0.\S2A=0.75\RMSD=6.386e-10\RMSF=8.877e-05\...
\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\NImag=0\
```

A.3.5.0.g) B3-LYP/aug-cc-pVTZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -280.21958184404 |
      -----
      : kinetic energy    = 278.72200070906 :
      : potential energy  = -558.94158255310 :
      : virial theorem    = 1.99465568707 :
      : wavefunction norm = 1.000000000000 :
<S*S> 0.75676381
```

A.3.5.0.h) B3-LYP/aug-cc-pVQZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
      | total energy      = -280.24061409848 |
      -----
      : kinetic energy    = 279.22204682456 :
      : potential energy  = -559.46266092304 :
      : virial theorem    = 1.99636538309 :
      : wavefunction norm = 1.000000000000 :
<S*S> 0.75679770
```

A.3.5.0.i) QCISD/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET03\SP\UQCISD-FC\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\HERB\12-Jan-20
01\0\#\ QCISD/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\N
03 at qcisd/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.237
2277217\0,1.0714706372,0.,-0.6186138608\0,-1.0714706372,0.,-0.61861386
08\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-278.8123085\MP2=-279.6302575\M
P3=-279.582445\MP4D=-279.6120178\MP4DQ=-279.5823328\PUHF=-278.8231751\
PMP2-0=-279.6373983\PMP3-0=-279.5857971\MP4SDQ=-279.6043018\QCISD=-279
.6049944\S2=0.798\S2-1=0.764\S2A=0.752\RMSD=9.600e-09\PG=D03H [0(N1),3
C2(01)]\@
```

A.3.5.0.j) CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//B3-LYP/aug-cc-pVDZ

```
1\1\ MARCCENTRE-ANET06\SP\UCCSD(T)\Aug-CC-pVDZ\N103(2)\HERB\15-Jan-200
1\0\#\ CCSD(T)/AUG-CC-PVDZ SP GEOM=CHECKPOINT GUESS=CHECK SCF=DIRECT\N
03 at ccsd(t)/aug-cc-pvdz//b3lyp/augccpvdz\0,2\N,0.,0.,0.\0,0.,0.,1.
2372277217\0,1.0714706372,0.,-0.6186138608\0,-1.0714706372,0.,-0.61861
38608\\Version=DEC-AXP-OSF/1-G94RevE.2\HF=-278.8123085\MP2=-279.630257
5\MP3=-279.582445\MP4D=-279.6120178\MP4DQ=-279.5823328\PUHF=-278.82317
51\PMP2-0=-279.6373983\PMP3-0=-279.5857971\MP4SDQ=-279.6043018\CCSD=-2
79.5995215\CCSD(T)=-279.6433161\S2=0.798\S2-1=0.764\S2A=0.752\RMSD=9.6
00e-09\PG=D03H [0(N1),3C2(01)]\@
```


A.4 1,5-HAT

A.4.1 Neuronales Netz

Die Ausgangskonformationen für **17d** des 1,5-HAT wurden einer selbstorganisierenden Eigenschaftenkarte, einem sog. *Kohonen*-Netzwerk, entnommen (Abb. A.1), die auf einer Moleküldynamik-Simulation (MD) auf MM+-Kraftfeldniveau basiert.

Parameter des Programms *HyperChem*TM *Professional 5.1*^[57] für die MD-Simulation:

Equilibrierungszeit: 16 ps

Laufzeit: 200 ps

Schrittweite: 1 ps

Temperatur: 800 K

Methode: MM+

Parameter des Programms *Neuro*^[56] zur Erstellung des neuronalen Netzes:

Anzahl der Neuronen: 25 x 25

Delta: 0.02

Trainingsgänge: 5

Optimierungsalgorithmus: Newton-Raphson

Methode: PM3

Max. Cyclen: 2000

Trainingsparameter:

- Abstand C1-C5
- alle sechs Diederwinkel D_{C-C-C} des Cyclohexanrings
- Diederwinkel $D_{O_2-C_3-C_4-C_5}$

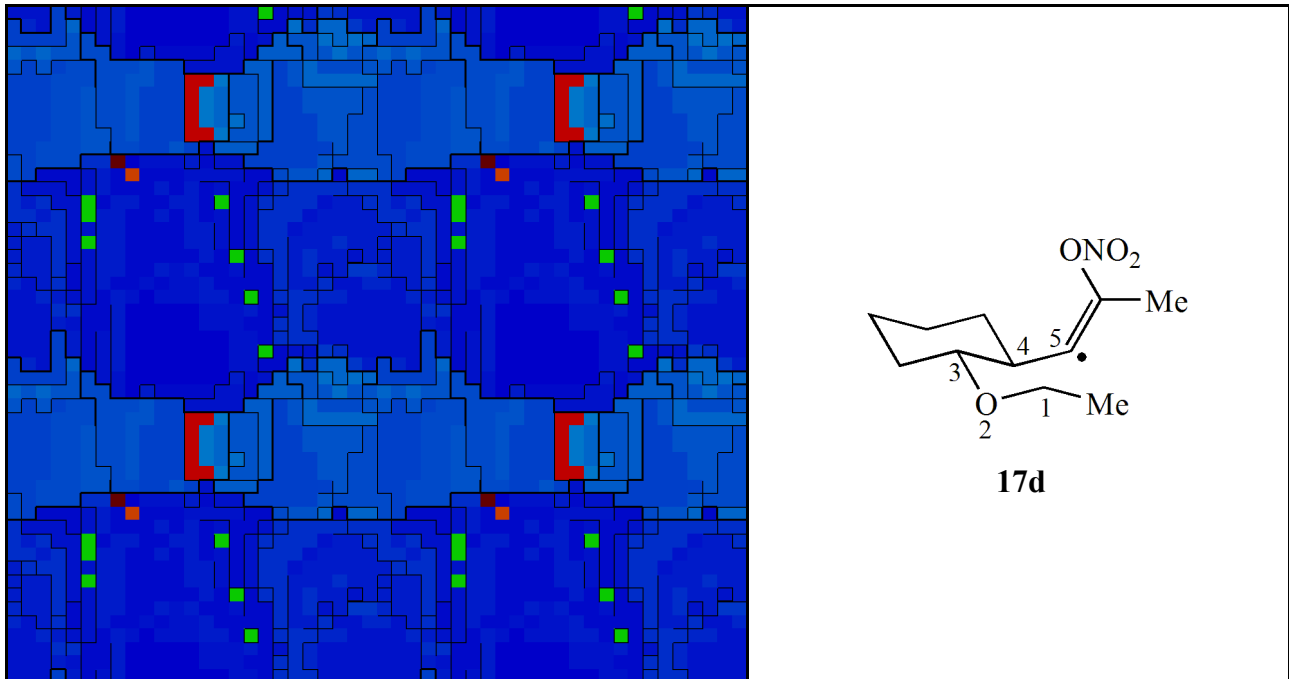


Abb. A.1: *Kohonen*-Netzwerk der Konformationen von 17d.

A.4.2 Archiveinträge für die Strukturen zum 1,5-HAT auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau

A.4.2.1 +ea_vr

A.4.2.1.a) Turbomole

```

| total energy      = -785.01670450183 |
-----
: kinetic energy    = 780.27059371561 :
: potential energy  = -1565.28729821744 :
: virial theorem    = 1.99395412765 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75977567

```

A.4.2.1.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT1\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\15-Mar-2003\0\
# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\sl+104 von start@ccpvdz\0,2\C,-0.010984
4602,0.2786346179,1.604994548\C,-0.9012339602,0.5354688179,2.824364448
\C,-2.3807390602,0.7004130179,2.457161148\C,-2.8923360602,-0.503963082
1,1.657589548\C,-2.0345178602,-0.7484534821,0.410889548\H,-0.021749060
2,1.1681290179,0.943496848\O,1.3082067398,0.0387418179,2.078612148\H,-
0.5207727602,1.4252108179,3.352185948\H,-0.7730523602,-0.3173592821,3.
515947048\H,-2.5120764602,1.6188751179,1.854288148\H,-2.9811897602,0.8
408204179,3.371303648\H,-3.9431957602,-0.3515153821,1.358781048\H,-2.8
751317602,-1.4054412821,2.298619648\H,-2.1300026602,0.1048117179,-0.28
2196052\H,-2.3840961602,-1.6354227821,-0.140907052\C,-0.5370090602,-0.
9380184821,0.787888548\C,0.3126730398,-1.2334072821,-0.378295352\H,-0.
4695055602,-1.8078421821,1.471334648\C,0.4445081398,-1.1185754821,-1.6
87584152\C,1.5577512398,-1.6505643821,-2.540602852\O,-0.6094960602,-0.
4936736821,-2.419423552\N,-0.3352078602,0.9021552179,-2.784011952\O,-1
.2213448602,1.3736621179,-3.438140352\O,0.6979393398,1.3830332179,-2.3
91741752\C,2.3500527398,0.7057025179,1.371810348\C,3.6706047398,0.3208
111179,2.014568848\H,2.0880836398,-0.8261940821,-3.046878452\H,2.28099
99398,-2.2056703821,-1.927094252\H,1.1589420398,-2.3230500821,-3.31900
5852\H,2.3384423398,0.4247490179,0.301971348\H,2.1976778398,1.80395001
79,1.425381348\H,4.5069832398,0.8320774179,1.510876148\H,3.6773247398,
0.6032233179,3.079698148\H,3.8337156398,-0.7668330821,1.949121648\Ver
sion=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-785.4712187\S2=0.759526\S2-1=0.\S2A=0.
750047\RMSD=8.125e-09\RMSF=2.380e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.2 +ea_ts

A.4.2.2.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	3.90756e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.93660e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	4.08622e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	1.14398e-03	5.00000e-03	YES
RMS step:	2.44444e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.1050036229

A.4.2.2.b) Turbomole

```

      | total energy      = -785.00573302452 |
      -----
      : kinetic energy   = 780.28733821317 :
      : potential energy = -1565.29307123769 :
      : virial theorem   = 1.99398934987 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75943080

```

A.4.2.2.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\03-Nov-2003\0
\# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\|s1+ts\|0,2\C,0.6311156407,0.7308808829
,1.7149390309\C,0.0054233407,0.9018224829,3.0949194309\C,-1.5008150593
,1.1766447829,2.9988975309\C,-2.2144741593,0.0850547829,2.1915825309\C
,-1.5909445593,-0.0942342171,0.8009389309\H,0.5439367407,1.6805049829,
1.1459012309\0,2.0135136407,0.4217725829,1.8996907309\H,0.5258557407,1
.7167152829,3.6236371309\H,0.1887943407,-0.0221096171,3.6724373309\H,-
1.6655449593,2.1569420829,2.5130963309\H,-1.9325578593,1.2549460829,4.
0105100309\H,-3.2867669593,0.3224355829,2.0896239309\H,-2.1575185593,-
0.8727787171,2.7422496309\H,-1.7368386593,0.8246403829,0.2040097309\H,
-2.0894956593,-0.9084567171,0.2564783309\C,-0.0732320593,-0.3911743171
,0.8912845309\C,0.6403185407,-0.5695175171,-0.4038664691\H,0.065505140
7,-1.3212918171,1.4781079309\C,0.3311755407,-0.8422050171,-1.666761969
1\C,1.2724830407,-0.9368459171,-2.8321398691\0,-1.0097898593,-1.208095
2171,-1.9895292691\N,-1.7749997593,-0.1598008171,-2.6642240691\0,-2.86
75592593,-0.5353003171,-2.9846983691\0,-1.2425865593,0.9141396829,-2.7
977683691\C,2.7563953407,0.4789109829,0.7174093309\C,4.1001091407,-0.1
833493171,0.8812674309\H,1.0106283407,-0.1981669171,-3.6078678691\H,2.
3081688407,-0.7532066171,-2.5134724691\H,1.2175334407,-1.9385524171,-3
.2915838691\H,1.9955692407,-0.1484483171,-0.1020752691\H,2.7975295407,
1.5036242829,0.2963069309\H,4.6656048407,-0.1475569171,-0.0631855691\H
,4.6972750407,0.3288487829,1.6570563309\H,3.9833675407,-1.2355432171,1
.1859582309\|Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4604033\S2=0
.759238\S2-1=0.\S2A=0.75006\RMSD=6.712e-09\RMSF=1.456e-04\...
\PG=C01[X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.2.3 +ea_a

A.4.2.3.a) Turbomole

```

      | total energy      = -785.03900140627 |
      -----
      : kinetic energy   = 780.28176930499 :
      : potential energy = -1565.32077071126 :
      : virial theorem   = 1.99394013279 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75411413

```

A.4.2.3.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\09-Jul-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s1+prod_4C_2\0,2\C,0.1090477805,0.3272
24087,1.4668081309\C,-0.6868636195,0.672888587,2.7269522309\C,-2.20010
21195,0.700191987,2.4844436309\C,-2.6837261195,-0.617204713,1.86782453
09\C,-1.9174463195,-0.922563913,0.5755871309\H,0.0189792805,1.14368388
7,0.7232980309\0,1.4757096805,0.224417487,1.8789816309\H,-0.3288753195
,1.640884587,3.1139439309\H,-0.4425431195,-0.083617513,3.4944631309\H,
-2.4506784195,1.535008487,1.8030284309\H,-2.7253543195,0.905380987,3.4
321119309\H,-3.7659434195,-0.571946813,1.6607543309\H,-2.5360326195,-1
.438681813,2.5942028309\H,-2.1467445195,-0.146138813,-0.1711962691\H,-
2.2555333195,-1.875299213,0.1365477309\C,-0.3919301195,-0.995960113,0.
8206816309\C,0.4474640805,-1.402783013,-0.3707959691\H,-0.2215283195,-
1.770848913,1.5913445309\C,0.3033191805,-1.124538813,-1.6770879691\C,1
.2093314805,-1.585185913,-2.7800565691\0,-0.8155886195,-0.401088813,-2
.1288529691\N,-0.5522633195,1.017667687,-2.4057261691\0,-1.5179374195,
1.572302687,-2.8458553691\0,0.5530974805,1.434257687,-2.1617082691\C,2
.4368950805,0.466101387,0.9326636309\C,3.8314062805,0.424526887,1.4510
562309\H,1.6728572805,-0.722854413,-3.2887945691\H,2.0124630805,-2.225
142913,-2.3884259691\H,0.6414811805,-2.150887613,-3.5381441691\H,1.311
9755805,-2.029510813,-0.1360091691\H,2.1502347805,1.132336987,0.108582
8309\H,4.5508062805,0.483559087,0.6190557309\H,4.0533836805,1.26344248
7,2.1457345309\H,4.0202729805,-0.508332613,2.0106053309\Version=NEC-S
X-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4934866\S2=0.754059\S2-1=0.\S2A=0.7500
13\RMSD=8.955e-09\RMSF=2.430e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.4 -ea_vr**A.4.2.4.a) Turbomole**

```

| total energy = -785.01646496823 |
-----
: kinetic energy = 780.26249912478 :
: potential energy = -1565.27896409301 :
: virial theorem = 1.99394411958 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75960211

```

A.4.2.4.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT1\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\06-Mar-2003\0\
# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3-104/start@ccpvdz\0,2\C,-1.8095055033
,-0.2388599211,0.393907752\C,-2.6410520033,-0.1635308211,1.678790652\C
,-1.8185308033,-0.4422580211,2.942144252\C,-0.6085737033,0.4953284789,
3.031876952\C,0.2599082967,0.3959287789,1.773023352\H,-1.4519554033,-1
.2777786211,0.244745552\0,-2.6648606033,0.1415812789,-0.676482648\H,-3
.4826312033,-0.8695587211,1.588304152\H,-3.0844054033,0.8475583789,1.7
29713952\H,-1.4660963033,-1.4909846211,2.931786052\H,-2.4561025033,-0.
3371610211,3.835704752\H,0.0004216967,0.2579429789,3.920409452\H,-0.95
81614033,1.5371646789,3.157820852\H,0.6886114967,-0.6176066211,1.69299
0352\H,1.1081993967,1.0973802789,1.822871352\C,-0.5663465033,0.6945126
789,0.487132052\C,0.2699190967,0.6575966789,-0.725637948\H,-0.97158820
33,1.7218901789,0.575474352\C,1.3800484967,0.1841508789,-1.263709248\C

```

```
, 1.8985856967, 0.4373962789, -2.648443348\0, 2.1288035967, -0.7710545211, -
0.513539448\N, 3.3751660967, -0.2485620211, 0.064345752\0, 4.0123461967, -1
.1110925211, 0.598931852\0, 3.5858148967, 0.9311028789, -0.055056648\C, -2.
5205895033, -0.5927010211, -1.887472248\C, -3.5840813033, -0.1081353211, -2
.857526148\H, 1.9983379967, -0.5115672211, -3.202513348\H, 1.2160950967, 1.
1011936789, -3.197385448\H, 2.8916722967, 0.9148799789, -2.610899048\H, -1.
5099130033, -0.4458550211, -2.315311648\H, -2.6395630033, -1.6781277211, -1
.688610048\H, -3.5097105033, -0.6509100211, -3.813685048\H, -4.5912508033,
-0.2682106211, -2.440583648\H, -3.4636492033, 0.9688152789, -3.056594148\
Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-785.4709696\S2=0.759363\S2-1=0.\S2A
=0.750046\RMSD=5.930e-09\RMSF=1.843e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.4.2.5 -ea_ts

A.4.2.5.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	1.05450e-04	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.88476e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.78607e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	1.63072e-03	5.00000e-03	YES
RMS step:	3.45693e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.0975516776

A.4.2.5.b) Turbomole

```
| total energy = -785.00545917067 |
-----
: kinetic energy = 780.28724829428 :
: potential energy = -1565.29270746495 :
: virial theorem = 1.99398958208 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
```

<S*S> 0.75949148

A.4.2.5.c) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\31-Oct-2003\0
\# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s1-ts\0,2\C, -1.9685776911, -0.55239436
83, 0.607276348\C, -2.7251170911, -0.2303793683, 1.891142948\C, -1.93799769
11, -0.6754040683, 3.130582748\C, -0.5266705911, -0.0746889683, 3.139372148
\C, 0.2373938089, -0.3892690683, 1.845816148\H, -1.8503463911, -1.652688968
3, 0.511797948\0, -2.7431366911, -0.0701942683, -0.491253552\H, -3.71441999
11, -0.7140396683, 1.853135248\H, -2.9028219911, 0.8597036317, 1.922586448\
H, -1.8645931911, -1.7791420683, 3.142302748\H, -2.4862330911, -0.391516168
3, 4.044354448\H, 0.0433351089, -0.4480125683, 4.006868148\H, -0.5981189911
, 1.0224773317, 3.262172048\H, 0.4104468089, -1.4778619683, 1.764307148\H, 1
.2321374089, 0.0761103317, 1.862435848\C, -0.5451192911, 0.0853404317, 0.59
5512648\C, 0.1000760089, -0.1687210683, -0.724165252\H, -0.7088456911, 1.17
85197317, 0.678641048\C, 1.3313268089, -0.3051666683, -1.204631252\C, 1.725
8383089, -0.6080277683, -2.620636352\0, 2.4296955089, -0.2874169683, -0.292
349752\N, 3.2305532089, 0.9314371317, -0.323152452\0, 4.1350787089, 0.89171
```

```

42317,0.464149948\0,2.8980784089,1.7957600317,-1.094759052\C,-2.293616
2911,-0.5374815683,-1.729372852\C,-2.8790982911,0.2626922317,-2.863565
152\H,2.3096956089,-1.5433997683,-2.666093352\H,0.8362732089,-0.714015
4683,-3.257270952\H,2.3531609089,0.1983710317,-3.033812052\H,-1.024957
8911,-0.3816761683,-1.621056752\H,-2.4123426911,-1.6359262683,-1.83159
0252\H,-2.5093831911,-0.1108988683,-3.831438952\H,-3.9816494911,0.1883
321317,-2.866456752\H,-2.6135643911,1.3277011317,-2.769108352\\Version
=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4601074\S2=0.759407\S2-1=0.\S2A=
0.750063\RMSD=8.167e-09\RMSF=1.563e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.2.6 -ea_a

A.4.2.6.a) Turbomole

```

| total energy      = -785.03892529441 |
-----
: kinetic energy    = 780.27949059394 :
: potential energy  = -1565.31841588835 :
: virial theorem    = 1.99393732649 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75368393

```

A.4.2.6.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT1\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\07-Mar-2003\0\
# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\sl-prod\0,2\C,-1.7509268992,-0.25057924
31,0.4433553049\C,-2.5305077992,-0.1944268431,1.7589547049\C,-1.635275
5992,-0.4312288431,2.9814431049\C,-0.4443511992,0.5355554569,2.9904908
049\C,0.3512443008,0.4321240569,1.6833953049\H,-1.3730862992,-1.276985
2431,0.2690248049\0,-2.6760655992,0.0890596569,-0.5960148951\H,-3.3490
975992,-0.9318956431,1.7167417049\H,-3.0052841992,0.8011064569,1.82514
65049\H,-1.2582248992,-1.4712554431,2.9674485049\H,-2.2292848992,-0.32
80918431,3.9048257049\H,0.2154940008,0.3228251569,3.8479753049\H,-0.81
08593992,1.5709686569,3.1240438049\H,0.7783025008,-0.5803131431,1.6028
191049\H,1.1996546008,1.1362356569,1.6886772049\C,-0.5397407992,0.7244
284569,0.4566085049\C,0.1524830008,0.7785029569,-0.8856147951\H,-0.981
8403992,1.7289383569,0.6023277049\C,1.2785615008,0.1912280569,-1.32052
27951\C,1.8580778008,0.3234673569,-2.6985459951\0,1.9345413008,-0.7457
602431,-0.5036817951\N,3.2208059008,-0.2851085431,0.0438183049\0,3.786
9829008,-1.1546300431,0.6408722049\0,3.5233851008,0.8631141569,-0.1578
288951\C,-2.5353033992,-0.5517465431,-1.7986867951\C,-3.5816766992,-0.
2107071431,-2.8014295951\H,1.9329303008,-0.6666001431,-3.1798078951\H,
1.2301714008,0.9728247569,-3.3244887951\H,2.8718685008,0.7548483569,-2
.6616733951\H,-0.3652524992,1.3789048569,-1.6388019951\H,-2.0945030992
,-1.5580354431,-1.7587556951\H,-3.3412111992,-0.6643650431,-3.77575859
51\H,-4.5904636992,-0.5694550431,-2.5029642951\H,-3.6612092992,0.88212
99569,-2.9369672951\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-785.4934906\S2
=0.75364\S2-1=0.\S2A=0.75001\RMSD=4.315e-09\RMSF=1.706e-04\Dipole=-0.6
692617,0.0857507,-0.2586932\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.7 +ae_vr

A.4.2.7.a) Turbomole

```

      | total energy      =  -785.01698080418  |
      -----
      : kinetic energy    =   780.26366982005  :
      : potential energy  = -1565.28065062423  :
      : virial theorem    =    1.99394495775  :
      : wavefunction norm =    1.00000000000  :
<S*S> 0.75966480

```

A.4.2.7.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\07-Jul-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3+104_4C\0,2\C,0.0358156049,-1.525696
9837,-0.4835267691\C,-0.8837695951,-2.7515826837,-0.4734919691\C,-0.51
31651951,-3.7573496837,0.6239365309\C,-0.4922167951,-3.0895219837,2.00
44918309\C,0.4427450049,-1.8743698837,2.0201994309\H,1.0652791049,-1.8
424258837,-0.7429740691\0,-0.4537924951,-0.5953689837,-1.4419094691\H,
-0.8527877951,-3.2226030837,-1.4695981691\H,-1.9193741951,-2.394208283
7,-0.3276832691\H,0.4848537049,-4.1862110837,0.4115235309\H,-1.2209520
951,-4.6031311837,0.6148739309\H,-0.1790667951,-3.8109280837,2.7776635
309\H,-1.5158550951,-2.7666718837,2.2712890309\H,1.4863097049,-2.20472
73837,1.8636807309\H,0.4174216049,-1.3737722837,3.0016682309\C,0.07351
66049,-0.8526162837,0.9163588309\C,0.9546739049,0.3282141163,0.9470137
309\H,-0.9561573951,-0.4809869837,1.1076862309\C,0.9092775049,1.646001
7163,1.0430054309\C,2.0615944049,2.6020208163,1.1099753309\0,-0.377940
2951,2.2270658163,1.2209192309\N,-0.9017747951,2.9135897163,0.03406223
09\0,-1.9657142951,3.4191672163,0.2470719309\0,-0.2234675951,2.8914844
163,-0.9618989691\C,0.4929305049,-0.1048280837,-2.3900742691\C,0.71251
41049,-1.0633614837,-3.5562353691\H,2.0366953049,3.3058242163,0.261811
6309\H,2.0169476049,3.1913723163,2.0416349309\H,3.0140472049,2.0543170
163,1.0811849309\H,0.0761312049,0.8492845163,-2.7473565691\H,1.4517527
049,0.1307681163,-1.8892867691\H,1.4001622049,-0.6179352837,-4.2954645
691\H,1.1531300049,-2.0180430837,-3.2225190691\H,-0.2422922951,-1.2852
948837,-4.0599480691\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.471
5038\S2=0.759434\S2-1=0.\S2A=0.750044\RMSD=8.999e-09\RMSF=1.543e-04\Di
pole=0.927149,-0.8841867,0.2135385\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.8 +ae_ts

A.4.2.8.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	6.05181e-06	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.53678e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.06268e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	3.44710e-05	5.00000e-03	YES
RMS step:	9.90148e-06	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.0296562087

A.4.2.8.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.00296405947 |
-----
: kinetic energy    = 780.28621368279  :
: potential energy  = -1565.28917774227  :
: virial theorem    = 1.99399142348      :
: wavefunction norm = 1.0000000000000              :
<S*S> 0.75981262

```

A.4.2.8.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\08-Nov-2003\0
\# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3+ts\0,2\C,-0.1279539984,-2.05203809
02,0.0604375333\C,-0.7982813984,-2.9138414902,1.1234683333\C,-0.146643
7984,-2.6982144902,2.4966987333\C,-0.1271714984,-1.2134581902,2.886608
4333\C,0.5194501016,-0.3410741902,1.8011218333\H,0.9376269016,-2.34629
21902,-0.0259117667\O,-0.7935784984,-2.2831818902,-1.1854355667\H,-0.7
422038984,-3.9714592902,0.8187790333\H,-1.8701126984,-2.6481617902,1.1
605849333\H,0.8904878016,-3.0827878902,2.4722861333\H,-0.6779328984,-3
.2898923902,3.2606650333\H,0.4081952016,-1.0774843902,3.8413999333\H,-
1.1637585984,-0.8673500902,3.0582657333\H,1.5891350016,-0.5996115902,1
.6953212333\H,0.4834963016,0.7209582098,2.0813026333\C,-0.1775409984,-
0.5439664902,0.4336225333\C,0.3634035016,0.2719946098,-0.6930669667\H,
-1.2511149984,-0.2903591902,0.5450442333\C,0.6943441016,1.5485172098,-
0.8588257667\C,1.1849852016,2.2155950098,-2.1088477667\O,0.6715767016,
2.4095695098,0.2775583333\N,-0.5302278984,3.2421429098,0.3736283333\O,
-0.5111939984,3.9457457098,1.3441238333\O,-1.3577530984,3.1184019098,-
0.4933753667\C,-0.1456038984,-1.7289628902,-2.2979302667\C,1.044245201
6,-2.5015241902,-2.8333389667\H,0.4878716016,3.0103421098,-2.423697566
7\H,2.1698342016,2.6832583098,-1.9390107667\H,1.2764867016,1.489370009
8,-2.9286859667\H,-0.9068094984,-1.5076259902,-3.0612608667\H,0.258702
8016,-0.5923271902,-1.8284889667\H,1.4500669016,-1.9984287902,-3.72607
82667\H,1.8579313016,-2.5856929902,-2.0950328667\H,0.7418892016,-3.523
8979902,-3.1235360667\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.45
76314\S2=0.759643\S2-1=0.\S2A=0.750065\RMSD=4.670e-09\RMSF=1.260e-04\D
ipole=0.5950506,-1.0003674,-0.4344385\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.2.9 +ae_a**A.4.2.9.a) Turbomole**

```

| total energy      = -785.03832304897 |
-----
: kinetic energy    = 780.28792297144  :
: potential energy  = -1565.32624602041  :
: virial theorem    = 1.99394883035      :
: wavefunction norm = 1.0000000000000              :
<S*S> 0.75377230

```

A.4.2.9.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT2\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\02-Mar-2003\0\
#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3+prod\0,2\C,-0.1852488821,-1.593662624
4,-0.5473412098\C,-1.1526423821,-2.7055969244,-0.1374817098\C,-0.54412

```

```

93821, -3.6371128244, 0.9174578902\C, -0.0582722821, -2.8476256244, 2.13946
22902\C, 0.9128901179, -1.7329656244, 1.7308305902\H, 0.6930869179, -2.0410
289244, -1.0475089098\O, -0.8888736821, -0.7398394244, -1.4583353098\H, -1.
4508243821, -3.2670113244, -1.0379555098\H, -2.0690935821, -2.2309494244, 0
.2573756902\H, 0.3085470179, -4.1875716244, 0.4762079902\H, -1.2830592821,
-4.3986148244, 1.2168926902\H, 0.4263876179, -3.5217252244, 2.8658599902\H
, -0.9277485821, -2.4004996244, 2.6562273902\H, 1.8359075179, -2.1815931244
, 1.3157194902\H, 1.2217881179, -1.1460242244, 2.6114345902\C, 0.2945440179
, -0.7792990244, 0.6794058902\C, 1.2724676179, 0.2970487756, 0.3016324902\H
, -0.5976563821, -0.3065999244, 1.1195791902\C, 1.1369277179, 1.6129662756,
0.5234571902\C, 2.1350642179, 2.6828851756, 0.1989972902\O, 0.0068072179, 2
.0470505756, 1.2355444902\N, -0.9859390821, 2.7731074756, 0.4194889902\O, -
1.8862906821, 3.1913638756, 1.0877061902\O, -0.7741521821, 2.8510364756, -0
.7626520098\C, -0.1995251821, -0.1424349244, -2.4849238098\C, 0.6753060179
, -0.9336338244, -3.4054807098\H, 1.7112485179, 3.4171252756, -0.5052876098
\H, 2.4290256179, 3.2268849756, 1.1129194902\H, 3.0353168179, 2.2482726756,
-0.2584143098\H, -0.7648523821, 0.7088306756, -2.8726735098\H, 2.214627717
9, -0.0287156244, -0.1539263098\H, 1.0304594179, -0.2793167244, -4.21706200
98\H, 1.5705290179, -1.3591826244, -2.9164895098\H, 0.1336689179, -1.784337
7244, -3.8735258098\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-785.4929197\S2=
0.75372\S2-1=0.\S2A=0.750011\RMSD=8.386e-09\RMSF=1.573e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.10 -ae_vr

A.4.2.10.a) Turbomole

```

| total energy      = -785.01595357510 |
-----
: kinetic energy    = 780.26995394018 :
: potential energy  = -1565.28590751528 :
: virial theorem    = 1.99395426346 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75975069

```

A.4.2.10.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT2\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\05-Mar-2003\0\
# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3-104/start@ccpvdz\0,2\C, -0.0686542943
, -1.9091468089, 0.1206670724\C, -0.6283201943, -2.7366731089, 1.2810828724
\C, 0.1767505057, -2.5585882089, 2.5745103724\C, 0.2799925057, -1.079444508
9, 2.9660015724\C, 0.8601821057, -0.2412442089, 1.8212905724\H, 0.947467805
7, -2.2736174089, -0.1298617276\O, -0.9418969943, -2.0697426089, -0.9910359
276\H, -0.6568980943, -3.7946465089, 0.9736250724\H, -1.6770833943, -2.4272
358089, 1.4408151724\H, 1.1943059057, -2.9711684089, 2.4362010724\H, -0.285
6929943, -3.1421879089, 3.3880423724\H, 0.9038350057, -0.9608489089, 3.8677
515724\H, -0.7249780943, -0.6977784089, 3.2263945724\H, 1.9043178057, -0.54
75165089, 1.6261491724\H, 0.8951604057, 0.8263430911, 2.0901721724\C, 0.040
2385057, -0.4095790089, 0.5158144724\C, 0.5841673057, 0.4373337911, -0.5608
442276\H, -0.9996254943, -0.0638772089, 0.6965824724\C, 0.4060022057, 1.620
0280911, -1.1232486276\C, 1.2055729057, 2.2511626911, -2.2217809276\O, -0.7
309630943, 2.3695723911, -0.7054618276\N, -0.4247659943, 3.4310299911, 0.26
45604724\O, -1.3922071943, 4.0840329911, 0.5308888724\O, 0.7116476057, 3.50
49946911, 0.6597631724\C, -0.3188533943, -2.2105092089, -2.2654968276\C, 0.
1167695057, -3.6446244089, -2.5522718276\H, 0.5563022057, 2.5013160911, -3.

```

```
0777273276\H,1.6768239057,3.1846461911,-1.8704885276\H,1.9980573057,1.
5694852911,-2.5617558276\H,-1.0765670943,-1.8899112089,-2.9990694276\H
,0.5375798057,-1.5143704089,-2.3573168276\H,0.5335433057,-3.7241493089
,-3.5707251276\H,0.8926567057,-3.9837466089,-1.8455258276\H,-0.7415715
943,-4.3310963089,-2.4727676276\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-78
5.470478\S2=0.75952\S2-1=0.\S2A=0.750045\RMSD=7.711e-09\RMSF=1.337e-04
\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.4.2.11 -ae_ts

A.4.2.11.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	4.22430e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.92535e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	4.24768e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	4.45491e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	1.22221e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.0422911937

A.4.2.11.b) Turbomole

```
| total energy      = -785.00342838644 |
-----
: kinetic energy    = 780.27550965714 :
: potential energy  = -1565.27893804357 :
: virial theorem    = 1.99397719990 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
```

<S*S> 0.75973040

A.4.2.11.c) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\04-Nov-2003\0
\# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3-ts\0,2\C,-0.4020761276,-1.99941369
76,0.232050535\C,-0.8333780276,-2.8250513976,1.438222835\C,-0.17929472
76,-2.3064182976,2.725724635\C,-0.4666085276,-0.8138631976,2.935343335
\C,-0.0616390276,0.0288814024,1.717619435\H,0.6937479724,-2.0987743976
,0.096534635\0,-1.0820555276,-2.5186307976,-0.916671265\H,-0.577517127
6,-3.8819108976,1.259247935\H,-1.9340285276,-2.7712714976,1.518882335\
H,0.9143063724,-2.4650555976,2.671237335\H,-0.5348414276,-2.8922097976
,3.589659935\H,0.0589982724,-0.4446767976,3.832219435\H,-1.5470275276,
-0.6750192976,3.127796835\H,1.0360058724,0.0050406024,1.587489335\H,-0
.3412979276,1.0804378024,1.874551335\C,-0.7288657276,-0.4890067976,0.4
18921935\C,-0.3757917276,0.2487556024,-0.828078265\H,-1.8288191276,-0.
4313860976,0.543450835\C,-0.0983093276,1.5032307024,-1.165648165\C,0.2
058522724,2.0328268024,-2.536392465\0,-0.2345345276,2.5133614024,-0.16
7773365\N,1.0228837724,3.0901967024,0.301765335\0,0.8428733724,3.96562
61024,1.100770635\0,2.0451787724,2.6276627024,-0.140734265\C,-0.636731
9276,-2.0015224976,-2.142113965\C,0.6525663724,-2.5872834976,-2.685320
465\H,-0.5400555276,2.7909972024,-2.830190665\H,1.1983906724,2.5107538
024,-2.562808665\H,0.1934013724,1.2205135024,-3.276695765\H,-1.4749166
```

```

276, -2.0477766976, -2.854456765\H, -0.4546505276, -0.7584948976, -1.851045
065\H, 0.8892150724, -2.1381920976, -3.663864665\H, 1.5097322724, -2.406416
0976, -2.017008965\H, 0.5531323724, -3.6789016976, -2.824066965\Version=N
EC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4579826\S2=0.759529\S2-1=0.\S2A=0.
750065\RMSD=5.850e-09\RMSF=1.618e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.2.12 -ae_a

A.4.2.12.a) Turbomole

```

| total energy      = -785.03819428420 |
-----
: kinetic energy    = 780.28499044104 :
: potential energy  = -1565.32318472524 :
: virial theorem    = 1.99394525785 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75374254

```

A.4.2.12.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT2\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\07-Mar-2003\0\
# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3-prod von s3-prod -20 Grad c16-c-1-07-
c25\0,2\C, -0.1606015593, -1.9137437244, 0.0558223878\C, -0.7623875593, -2
.6975906244, 1.2230634878\C, 0.1288087407, -2.6451218244, 2.4704883878\C, 0
.4319201407, -1.1970857244, 2.8739352878\C, 1.0395627407, -0.4102042244, 1.
7060824878\H, 0.7819166407, -2.3990725244, -0.2591118122\0, -1.1175063593,
-1.9606980244, -1.0118878122\H, -0.9339011593, -3.7377823244, 0.9018682878
\H, -1.7552328593, -2.2670816244, 1.4465644878\H, 1.0795148407, -3.17471542
44, 2.2681941878\H, -0.3556700593, -3.1859146244, 3.3004515878\H, 1.1153862
407, -1.1724353244, 3.7393959878\H, -0.5035714593, -0.7042136244, 3.1982691
878\H, 2.0322711407, -0.8305131244, 1.4536536878\H, 1.2125668407, 0.6404859
756, 1.9887324878\C, 0.1367406407, -0.4479887244, 0.4458304878\C, 0.7756443
407, 0.3240537756, -0.6746278122\H, -0.8296652593, 0.0221003756, 0.69078168
78\C, 0.4266993407, 1.5484427756, -1.0941588122\C, 1.0822979407, 2.35034227
56, -2.1764218122\0, -0.7358950593, 2.1318856756, -0.5610117122\N, -0.47571
47593, 3.1773735756, 0.4439044878\0, -1.4803386593, 3.7332026756, 0.7804481
878\0, 0.6682905407, 3.3322493756, 0.7908290878\C, -0.6789728593, -1.962856
8244, -2.3115845122\C, 0.3950691407, -2.8966251244, -2.7764019122\H, 0.3544
013407, 2.5976218756, -2.9674971122\H, 1.4769502407, 3.3000272756, -1.77716
56122\H, 1.9163386407, 1.7926345756, -2.6256545122\H, -1.5094331593, -1.728
2655244, -2.9839145122\H, 1.6365739407, -0.1371535244, -1.1707577122\H, 0.4
941252407, -2.8187873244, -3.8703063122\H, 1.3901557407, -2.6847607244, -2.
3448186122\H, 0.1621864407, -3.9566392244, -2.5352048122\Version=x86-Lin
ux-G98RevA.11.4\HF=-785.4927583\S2=0.753696\S2-1=0.\S2A=0.750011\RMSD=
9.667e-09\RMSF=1.547e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.13 +aa_vr

A.4.2.13.a) Turbomole

```

| total energy      = -785.01581659669 |
-----
: kinetic energy    = 780.25889787378 :

```

```

      : potential energy = -1565.27471447047 :
      : virial theorem   =      1.99394035302 :
      : wavefunction norm =      1.00000000000 :
<S*S> 0.75981072

```

A.4.2.13.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT1\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\20-Apr-2003\0\
#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b1+104\0,2\C,0.2182049163,-0.019765648,1
.5527656748\C,-0.4375220837,0.376956652,2.8797961748\C,-1.8582649837,0
.925181952,2.6933519748\C,-2.7434787837,-0.067218048,1.9293567748\C,-2
.1188834837,-0.449137148,0.5818958748\H,0.3558971163,0.882049752,0.924
6369748\0,1.4749212163,-0.629430648,1.8253205748\H,0.2078964163,1.1136
16752,3.3854164748\H,-0.4576244837,-0.519653548,3.5255163748\H,-1.8160
347837,1.879436052,2.1347679748\H,-2.3018562837,1.160968452,3.67525477
48\H,-3.7472565837,0.359634652,1.7643127748\H,-2.8855492837,-0.9784094
48,2.5402371748\H,-2.0751296837,0.435766952,-0.0758142252\H,-2.7383562
837,-1.193888148,0.0573735748\C,-0.6848280837,-1.017208048,0.771990874
8\C,-0.0549195837,-1.432181648,-0.4943367252\H,-0.7578360837,-1.916261
348,1.4156093748\C,0.0195556163,-1.216065648,-1.7945066252\C,0.8624223
163,-1.946831848,-2.7966360252\0,-0.8507138837,-0.235295248,-2.3634248
252\N,-0.2098127837,1.053425852,-2.6325322252\0,-0.9597793837,1.822049
152,-3.1642609252\0,0.9410289163,1.183773552,-2.2953907252\C,2.5987464
163,-0.107244248,1.1145560748\C,3.1849090163,1.139371452,1.7703831748\
H,1.5773463163,-1.259227148,-3.2794572252\H,1.4287757163,-2.751108548,
-2.3070249252\H,0.2292611163,-2.384650148,-3.5868022252\H,3.3435334163
,-0.920163348,1.1139627748\H,2.3287263163,0.094771252,0.0614792748\H,4
.0896765163,1.466927052,1.2304272748\H,2.4687867163,1.978187652,1.7603
450748\H,3.4591307163,0.934101052,2.8178281748\Version=x86-Linux-G98R
evA.11.4\HF=-785.4703679\S2=0.759567\S2-1=0.\S2A=0.750047\RMSD=8.155e-
09\RMSF=1.589e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.14 +aa_ts

A.4.2.14.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	9.79338e-06	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.54320e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	4.28571e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	1.24823e-03	5.00000e-03	YES
RMS step:	2.44461e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.0425656642

A.4.2.14.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.00343847300 |
-----
: kinetic energy    =      780.28087943408 :
: potential energy  = -1565.28431790708 :
: virial theorem    =      1.99398402758 :

```

```

: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75955728

```

A.4.2.14.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\03-Nov-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ\bl+ts\0,2\C,0.3907929179,0.1796800902,1.962275
561\C,-0.4883840821,0.3436631902,3.196939261\C,-1.7940766821,1.0748540
902,2.859652461\C,-2.5479268821,0.3722998902,1.723450361\C,-1.66882988
21,0.1926994902,0.478480261\H,0.6867774179,1.1808672902,1.589923661\0,
1.5533671179,-0.5556600098,2.359707661\H,0.0810305179,0.8824181902,3.9
71629061\H,-0.7055319821,-0.6616302098,3.601325661\H,-1.5664768821,2.1
151192902,2.558782761\H,-2.4277064821,1.1439706902,3.759447161\H,-3.45
61536821,0.9390226902,1.457150361\H,-2.8901271821,-0.6200745098,2.0722
72461\H,-1.4129845821,1.1803757902,0.052228261\H,-2.2148732821,-0.3578
304098,-0.300569239\C,-0.3565608821,-0.5592625098,0.812235361\C,0.5837
883179,-0.7695732098,-0.324452239\H,-0.6176292821,-1.5578888098,1.2178
71761\C,0.5209281179,-0.8360347098,-1.649807639\C,1.6600691179,-1.0500
303098,-2.603786539\0,-0.7585336821,-0.8307310098,-2.280567639\N,-1.09
54843821,0.4209567902,-2.955963939\0,-2.1409951821,0.3506507902,-3.538
737339\0,-0.3211395821,1.3380354902,-2.837742539\C,2.5585558179,-0.641
1690098,1.386258161\C,3.4248688179,0.5903675902,1.206687961\H,1.746803
6179,-0.2049013098,-3.306822539\H,2.6105907179,-1.1456779098,-2.060350
639\H,1.4987254179,-1.9647448098,-3.198880839\H,3.1336692179,-1.560695
7098,1.574025361\H,1.8673519179,-0.8347985098,0.313353361\H,4.20964481
79,0.3930775902,0.458305761\H,2.8465941179,1.4636368902,0.864830661\H,
3.9177487179,0.8597265902,2.158345561\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA
.11.4\HF=-785.4580274\S2=0.75938\S2-1=0.\S2A=0.750063\RMSD=7.152e-09\R
MSF=1.540e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.2.15 +aa_α

A.4.2.15.a) Turbomole

```

| total energy = -785.03523223661 |
-----
: kinetic energy = 780.27813777485 :
: potential energy = -1565.31337001147 :
: virial theorem = 1.99394027903 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75374658

```

A.4.2.15.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\13-May-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\bl+prod\0,2\C,0.3610305366,0.169272843
9,1.6540083732\C,-0.3673530634,0.4832020439,2.9632857732\C,-1.86135626
34,0.7583549439,2.7561146732\C,-2.5344643634,-0.3926988561,1.999374373
2\C,-1.8252664634,-0.6588373561,0.6660713732\H,0.3712249366,1.06497694
39,1.0088063732\0,1.6985381366,-0.1935651561,2.0201708732\H,0.13137373
66,1.3391291439,3.4465916732\H,-0.2316097634,-0.3822882561,3.636755473
2\H,-1.9901807634,1.6949545439,2.1815324732\H,-2.3487338634,0.92324724
39,3.7316901732\H,-3.5976610634,-0.1626178561,1.8177102732\H,-2.512051
7634,-1.3068719561,2.6221695732\H,-1.9346155634,0.2286149439,0.0218852

```

```

732\H, -2.3088899634, -1.4870326561, 0.1243059732\C, -0.3327651634, -0.9909
589561, 0.8815095732\C, 0.4653231366, -1.4011408561, -0.3348760268\H, -0.28
63919634, -1.8563607561, 1.5704680732\C, 0.2759497366, -1.1661236561, -1.64
29225268\C, 1.1523428366, -1.6559853561, -2.7581790268\O, -0.8898744634, -0
.5053962561, -2.0752665268\N, -0.6840593634, 0.8839879439, -2.4891375268\O
, -1.7012150634, 1.3926973439, -2.8649198268\O, 0.4336094366, 1.3302847439,
-2.4040740268\C, 2.7521279366, 0.1175764439, 1.1951783732\C, 2.8206189366,
1.4000952439, 0.4299208732\H, 1.5664376366, -0.8111618561, -3.3327055268\H
, 1.9901751366, -2.2488376561, -2.3652112268\H, 0.5720263366, -2.2814347561
, -3.4578843268\H, 3.6685685366, -0.3254023561, 1.5963840732\H, 1.358111636
6, -1.9903413561, -0.1075653268\H, 3.8152929366, 1.4824394439, -0.035560626
8\H, 2.0746905366, 1.4710625439, -0.3805804268\H, 2.6850576366, 2.291304743
9, 1.0809719732\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4898114\S
2=0.753702\S2-1=0.\S2A=0.75001\RMSD=3.209e-09\RMSF=1.383e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.16 -aa_vr

A.4.2.16.a) Turbomole

```

      | total energy      = -785.01516208609 |
      |-----|
      : kinetic energy    = 780.26534316521 :
      : potential energy  = -1565.28050525131 :
      : virial theorem    = 1.99394939213 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75963889

```

A.4.2.16.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT1\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\20-Apr-2003\O\
#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b1-104\0,2\C, -1.828596052, 0.0160685163, 0
.1734859244\C, -2.762897852, 0.0219788163, 1.3878600244\C, -2.076066652, -0
.4707994837, 2.6676563244\C, -0.804789552, 0.3339088163, 2.9620977244\C, 0.
159733948, 0.3003952163, 1.7709236244\H, -1.544368152, -1.0272663837, -0.06
71254756\O, -2.519403252, 0.6089296163, -0.9219000756\H, -3.648350452, -0.5
908114837, 1.1520030244\H, -3.125241652, 1.0569051163, 1.5258142244\H, -1.8
12613952, -1.5400569837, 2.5586029244\H, -2.776832052, -0.4096956837, 3.517
0235244\H, -0.298337652, -0.0591700837, 3.8596422244\H, -1.075946752, 1.382
5468163, 3.1870319244\H, 0.512635448, -0.7314716837, 1.6026033244\H, 1.0530
78848, 0.9138475163, 1.9708630244\C, -0.529044152, 0.8146440163, 0.47494702
44\C, 0.388300648, 0.8392207163, -0.6782062756\H, -0.856249652, 1.858204016
3, 0.6541134244\C, 1.495461748, 0.3396808163, -1.1973361756\C, 2.126980548,
0.6999413163, -2.5096972756\O, 2.120637748, -0.7476291837, -0.5155366756\N
, 3.357306648, -0.3887023837, 0.1918786244\O, 3.895702348, -1.3493344837, 0.
6634386244\O, 3.656864448, 0.7777734163, 0.2188961244\C, -2.461888952, -0.0
919996837, -2.1627490756\C, -3.487290852, -1.2181121837, -2.2551717756\H, 2
.203760648, -0.1896343837, -3.1579592756\H, 1.529967048, 1.4660164163, -3.0
236153756\H, 3.144570948, 1.0961165163, -2.3565744756\H, -2.664229252, 0.66
79201163, -2.9351744756\H, -1.440213352, -0.4770458837, -2.3432433756\H, -3
.453053952, -1.6877152837, -3.2530568756\H, -3.294547152, -2.0058387837, -1
.5077875756\H, -4.505002752, -0.8294093837, -2.0883554756\\Version=x86-Li
nux-G98RevA.11.4\HF=-785.4696161\S2=0.75939\S2-1=0.\S2A=0.750046\RMSD=
5.698e-09\RMSF=1.374e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.17 -aa_ts**A.4.2.17.a) QMPOT**

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	6.44910e-06	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.81319e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.64592e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	1.48394e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	3.05553e-05	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.0219286527

A.4.2.17.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.00268007720 |
-----
: kinetic energy    = 780.27831641549 :
: potential energy  = -1565.28099649269 :
: virial theorem    = 1.99398172289 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75955851

```

A.4.2.17.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\08-Nov-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ\|b1-ts\|0,2\C,-2.0592346472,-0.1578536276,0.3936
863203\C,-2.8622345472,0.0929007724,1.6655145203\C,-2.2201385472,-0.59
31797276,2.8780028203\C,-0.7542244472,-0.1725569276,3.0432898203\C,0.0
584743528,-0.4200215276,1.7650902203\H,-2.0639163472,-1.2430957276,0.1
672966203\0,-2.7013602472,0.5632802724,-0.6633906797\H,-3.8953339472,-
0.2577135276,1.5093460203\H,-2.9167008472,1.1843921724,1.8279774203\H,
-2.2725288472,-1.6910306276,2.7506566203\H,-2.7955583472,-0.3592232276
,3.7889980203\H,-0.2929230472,-0.7140783276,3.8862485203\H,-0.70985424
72,0.9025067724,3.3006552203\H,0.1133026528,-1.5037038276,1.5554638203
\H,1.0961350528,-0.0839334276,1.8976203203\C,-0.5748404472,0.293183972
4,0.5442582203\C,0.1239394528,0.1189534724,-0.7609103797\H,-0.61364034
72,1.3813460724,0.7539511203\C,1.3446484528,-0.1739135276,-1.196346079
7\C,1.7850363528,-0.3330445276,-2.6225880797\0,2.3536773528,-0.4999981
276,-0.2416998797\N,3.3655817528,0.5327684724,-0.0437959797\0,4.189523
1528,0.2017697724,0.7630125203\0,3.2525412528,1.5498839724,-0.68091797
97\C,-2.2000730472,0.3035957724,-1.9465459797\C,-2.6501762472,-0.99229
80276,-2.5930976797\H,2.1921041528,-1.3452102276,-2.7887539797\H,0.942
7419528,-0.1729145276,-3.3101873797\H,2.5769372528,0.3918805724,-2.871
5459797\H,-2.3848040472,1.1928756724,-2.5682073797\H,-0.9290442472,0.2
502307724,-1.7228428797\H,-2.2358638472,-1.0690246276,-3.6117449797\H,
-2.3202247472,-1.8796169276,-2.0290771797\H,-3.7520126472,-1.027150027
6,-2.6674362797\|Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4573101\
S2=0.759357\S2-1=0.\S2A=0.750063\RMSD=8.309e-09\RMSF=1.504e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```


A.4.2.18 -aa_a**A.4.2.18.a) Turbomole**

```

      | total energy      = -785.03468486399 |
      -----
      : kinetic energy    = 780.27133285955 :
      : potential energy  = -1565.30601772353 :
      : virial theorem    = 1.99393230376 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75339762

```

A.4.2.18.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT2\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\15-May-2003\0\
#\B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b1-prod\0,2\C,-1.7626900935,0.0269095285
,-0.0400415276\C,-2.7765213935,-0.0284945715,1.1078246724\C,-2.1604692
935,-0.5638995715,2.4072351724\C,-0.9119462935,0.2365585285,2.79622647
24\C,0.1138616065,0.2367315285,1.6559721724\H,-1.4596441935,-0.9920350
715,-0.3385005276\0,-2.3559378935,0.7033865285,-1.1637880276\H,-3.6393
895935,-0.6421880715,0.8009070724\H,-3.1575959935,0.9967577285,1.26533
88724\H,-1.8845500935,-1.6274203715,2.2758782724\H,-2.9105619935,-0.53
60451715,3.2154292724\H,-0.4570953935,-0.1830661715,3.7088112724\H,-1.
2018422935,1.2765476285,3.0384625724\H,0.4613464065,-0.7946116715,1.48
33849724\H,1.0013267065,0.8284118285,1.9358305724\C,-0.4879110935,0.81
30719285,0.3585810724\C,0.4382108065,0.9575862285,-0.8271041276\H,-0.8
391014935,1.8394823285,0.5844626724\C,1.5942335065,0.3489449285,-1.129
1257276\C,2.4091200065,0.5826109285,-2.3677869276\0,2.0673557065,-0.70
05671715,-0.3208865276\N,3.2539434065,-0.3677974715,0.4802863724\0,3.6
953919065,-1.3283408715,1.0424971724\0,3.6090262065,0.7830595285,0.482
3755724\C,-2.7562750935,-0.0234726715,-2.2585984276\C,-3.4808652935,-1
.3260868715,-2.1342792276\H,2.5245351065,-0.3570458715,-2.9341206276\H
,1.9298338065,1.3294866285,-3.0163200276\H,3.4187534065,0.9448794285,-
2.1127662276\H,-3.0286144935,0.6592451285,-3.0697410276\H,0.0761109065
,1.6529214285,-1.5894868276\H,-3.6517452935,-1.7419107715,-3.139941527
6\H,-2.9226957935,-2.0830005715,-1.5566672276\H,-4.4758451935,-1.21888
96715,-1.6479732276\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-785.4892758\S2
=0.753355\S2-1=0.\S2A=0.750008\RMSD=8.243e-09\RMSF=1.498e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.19 +ee_vr**A.4.2.19.a) Turbomole**

```

      | total energy      = -785.01852634320 |
      -----
      : kinetic energy    = 780.26901976203 :
      : potential energy  = -1565.28754610523 :
      : virial theorem    = 1.99394981593 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75960567

```

A.4.2.19.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\07-Jul-2003\0
#\B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3+104_4C\0,2\C,0.178164687,-1.6544317

```

```

285, -0.662482561\C, -0.729089913, -2.8825384285, -0.789248161\C, -0.466003
913, -3.9242257285, 0.304962939\C, -0.592573113, -3.3028952285, 1.701584839
\C, 0.326574587, -2.0851190285, 1.854482839\H, 1.231358987, -1.9598347285, -
0.823696561\O, -0.215552713, -0.7120859285, -1.651199361\H, -0.590335113, -
3.3170587285, -1.793006961\H, -1.776764613, -2.5349258285, -0.739264161\H,
0.551855987, -4.3413574285, 0.182426739\H, -1.163000713, -4.7717742285, 0.1
95226739\H, -0.355441513, -4.0480117285, 2.479282039\H, -1.640904513, -2.99
34467285, 1.871849139\H, 1.382959487, -2.4053430285, 1.794511839\H, 0.19657
0987, -1.6181077285, 2.844254739\C, 0.064814487, -1.0263207285, 0.753727339
\C, 0.932576187, 0.1520290715, 0.924395939\H, -0.981888813, -0.6659394285, 0
.851024239\C, 0.881410087, 1.4445593715, 1.197883439\C, 2.029662187, 2.3888
126715, 1.389617239\O, -0.409685713, 1.9990180715, 1.428515639\N, -0.917423
613, 2.8250535715, 0.326334239\O, -1.977379113, 3.3150074715, 0.590159939\O
, -0.233526213, 2.9073850715, -0.662794161\C, 0.838251387, -0.1618783285, -2
.435760261\C, 0.223980687, 0.7879959715, -3.448144561\H, 2.004750887, 3.195
0510715, 0.637924339\H, 1.980739087, 2.8551214715, 2.388301639\H, 2.9842114
87, 1.8524417715, 1.294546739\H, 1.559667187, 0.3760607715, -1.790244761\H,
1.391187287, -0.9761120285, -2.949096361\H, 1.008103587, 1.2241576715, -4.0
88237161\H, -0.496642813, 0.2561705715, -4.090073261\H, -0.301915713, 1.607
0084715, -2.933639261\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.473
0392\S2=0.759361\S2-1=0.\S2A=0.750044\RMSD=6.845e-09\RMSF=2.373e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.2.20 +ee_ts

A.4.2.20.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	4.30920e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.58317e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	4.36736e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	2.60834e-03	5.00000e-03	YES
RMS step:	6.91356e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.1013862917

A.4.2.20.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.00560009009 |
-----
: kinetic energy    = 780.28718080268 :
: potential energy  = -1565.29278089277 :
: virial theorem    = 1.99398931767 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75991612

```

A.4.2.20.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\04-Nov-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ\b3+ts\0,2\C,0.014902352, -2.1087577008, -0.18542
29512\C, -0.792103048, -3.0923400008, 0.6525282488\C, -0.296978448, -3.1051
122008, 2.1063093488\C, -0.292109748, -1.6958992008, 2.7168442488\C, 0.4882
47952, -0.6946666008, 1.8527794488\H, 1.080211852, -2.4236797008, -0.198140

```

```

1512\0, -0.485319748, -2.1225944008, -1.5226385512\H, -0.722801348, -4.0952
723008, 0.2008648488\H, -1.855506148, -2.7952591008, 0.6117558488\H, 0.7284
54852, -3.5197278008, 2.1373952488\H, -0.922929348, -3.7834567008, 2.709500
3488\H, 0.135256052, -1.7237727008, 3.7333942488\H, -1.334404748, -1.342015
5008, 2.8266582488\H, 1.558515252, -0.9700747008, 1.8265153488\H, 0.4360182
52, 0.3156467992, 2.2831927488\C, -0.053472348, -0.6703213008, 0.4026251488
\C, 0.624619152, 0.2888034992, -0.5173847512\H, -1.129359048, -0.4046879008
, 0.4353384488\C, 0.926395752, 1.5818654992, -0.4612491512\C, 1.585423752, 2
.4199169992, -1.5154210512\0, 0.689716852, 2.2785469992, 0.7610634488\N, -0
.530691148, 3.0887838992, 0.7620513488\0, -0.687048948, 3.6622253992, 1.803
6226488\0, -1.202828748, 3.0754906992, -0.2381569512\C, 0.371829752, -1.485
3495008, -2.4244911512\C, -0.332903948, -1.1521051008, -3.7131819512\H, 0.9
20914352, 3.2409152992, -1.8324927512\H, 2.514194252, 2.8723386992, -1.1273
707512\H, 1.831715852, 1.8123963992, -2.3979044512\H, 0.713141352, -0.43029
95008, -1.7697879512\H, 1.330116952, -2.0308181008, -2.5474972512\H, 0.3578
27552, -0.6575138008, -4.4143863512\H, -0.716654048, -2.0678355008, -4.1977
454512\H, -1.189136148, -0.4839271008, -3.5283870512\\Version=NEC-SX-SUPE
R-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4602396\S2=0.759685\S2-1=0.\S2A=0.750065\RMS
D=7.245e-09\RMSF=1.799e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.2.21 +ee_a

A.4.2.21.a) Turbomole

```

| total energy = -785.04316658375 |
-----
: kinetic energy = 780.29002645387 :
: potential energy = -1565.33319303762 :
: virial theorem = 1.99394537736 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :

```

<S*S> 0.75354800

A.4.2.21.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\10-May-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3+prod\0,2\C,0.143865978, -1.623978599
2, -0.7279947293\C, -0.855782422, -2.7818133992, -0.7560558293\C, -0.553635
822, -3.8284594992, 0.3239649707\C, -0.490679522, -3.1851390992, 1.71499547
07\C, 0.512137578, -2.0249109992, 1.7461786707\H, 1.152766078, -2.001996999
2, -0.9906228293\0, -0.269118322, -0.6759617992, -1.7150311293\H, -0.846379
222, -3.2345409992, -1.7609708293\H, -1.867242822, -2.3630962992, -0.606083
3293\H, 0.414541178, -4.3175833992, 0.1038841707\H, -1.315270922, -4.625526
3992, 0.2987758707\H, -0.219061022, -3.9367111992, 2.4749814707\H, -1.49299
7822, -2.8074256992, 1.9898798707\H, 1.534856678, -2.4179304992, 1.58552737
07\H, 0.515686178, -1.5426173992, 2.7371661707\C, 0.205738278, -0.956845699
2, 0.6673117707\C, 1.218576378, 0.1519646008, 0.7212195707\H, -0.792426122,
-0.5348108992, 0.8675961707\C, 0.988962878, 1.4332725008, 1.0423649707\C, 2
.009639278, 2.5245242008, 1.1567780707\0, -0.313807522, 1.7902284008, 1.434
6292707\N, -1.043166522, 2.6099492008, 0.4544332707\0, -2.126441322, 2.9233
118008, 0.8553424707\0, -0.481486622, 2.8583157008, -0.5816126293\C, 0.7195
25778, -0.0882836992, -2.4615343293\C, 0.230619678, 0.9141599008, -3.446017
0293\H, 1.792594878, 3.3426337008, 0.4515853707\H, 2.007803078, 2.949637800
8, 2.1750045707\H, 3.015455278, 2.1384046008, 0.9377254707\H, 2.261294678, -

```

```
0.1237486992,0.5266275707\H,1.590993478,-0.7237580992,-2.6811817293\H,
1.081345578,1.4081333008,-3.9412007293\H,-0.402494422,0.4600370008,-4.
2386287293\H,-0.376277122,1.6871617008,-2.9449921293\\Version=NEC-SX-S
UPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4977336\S2=0.753509\S2-1=0.\S2A=0.750009\
RMSD=8.475e-09\RMSF=1.717e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.4.2.22 -ee_vr

A.4.2.22.a) Turbomole

```
| total energy      = -785.01748687262 |
-----
: kinetic energy    = 780.28069320835  :
: potential energy  = -1565.29818008097  :
: virial theorem    = 1.99396600236    :
: wavefunction norm = 1.0000000000000    :
<S*S> 0.75973311
```

A.4.2.22.b) Gaussian98

```
1\1\GINC-KNECHT1\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\22-Apr-2003\0\
#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3-104\0,2\C,0.117932978,-2.0007718325,0
.1427630764\C,-0.548944422,-2.8842014325,1.2010544764\C,0.067384478,-2
.7028071325,2.5930624764\C,0.042425978,-1.2311520325,3.0236993764\C,0.
723650078,-0.3357583325,1.9823800764\H,1.176636478,-2.3084007325,0.024
5019764\0,-0.581835922,-2.1914571325,-1.0790936236\H,-0.482402222,-3.9
334879325,0.8702974764\H,-1.624128822,-2.6295922325,1.2249946764\H,1.1
13885278,-3.0623792325,2.5830726764\H,-0.468369422,-3.3288337325,3.326
0394764\H,0.535955478,-1.1066618325,4.0022271764\H,-1.006287522,-0.905
4316325,3.1567678764\H,1.798651778,-0.5860161325,1.9205480764\H,0.6685
54178,0.7247832675,2.2747453764\C,0.092323478,-0.5078722325,0.57662777
64\C,0.729326878,0.3941211675,-0.3993662236\H,-0.979082222,-0.21929503
25,0.6261069764\C,0.569346478,1.5807495675,-0.9592506236\C,1.480194778
,2.2737000675,-1.9265412236\0,-0.648729522,2.2674461675,-0.6886002236\
N,-0.530358322,3.3198618675,0.3311822764\0,-1.554355322,3.9248052675,0
.4677944764\0,0.534893278,3.4348145675,0.8836143764\C,0.225930378,-2.2
572154325,-2.2469731236\C,-0.690840722,-2.4593147325,-3.4407597236\H,0
.943427678,2.5143848675,-2.8597972236\H,1.853913578,3.2188443675,-1.49
79437236\H,2.343174878,1.6362353675,-2.1654275236\H,0.816235178,-1.326
5564325,-2.3650735236\H,0.948456878,-3.0961445325,-2.1611518236\H,-0.1
05350422,-2.5307696325,-4.3712800236\H,-1.277865322,-3.3844398325,-3.3
234423236\H,-1.395059422,-1.6170088325,-3.5333596236\\Version=x86-Linu
x-G98RevA.11.4\HF=-785.4719801\S2=0.759509\S2-1=0.\S2A=0.750045\RMSD=8
.367e-09\RMSF=1.744e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.4.2.23 -ee_ts

A.4.2.23.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	1.64354e-04	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.64137e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.75671e-03	5.00000e-03	YES

```

MAX step: 7.87105e-04      5.00000e-03      YES
RMS step: 2.44443e-04      1.00000e-03      YES
*****
*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.1068520851

```

A.4.2.23.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.00580095421 |
-----
: kinetic energy    = 780.28738906365 :
: potential energy  = -1565.29319001786 :
: virial theorem    = 1.99398932863 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :

```

<S*S> 0.75973535

A.4.2.23.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\09-Nov-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ\#b3-ts\0,2\C,-0.0357688919,-2.0742064707,0.1527
181707\C,-0.5768528919,-2.9992597707,1.2356679707\C,-0.1775580919,-2.5
021545707,2.6316878707\C,-0.6233671919,-1.0512419707,2.8574053707\C,-0
.1155596919,-0.1100345707,1.7554834707\H,1.0744678081,-2.0741844707,0.
1886377707\O,-0.4588947919,-2.5712932707,-1.1175652293\H,-0.2054608919
,-4.0210538707,1.0549920707\H,-1.6771909919,-3.0375886707,1.1430623707
\H,0.9209147081,-2.5703809707,2.7437227707\H,-0.6091614919,-3.16168587
07,3.4027541707\H,-0.2743091919,-0.6931952707,3.8406395707\H,-1.728686
2919,-1.0105888707,2.8851651707\H,0.9862690081,-0.0321603707,1.7987827
707\H,-0.5139356919,0.9026869293,1.9123917707\C,-0.5262051919,-0.60869
26707,0.3477671707\C,-0.0591559919,0.2283582293,-0.7949039293\H,-1.632
7934919,-0.6535738707,0.3029334707\C,0.0751817081,1.5264221293,-1.0436
002293\C,0.5412394081,2.1678180293,-2.3178476293\O,-0.4068417919,2.447
9153293,-0.0669560293\N,0.6281721081,3.1985147293,0.6379536707\O,0.161
3072081,3.9925222293,1.4054790707\O,1.7768117081,2.9324226293,0.384692
3707\C,0.2138767081,-1.9742839707,-2.1875161293\C,-0.5035421919,-2.212
9111707,-3.4902641293\H,-0.2505797919,2.8128747293,-2.7359421293\H,1.4
284030081,2.7975417293,-2.1412852293\H,0.8027319081,1.4024557293,-3.06
20759293\H,0.2033963081,-0.7329322707,-1.8432810293\H,1.2925751081,-2.
2321224707,-2.2001496293\H,0.0413961081,-1.7418432707,-4.3235217293\H,
-0.5833817919,-3.2945626707,-3.7013666293\H,-1.5246438919,-1.800703970
7,-3.4559246293\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4605157\
S2=0.759466\S2-1=0.\S2A=0.750064\RMSD=8.551e-09\RMSF=2.037e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.2.24 -ee_a

A.4.2.24.a) Turbomole

```

| total energy      = -785.04281589979 |
-----
: kinetic energy    = 780.29884159519 :
: potential energy  = -1565.34165749498 :
: virial theorem    = 1.99395705023 :

```

<S*S> : wavefunction norm = 1.00000000000 :
0.75367089

A.4.2.24.b) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\12-May-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3-prod\0,2\C,0.1006275593,-1.97099851
79,0.1005120179\C,-0.6433271407,-2.8028474179,1.1469114179\C,-0.002826
6407,-2.6862817179,2.5356678179\C,0.1099561593,-1.2198031179,2.9704257
179\C,0.8655696593,-0.3887691179,1.9260939179\H,1.1217154593,-2.382983
3179,-0.0377551821\0,-0.6191630407,-2.0985877179,-1.1298427821\H,-0.67
34763407,-3.8518814179,0.8097489179\H,-1.6897310407,-2.4501464179,1.18
21471179\H,1.0059868593,-3.1408124179,2.5166043179\H,-0.5894133407,-3.
2647256179,3.2687906179\H,0.6163768593,-1.1453780179,3.9476585179\H,-0
.9038261407,-0.7992225179,3.1078523179\H,1.9142019593,-0.7376667179,1.
8639413179\H,0.9099825593,0.6709117821,2.2241090179\C,0.2145557593,-0.
4879741179,0.5225153179\C,0.9853722593,0.3341559821,-0.4724124821\H,-0
.8122716407,-0.0911663179,0.5852532179\C,0.6305790593,1.5349938821,-0.
9505369821\C,1.4048305593,2.3905420821,-1.9060496821\0,-0.6412730407,2
.0372157821,-0.6207950821\N,-0.6248592407,3.0769922821,0.4194269179\0,
-1.7105239407,3.5477883821,0.5988145179\0,0.4349762593,3.3134683821,0.
9433005179\C,0.1200551593,-2.0874263179,-2.2824016821\C,-0.6849220407,
-2.1782247179,-3.5310076821\H,0.8086272593,2.5935880821,-2.8117876821\
H,1.6571361593,3.3617483821,-1.4471543821\H,2.3412352593,1.8969083821,
-2.2031942821\H,1.9456042593,-0.0659507179,-0.8145503821\H,1.116211659
3,-2.5517753179,-2.2171020821\H,-0.0357024407,-2.0729083179,-4.4144216
821\H,-1.2223352407,-3.1468016179,-3.6209754821\H,-1.4512594407,-1.383
9639179,-3.5652761821\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.49
73219\S2=0.753634\S2-1=0.\S2A=0.75001\RMSD=8.116e-09\RMSF=2.053e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.4.3 Archiveinträge für die Strukturen zum 1,5-HAT auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau

A.4.3.1 +ea_vr

A.4.3.1.a) Turbomole

```

| total energy      = -785.00835281838 |
-----
: kinetic energy    = 780.98774041783 :
: potential energy  = -1565.99609323621 :
: virial theorem    = 1.99487825526 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.76685711

```

A.4.3.1.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\16-Aug-20
03\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\#s1+104_COCC_4C\0,2\C,0.0128447
049,0.1455406772,1.4355029634\C,-0.7744782951,0.5283225772,2.680553663
4\C,-2.2386273951,0.8106934772,2.3669306634\C,-2.8858082951,-0.3721640
228,1.6571307634\C,-2.1194397951,-0.7492879228,0.3953158634\H,0.032438
5049,0.9958868772,0.7382933634\0,1.3264304049,-0.2265005228,1.76580316
34\H,-0.3035899951,1.3961714772,3.1521017634\H,-0.6942182951,-0.300541
0228,3.3940435634\H,-2.3122890951,1.6998602772,1.7274852634\H,-2.78066
44951,1.0470516772,3.2875918634\H,-3.9246528951,-0.1422971228,1.401561
5634\H,-2.9143407951,-1.2329730228,2.3376824634\H,-2.1821492951,0.0661
876772,-0.3327389366\H,-2.5658638951,-1.6245100228,-0.0838768366\C,-0.
6420331951,-1.0386542228,0.7116488634\C,0.1475495049,-1.4010230228,-0.
4780786366\H,-0.5997114951,-1.8874223228,1.4075154634\C,0.2959326049,-
1.1670398228,-1.7560770366\C,1.2804547049,-1.7693180228,-2.6961298366\
0,-0.6379614951,-0.2900647228,-2.3780949366\N,-0.1910257951,1.00237767
72,-2.5813000366\0,-1.0004916951,1.6906575772,-3.1036882366\0,0.912588
2049,1.2750976772,-2.2213228366\C,2.2908697049,0.7887949772,1.62389556
34\C,3.6239813049,0.2366244772,2.0627968634\H,1.9230849049,-0.99628682
28,-3.1272604366\H,1.9069705049,-2.4894261228,-2.1695493366\H,0.763861
9049,-2.2792927228,-3.5150956366\H,2.3312778049,1.1168046772,0.5760481
634\H,2.0214723049,1.6638080772,2.2328599634\H,4.4090780049,0.98805947
72,1.9425509634\H,3.5882617049,-0.0660953228,3.1126614634\H,3.88621850
49,-0.6400844228,1.4647101634\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF
=-785.0083365\S2=0.766888\S2-1=0.\S2A=0.750127\RMSD=4.594e-09\RMSF=2.0
82e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.3.2 +ea_ts

A.4.3.2.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	6.00664e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	6.90843e-03	2.00000e-02	YES
RMS grad:	1.81502e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	3.20174e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	8.97323e-05	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21360.6577519667

A.4.3.2.b) Turbomole

	total energy	=	-784.98929683756	

:	kinetic energy	=	780.99723791806	:
:	potential energy	=	-1565.98653475563	:
:	virial theorem	=	1.99491450529	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

<S*S> 0.77048718

A.4.3.2.c) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\04-Dec-20
03\0\#\ BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s1+ts\0,2\C,0.6305928902,0.73
42733423,1.6991987764\C,0.0038880902,0.8931096423,3.0679062764\C,-1.48
76148098,1.1843963423,2.9634581764\C,-2.2022474098,0.1167679423,2.1449
132764\C,-1.5731359098,-0.0579266577,0.7674587764\H,0.5496564902,1.684
4021423,1.1479162764\0,1.9948400902,0.4196988423,1.8779420764\H,0.5260
118902,1.6890358423,3.6056331764\H,0.1712972902,-0.0331629577,3.629781
8764\H,-1.6353569098,2.1635523423,2.4898804764\H,-1.9244413098,1.25591
63423,3.9638728764\H,-3.2621255098,0.3659616423,2.0367087764\H,-2.1607
074098,-0.8391345577,2.6825830764\H,-1.7079847098,0.8577847423,0.17823
06764\H,-2.0735812098,-0.8607491577,0.2244138764\C,-0.0719464098,-0.36
27041577,0.8711250764\C,0.6500808902,-0.5231920577,-0.4173106236\H,0.0
576406902,-1.2947893577,1.4388992764\C,0.3450260902,-0.8047443577,-1.6
649778236\C,1.2654260902,-0.8863065577,-2.8340147236\0,-0.9857174098,-
1.1983435577,-1.9734436236\N,-1.7589108098,-0.2352476577,-2.5924041236
\0,-2.8427693098,-0.6226013577,-2.8714785236\0,-1.2747683098,0.8406932
423,-2.7629395236\C,2.7392236902,0.4935911423,0.7152562764\C,4.0605621
902,-0.1940936577,0.8656290764\H,0.9743084902,-0.1689628577,-3.6064423
236\H,2.2891323902,-0.6701646577,-2.5278954236\H,1.2348436902,-1.88786
88577,-3.2741903236\H,1.9792082902,-0.1050498577,-0.1254581236\H,2.800
3538902,1.5184175423,0.3234929764\H,4.6292187902,-0.1433552577,-0.0662
367236\H,4.6525280902,0.2833977423,1.6545210764\H,3.9205598902,-1.2431
003577,1.1386188764\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-784.9893
492\S2=0.770565\S2-1=0.\S2A=0.750283\RMSD=5.738e-09\RMSF=7.950e-05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\
```

A.4.3.3 +ea_a

A.4.3.3.a) Turbomole

	total energy	=	-785.02902310285	

:	kinetic energy	=	780.99728816038	:
:	potential energy	=	-1566.02631126323	:
:	virial theorem	=	1.99486422180	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

<S*S> 0.75607473

A.4.3.3.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\16-Aug-20
03\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\|s1+prod\|0,2\C,0.2843140528,0.3
181824943,1.3688243081\C,-0.2961519472,0.7681033943,2.6997830081\C,-1.
8168649472,0.8191039943,2.6951858081\C,-2.4030001472,-0.5224898057,2.2
767736081\C,-1.8674445472,-0.9413924057,0.9146959081\H,0.1012729528,1.
0862674943,0.6053201081\0,1.6767383528,0.1917362943,1.5727635081\H,0.1
328744528,1.7413378943,2.9538666081\H,0.0508277528,0.0634714943,3.4646
701081\H,-2.1592432472,1.5959062943,1.9991655081\H,-2.1806844472,1.109
1456943,3.6853771081\H,-3.4955276472,-0.4700869057,2.2447812081\H,-2.1
462710472,-1.2816958057,3.0268960081\H,-2.2123737472,-0.2305027057,0.1
602050081\H,-2.2696250472,-1.9164493057,0.6240274081\C,-0.3335205472,-
1.0139995057,0.9051706081\C,0.2553247528,-1.5037088057,-0.3948294919\H
,-0.0372205472,-1.7438683057,1.6670920081\C,-0.0250654472,-1.145524005
7,-1.6407053919\C,0.5832220528,-1.6906135057,-2.8859034919\0,-1.070960
4472,-0.2319261057,-1.8694580919\N,-0.6892433472,1.0367470943,-2.26372
95919\0,-1.6100152472,1.7330555943,-2.5222175919\0,0.4772151528,1.2841
906943,-2.2903247919\C,2.4986086528,0.3692558943,0.5045769081\C,3.9410
984528,0.3342657943,0.8420468081\H,1.0899029528,-0.9029485057,-3.45015
14919\H,1.3128420528,-2.4639890057,-2.6449435919\H,-0.1893701472,-2.12
31894057,-3.5293954919\H,1.0247496528,-2.2636293057,-0.3101167919\H,2.
1194821528,1.0071435943,-0.2920778919\H,4.5458667528,0.3446721943,-0.0
679846919\H,4.2444760528,1.1957128943,1.4574119081\H,4.1857797528,-0.5
680810057,1.4121483081\|Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.0
290273\S2=0.756066\S2-1=0.\S2A=0.75003\RMSD=7.226e-09\RMSF=9.686e-05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.3.4 +ae_vr**A.4.3.4.a) Turbomole**

```

| total energy = -785.00823912114 |
-----
: kinetic energy = 780.98638642675 :
: potential energy = -1565.99462554789 :
: virial theorem = 1.99487667454 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.76684333

```

A.4.3.4.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\30-Sep-20
03\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\|s3+104_4C\|0,2\C,0.1317431967,-
1.3878348935,-0.453372435\C,-0.7307140033,-2.6232186935,-0.670544035\C
,-0.4394487033,-3.7199313935,0.345620865\C,-0.5973225033,-3.2044937935
,1.770137065\C,0.2743033967,-1.9795725935,2.011170765\H,1.1871199967,-
1.6452751935,-0.624137935\0,-0.2646174033,-0.3632263935,-1.331955535\H
,-0.5818244033,-2.9867589935,-1.690952635\H,-1.7800817033,-2.313540693
5,-0.599557735\H,0.5858570967,-4.0878064935,0.205722665\H,-1.099572203
3,-4.5751919935,0.172852465\H,-0.3446104033,-3.9871091935,2.491892265\
H,-1.6483022033,-2.9428858935,1.947084365\H,1.3323309967,-2.2616414935
,1.943300765\H,0.1215572967,-1.5872806935,3.020551665\C,-0.0094989033,
-0.8726779935,0.987360965\C,0.8232546967,0.3185172065,1.220583765\H,-1
.0550391033,-0.5454008935,1.098363965\C,0.7184834967,1.6228440065,1.26

```

```

9307065\C,1.7686364967,2.6225705065,1.605239665\0,-0.5888636033,2.1483
225065,1.108917765\N,-0.8400937033,2.7562093065,-0.108532335\0,-1.9542
209033,3.1405622065,-0.206670535\0,0.0595463967,2.8375309065,-0.885901
835\C,0.6753381967,0.0383607065,-2.303242335\C,0.8084171967,-0.9405804
935,-3.451534435\H,1.9306089967,3.3122357065,0.773240865\H,1.466556396
7,3.2074158065,2.479860565\H,2.7075006967,2.1148793065,1.828501265\H,0
.3198140967,1.0039855065,-2.665399135\H,1.6508531967,0.2137842065,-1.8
29714735\H,1.4937921967,-0.5432714935,-4.206832735\H,1.2031572967,-1.9
062656935,-3.120798935\H,-0.1629736033,-1.1127461935,-3.923731035\\Ver
sion=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.0082609\S2=0.76687\S2-1=0.\S
2A=0.750119\RMSD=4.545e-09\RMSF=7.093e-05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.3.5 +ae_ts

A.4.3.5.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	4.80036e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.97267e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	4.55744e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	3.72516e-05	5.00000e-03	YES
RMS step:	9.90148e-06	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21360.5727960466

A.4.3.5.b) Turbomole

```

| total energy      = -784.98617476667 |
-----
: kinetic energy    = 780.99366559126 :
: potential energy  = -1565.97984035793 :
: virial theorem    = 1.99491391148 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :

```

<S*S> 0.77133628

A.4.3.5.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\01-Dec-20
03\0\#\BHANDHLYP\CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3+ts\0,2\C,-0.1347302602,-2.
0329430959,0.0564460748\C,-0.7930117602,-2.8941465959,1.1123794748\C,-
0.1459955602,-2.6730413959,2.4746949748\C,-0.1418968602,-1.1980151959,
2.8604829748\C,0.4859510398,-0.3245493959,1.7792538748\H,0.9263187398,
-2.3123699959,-0.0200001252\0,-0.7784417602,-2.2750425959,-1.178181025
2\H,-0.7283631602,-3.9427387959,0.8096682748\H,-1.8584700602,-2.638843
0959,1.1494071748\H,0.8870339398,-3.0434470959,2.4482855748\H,-0.66543
21602,-3.2640151959,3.2348501748\H,0.3911691398,-1.0560116959,3.805561
9748\H,-1.1736383602,-0.8663570959,3.0333781748\H,1.5506470398,-0.5672
374959,1.6732992748\H,0.4370330398,0.7277188041,2.0610800748\C,-0.2055
670602,-0.5405202959,0.4258695748\C,0.3227936398,0.2724504041,-0.70282
08252\H,-1.2729606602,-0.2999775959,0.5325516748\C,0.6547091398,1.5346
465041,-0.8679975252\C,1.1448737398,2.2078428041,-2.1023444252\0,0.643
4501398,2.3839259041,0.2711873748\N,-0.4662903602,3.2020398041,0.38514

```

```

39748\0, -0.4475249602, 3.8682524041, 1.3643589748\0, -1.2863665602, 3.1485
661041, -0.4771342252\C, -0.1433299602, -1.7230776959, -2.2807849252\C, 1.0
429251398, -2.4883140959, -2.8056485252\H, 0.4673558398, 3.0148020041, -2.3
949643252\H, 2.1348043398, 2.6430546041, -1.9333896252\H, 1.2110866398, 1.4
949221041, -2.9246262252\H, -0.8955007602, -1.5065079959, -3.0411106252\H,
0.2462530398, -0.5816344959, -1.8218184252\H, 1.4531283398, -1.9887785959,
-3.6876627252\H, 1.8421704398, -2.5727034959, -2.0646632252\H, 0.742134839
8, -3.5017596959, -3.0948880252\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF
=-784.9862232\S2=0.771356\S2-1=0.\S2A=0.750307\RMSD=8.346e-09\RMSF=1.0
76e-04\Dipole=0.7334462, -1.0893367, -0.5288321\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.3.6 +ae_a

A.4.3.6.a) Turbomole

```

| total energy      = -785.03027964932 |
-----
: kinetic energy    = 781.00185883395 :
: potential energy  = -1566.03213848327 :
: virial theorem    = 1.99486845168 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75495664

```

A.4.3.6.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\03-Mar-20
04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\\s3+prod\0,2\C,0.1891266398, -1.
2980504764, -0.4434290593\C, -0.7445288602, -2.4759088764, -0.6799110593\C
, -0.5249301602, -3.5920561764, 0.3333682407\C, -0.6589589602, -3.072309876
4, 1.7586326407\C, 0.2798773398, -1.8987633764, 2.0031885407\H, 1.228976839
8, -1.6018015764, -0.6205741593\0, -0.1440912602, -0.2283574764, -1.3108207
593\H, -0.6120253602, -2.8467949764, -1.6998587593\H, -1.7733653602, -2.103
5785764, -0.6123354593\H, 0.4770690398, -4.0205002764, 0.1967380407\H, -1.2
343900602, -4.4049563764, 0.1522857407\H, -0.4553131602, -3.8708843764, 2.4
785409407\H, -1.6936998602, -2.7507788764, 1.9317177407\H, 1.3199339398, -2
.2472287764, 1.9394488407\H, 0.1484140398, -1.5051471764, 3.0156730407\C, 0
.0678241398, -0.7690616764, 0.9907376407\C, 1.0235905398, 0.3572934236, 1.2
396201407\H, -0.9520447602, -0.3865838764, 1.0920347407\C, 0.7358922398, 1.
6499082236, 1.2227157407\C, 1.6493567398, 2.7854941236, 1.5239116407\0, -0.
6107135602, 2.0034166236, 1.0399998407\N, -0.9316740602, 2.5418274236, -0.1
949881593\0, -2.0937220602, 2.7156891236, -0.3268199593\0, -0.0395461602, 2
.7825779236, -0.9456321593\C, 0.6309391398, 0.0042278236, -2.4064901593\C,
0.9835523398, -1.0945416764, -3.3465197593\H, 1.7222885398, 3.4660413236, 0
.6727757407\H, 1.2741754398, 3.3550882236, 2.3802605407\H, 2.6474606398, 2.
4152196236, 1.7612257407\H, 0.4450730398, 1.0009840236, -2.7911697593\H, 2.
0533083398, 0.0919545236, 1.4665747407\H, 1.6463442398, -0.7074039764, -4.1
244149593\H, 1.4992305398, -1.9275363764, -2.8574408593\H, 0.0944198398, -1
.5128827764, -3.8453277593\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-78
5.0303094\S2=0.754959\S2-1=0.\S2A=0.750018\RMSD=8.038e-09\RMSF=5.059e-
05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.3.7 +ee_vr

A.4.3.7.a) Turbomole

```

      | total energy      = -785.00940240717 |
      -----
      : kinetic energy   = 780.99187001833 :
      : potential energy = -1566.00127242550 :
      : virial theorem   = 1.99488218564 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.76627566

```

A.4.3.7.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\30-Sep-20
03\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\ \b3+104_4C\ \0,2\C,0.1938877756,-
1.6021007301,-0.6601501805\C,-0.6982408244,-2.8202180301,-0.8413244805
\C,-0.4467038244,-3.8899943301,0.2126183195\C,-0.5934586244,-3.3208400
301,1.6178822195\C,0.3119139756,-2.1134456301,1.8202328195\H,1.2418041
756,-1.8963839301,-0.8155752805\0,-0.1812267244,-0.6333739301,-1.60587
69805\H,-0.5451894244,-3.2162471301,-1.8494710805\H,-1.7395043244,-2.4
805620301,-0.7937129805\H,0.5668269756,-4.2947162301,0.0906990195\H,-1
.1331120244,-4.7291640301,0.0659814195\H,-0.3662526244,-4.0845851301,2
.3676725195\H,-1.6367791244,-3.0222531301,1.7815230195\H,1.3618277756,
-2.4262000301,1.7626182195\H,0.1690507756,-1.6844831301,2.8158959195\C
,0.0585219756,-1.0312925301,0.7608127195\C,0.9201976756,0.1407208699,0
.9746820195\H,-0.9796859244,-0.6763165301,0.8579218195\C,0.8488175756,
1.4251151699,1.2168569195\C,1.9626932756,2.3801301699,1.4676644195\0,-
0.4529594244,1.9644602699,1.3856677195\N,-0.9140573244,2.7350092699,0.
3311514195\0,-1.9983702244,3.1679559699,0.5199410195\0,-0.1941705244,2
.8781994699,-0.6080769805\C,0.8585039756,-0.1014099301,-2.3928068805\C
,0.2572954756,0.8719921699,-3.3748854805\H,1.9610047756,3.1836376699,0
.7266639195\H,1.8579846756,2.8301621699,2.4597791195\H,2.9190393756,1.
8590584699,1.4164974195\H,1.5966468756,0.4048423699,-1.7570407805\H,1.
3776250756,-0.9138734301,-2.9227984805\H,1.0366077756,1.2960214699,-4.
0144800805\H,-0.4778977244,0.3688975699,-4.0087528805\H,-0.2383512244,
1.6872228699,-2.8442134805\ \Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-7
85.0094316\S2=0.766253\S2-1=0.\S2A=0.750116\RMSD=3.689e-09\RMSF=1.274e
-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.4.3.8 +ee_ts

A.4.3.8.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	3.84225e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.63987e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	4.39545e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	5.55559e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	1.58424e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21360.6403765735

A.4.3.8.b) Turbomole

```

| total energy      = -784.98865830400 |
-----
: kinetic energy    = 780.98950960789 :
: potential energy  = -1565.97816791189 :
: virial theorem    = 1.99490546946 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.77171611

```

A.4.3.8.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\05-Dec-20
03\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\ \b3+ts\ \0,2\C,0.0098253439,-2.0
888012683,-0.1843691512\C,-0.7842887561,-3.0737181683,0.6454179488\C,-
0.2949897561,-3.0833695683,2.0895497488\C,-0.3010050561,-1.6838148683,
2.6958073488\C,0.4654718439,-0.6821956683,1.8370455488\H,1.0688014439,
-2.3933799683,-0.1908702512\0,-0.4756099561,-2.1082423683,-1.508351651
2\H,-0.7046541561,-4.0671571683,0.1956588488\H,-1.8418829561,-2.788501
4683,0.6024706488\H,0.7251551439,-3.4875820683,2.1218759488\H,-0.91249
27561,-3.7599878683,2.6877281488\H,0.1235363439,-1.7085822683,3.704169
9488\H,-1.3378588561,-1.3411272683,2.8047293488\H,1.5296391439,-0.9476
434683,1.8119205488\H,0.4055877439,0.3178852317,2.2688092488\C,-0.0736
123561,-0.6661122683,0.3997732488\C,0.5933386439,0.2908966317,-0.52439
73512\H,-1.1417652561,-0.4084751683,0.4286850488\C,0.8933610439,1.5707
247317,-0.4722691512\C,1.5590539439,2.4076022317,-1.5087036512\0,0.657
7125439,2.2649443317,0.7459790488\N,-0.4800108561,3.0529801317,0.76376
04488\0,-0.6340123561,3.6148336317,1.7950472488\0,-1.1540848561,3.0772
348317,-0.2179561512\C,0.3679712439,-1.4744784683,-2.4021956512\C,-0.3
316550561,-1.1521973683,-3.6854913512\H,0.9117983439,3.2342193317,-1.8
151903512\H,2.4863303439,2.8348460317,-1.1140085512\H,1.7969488439,1.8
076214317,-2.3875484512\H,0.6947491439,-0.4109496683,-1.7585802512\H,1
.3234626439,-2.0050649683,-2.5195077512\H,0.3485572439,-0.6551729683,-
4.3815776512\H,-0.6987899561,-2.0685590683,-4.1609115512\H,-1.18991595
61,-0.5006286683,-3.5029292512\ \Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\H
F=-784.9886935\S2=0.771773\S2-1=0.\S2A=0.750316\RMSD=8.827e-09\RMSF=9.
878e-05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.3.9 +ee_a**A.4.3.9.a) Turbomole**

```

| total energy      = -785.03347809168 |
-----
: kinetic energy    = 781.01449400245 :
: potential energy  = -1566.04797209413 :
: virial theorem    = 1.99488049338 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75535530

```

A.4.3.9.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\14-Aug-20
03\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\ \b3+prod\ \0,2\C,0.1456103927,-1.
6006184634,-0.7272260902\C,-0.8429872073,-2.7535046634,-0.7490697902\C

```

```
, -0.5309748073, -3.7924498634, 0.3197586098\C, -0.4658467073, -3.154066063
4, 1.7010834098\C, 0.5256929927, -1.9980634634, 1.7275432098\H, 1.145445592
7, -1.9759200634, -0.9904392902\O, -0.2664639073, -0.6629874634, -1.6982999
902\H, -0.8387726073, -3.2005562634, -1.7471398902\H, -1.8466981073, -2.341
2258634, -0.5926966902\H, 0.4316433927, -4.2711969634, 0.0959842098\H, -1.2
822085073, -4.5875672634, 0.2987370098\H, -0.1910430073, -3.8985377634, 2.4
544989098\H, -1.4607280073, -2.7823288634, 1.9764626098\H, 1.5411723927, -2
.3843581634, 1.5639898098\H, 0.5321655927, -1.5191482634, 2.7107308098\C, 0
.2106580927, -0.9431254634, 0.6572364098\C, 1.2150848927, 0.1638695366, 0.7
024496098\H, -0.7807432073, -0.5288641634, 0.8598462098\C, 0.9865903927, 1.
4313870366, 1.0114678098\C, 1.9854275927, 2.5286156366, 1.1245415098\O, -0.
3175981073, 1.7826685366, 1.3994450098\N, -1.0325206073, 2.5385201366, 0.48
33582098\O, -2.1125105073, 2.8243675366, 0.8716672098\O, -0.5007958073, 2.8
086428366, -0.5475196902\C, 0.7031322927, -0.0763538634, -2.4483316902\C, 0
.2034407927, 0.9375547366, -3.4051439902\H, 1.7604197927, 3.3361167366, 0.4
237382098\H, 1.9781377927, 2.9466613366, 2.1361604098\H, 2.9859852927, 2.15
22208366, 0.9087121098\H, 2.2491479927, -0.1028523634, 0.4988773098\H, 1.55
32816927, -0.7136958634, -2.6994440902\H, 1.0396983927, 1.4290270366, -3.90
84127902\H, -0.4419135073, 0.4929972366, -4.1785379902\H, -0.3833724073, 1.
6985855366, -2.8827686902\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785
.0335166\S2=0.755355\S2-1=0.\S2A=0.750022\RMSD=6.781e-09\RMSF=9.830e-0
5\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.4.3.10 -ee_vr

A.4.3.10.a) Turbomole

```
| total energy      = -785.00775776208 |
-----
: kinetic energy    = 780.99977541033 :
: potential energy  = -1566.00753317241 :
: virial theorem    = 1.99489434045 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.76659197
```

A.4.3.10.b) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\30-Jul-20
03\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\#b3-104\0,2\C,0.1128497829,-1.9
767390886,0.1237273041\C,-0.5628619171,-2.8591586886,1.1605921041\C,0.
0555515829,-2.7081636886,2.5439712041\C,0.0526428829,-1.2524828886,2.9
926648041\C,0.7386047829,-0.3589343886,1.9682596041\H,1.1585570829,-2.
2965987886,0.0063685041\O,-0.5741960171,-2.1316264886,-1.0918550959\H,
-0.5136443171,-3.8961609886,0.8169982041\H,-1.6250461171,-2.5890735886
,1.1897267041\H,1.0889038829,-3.0787081886,2.5253673041\H,-0.482619617
1,-3.3317943886,3.2639670041\H,0.5464517829,-1.1493322886,3.9636394041
\H,-0.9827822171,-0.9163110886,3.1309042041\H,1.8018159829,-0.62063468
86,1.9019781041\H,0.6973502829,0.6901270114,2.2725045041\C,0.105019682
9,-0.5068837886,0.5758346041\C,0.7475196829,0.3987341114,-0.3889073959
\H,-0.9523400171,-0.2045185886,0.6295397041\C,0.5826494829,1.582336111
4,-0.9227165959\C,1.4679819829,2.2998584114,-1.8791985959\O,-0.6337714
171,2.2534860114,-0.6326320959\N,-0.5410909171,3.2463561114,0.33162360
41\O,-1.5575543171,3.8315594114,0.4856588041\O,0.5071363829,3.39086131
14,0.8797849041\C,0.2253779829,-2.2346426886,-2.2438076959\C,-0.685608
```

4171, -2.3650584886, -3.4386326959\H, 0.9233518829, 2.5407148114, -2.797232
 4959\H, 1.8280758829, 3.2352589114, -1.4411401959\H, 2.3297309829, 1.680670
 7114, -2.1301685959\H, 0.8679913829, -1.3499463886, -2.3479218959\H, 0.8853
 378829, -3.1115388886, -2.1642848959\H, -0.1013257171, -2.4649841886, -4.35
 75724959\H, -1.3263927171, -3.2446360886, -3.3353989959\H, -1.3270620171, -
 1.4844575886, -3.5270112959\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-7
 85.007782\S2=0.76663\S2-1=0.\S2A=0.750121\RMSD=6.577e-09\RMSF=6.752e-0
 5\...
 \PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

A.4.3.11 -ee_ts

A.4.3.11.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	3.26538e-07	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.59350e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.51284e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	7.45985e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	1.22222e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21360.6593209406

A.4.3.11.b) Turbomole

	total energy	=	-784.98935449626	

:	kinetic energy	=	780.99707777325	:
:	potential energy	=	-1565.98643226951	:
:	virial theorem	=	1.99491422820	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

<S*S> 0.77107796

A.4.3.11.c) Gaussian98

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\30-Nov-20
 03\0\#\# BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3-ts\0,2\C, -0.037355639, -2.0
 260915171, 0.1461638756\C, -0.551883339, -2.9526031171, 1.2259727756\C, -0.
 168844239, -2.4414532171, 2.6093622756\C, -0.651400339, -1.0123021171, 2.82
 50623756\C, -0.168260239, -0.0708179171, 1.7267759756\H, 1.063362761, -2.00
 09417171, 0.1850256756\0, -0.440586039, -2.5320487171, -1.1078542244\H, -0.
 156875439, -3.9570575171, 1.0511324756\H, -1.642277539, -3.0185432171, 1.13
 31892756\H, 0.922729261, -2.4772021171, 2.7201471756\H, -0.578656939, -3.10
 24554171, 3.3786643756\H, -0.318369739, -0.6423075171, 3.7993906756\H, -1.7
 48605839, -1.0017835171, 2.8474275756\H, 0.922691961, 0.0341561829, 1.77376
 72756\H, -0.590175039, 0.9236048829, 1.8807223756\C, -0.558079239, -0.58694
 55171, 0.3342395756\C, -0.100999439, 0.2442339829, -0.8106032244\H, -1.6537
 00339, -0.6534226171, 0.2794677756\C, 0.065901561, 1.5266738829, -1.0479997
 244\C, 0.523654561, 2.1740842829, -2.3095171244\0, -0.360049639, 2.44910078
 29, -0.0544881244\N, 0.646357961, 3.0837834829, 0.6460104756\0, 0.233920961
 , 3.8542729829, 1.4458389756\0, 1.773266261, 2.7938660829, 0.3883110756\C, 0
 .208550261, -1.9354703171, -2.1738830244\C, -0.509225939, -2.1862996171, -3
 .4634783244\H, -0.253561539, 2.8389864829, -2.6995357244\H, 1.423025561, 2.

```

7707153829, -2.1366527244\H, 0.748748961, 1.4181833829, -3.0622029244\H, 0.
172796061, -0.6970245171, -1.8453964244\H, 1.281177361, -2.1733705171, -2.1
936603244\H, 0.015836861, -1.7098023171, -4.2952198244\H, -0.568205639, -3.
2615464171, -3.6664551244\H, -1.529206639, -1.7962552171, -3.4189191244\
Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-784.9894443\S2=0.771104\S2-1=0
.\S2A=0.750304\RMSD=6.407e-09\RMSF=5.886e-05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.4.3.12 -ee_a

A.4.3.12.a) Turbomole

```

| total energy = -785.03282953102 |
-----
: kinetic energy = 781.01875729147 :
: potential energy = -1566.05158682249 :
: virial theorem = 1.99488674602 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75555683

```

A.4.3.12.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\01-Aug-20
03\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\#b3-prod\0,2\C,0.0988693846,-1.
9461688041,0.0732606959\C,-0.6479241154,-2.7844201041,1.0956955959\C,-
0.0098016154,-2.7025069041,2.4759335959\C,0.1127415846,-1.2563863041,2
.9383580959\C,0.8630191846,-0.4134368041,1.9154991959\H,1.1101844846,-
2.3580003041,-0.0638397041\0,-0.6059846154,-2.0447484041,-1.1472408041
\H,-0.6885489154,-3.8176171041,0.7397759959\H,-1.6822764154,-2.4240239
041,1.1372108959\H,0.9882428846,-3.1591917041,2.4456037959\H,-0.594472
7154,-3.2871758041,3.1922774959\H,0.6192778846,-1.2056178041,3.9069911
959\H,-0.8901156154,-0.8364630041,3.0868696959\H,1.9026226846,-0.76091
64041,1.8461150959\H,0.9091145846,0.6321471959,2.2315365959\C,0.215731
5846,-0.4856367041,0.5229115959\C,0.9907223846,0.3463433959,-0.4495522
041\H,-0.8019646154,-0.0904194041,0.5885429959\C,0.6494274846,1.541259
0959,-0.9059124041\C,1.4132574846,2.4116750959,-1.8392017041\0,-0.6219
976154,2.0389578959,-0.5719876041\N,-0.6355438154,3.0070298959,0.41965
59959\0,-1.7121590154,3.4608112959,0.6035902959\0,0.3961904846,3.26049
31959,0.9600848959\C,0.1250926846,-2.0374109041,-2.2903069041\C,-0.683
3330154,-2.0889343041,-3.5306336041\H,0.8228230846,2.6187338959,-2.736
9824041\H,1.6558226846,3.3684352959,-1.3673533041\H,2.3446448846,1.927
8820959,-2.1354874041\H,1.9457036846,-0.0455783041,-0.7883946041\H,1.0
938828846,-2.5378909041,-2.2350246041\H,-0.0412544154,-1.9933472041,-4
.4095511041\H,-1.2420008154,-3.0331050041,-3.6211104041\H,-1.418091615
4,-1.2774333041,-3.5466582041\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF
=-785.032826\S2=0.755553\S2-1=0.\S2A=0.750024\RMSD=6.390e-09\RMSF=6.62
3e-05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```


A.5 5-exo-Cyclisierung

A.5.1 Archiveinträge für die Strukturen auf B3-LYP/cc-pVDZ-Niveau

A.5.1.1 +ea_a

Siehe Kap. A.4.2.3, S.166.

A.5.1.2 +ea_cts

A.5.1.2.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	6.29672e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.06349e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	2.70031e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	1.71501e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	4.48660e-05	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.8950994657

A.5.1.2.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.03476849652 |
-----
: kinetic energy    = 780.22721144993 :
: potential energy  = -1565.26197994646 :
: virial theorem    = 1.99387599475 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.78216477

```

A.5.1.2.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\30-Dec-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ\sl+cyts\0,2\C,-0.7644921626,0.0656497675,1.316
1011927\C,-0.7669267626,0.0692681675,2.8414128927\C,0.6588581374,0.059
1559675,3.4076193927\C,1.4840391374,1.2253804675,2.8482257927\C,1.5046
963374,1.2064085675,1.3148740927\H,-0.3677135626,-0.8951453325,0.93713
52927\0,-2.1252908626,0.2100579675,0.8844696927\H,-1.3457356626,-0.795
4805325,3.2054153927\H,-1.3004893626,0.9760269675,3.1796772927\H,1.153
7555374,-0.8958021325,3.1479715927\H,0.6219287374,0.1002665675,4.50882
34927\H,2.5161222374,1.1828810675,3.2352869927\H,1.0540909374,2.180555
8675,3.2049918927\H,2.0301625374,0.3076923675,0.9569781927\H,2.0672143
374,2.0707073675,0.9248940927\C,0.0743919374,1.2307778675,0.7236111927
\C,0.0089066374,1.2788508675,-0.7874573073\H,-0.4198264626,2.148628867
5,1.0907324927\C,0.7507133374,0.5509229675,-1.6836939073\C,0.687098937
4,0.7705066675,-3.1744410073\0,1.6285721374,-0.3731772325,-1.257747407
3\N,1.1246043374,-1.9602069325,-1.5519817073\0,2.0037778374,-2.7386221
325,-1.3551095073\0,0.0083282374,-2.0870238325,-1.9799849073\C,-2.3164
464626,0.0095216675,-0.4404178073\C,-3.6179313626,0.4846035675,-0.9804
240073\H,0.3298712374,-0.1383222325,-3.6883050073\H,0.0127599374,1.598
6101675,-3.4365187073\H,1.6932765374,0.9938698675,-3.5683582073\H,-0.5
598190626,2.1084058675,-1.2158286073\H,-1.7907254626,-0.8377642325,-0.

```

```
8948034073\H, -3.6111746626, 0.4509392675, -2.0809178073\H, -4.4640001626,
-0.1465911325, -0.6352527073\H, -3.8324730626, 1.5158124675, -0.6535364073
\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4892201\S2=0.781011\S2-
1=0.\S2A=0.75025\RMSD=2.936e-09\RMSF=1.847e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\
```

A.5.1.3 +ea_vdW

A.5.1.3.a) Turbomole

```
      | total energy      = -785.12862415901 |
      |-----|
      : kinetic energy   = 780.35292693626 :
      : potential energy = -1565.48155109527 :
      : virial theorem   = 1.99391730593 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75323695
```

A.5.1.3.b) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\27-Feb-2004\0
\\# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\\s1+cyc\\0,2\C, -0.1803800415, 0.82041668
05, 1.7017924837\C, -1.0170387415, 1.1235971805, 2.9320453837\C, -2.3867145
415, 0.4332763805, 2.7652126837\C, -2.2628650415, -1.0749065195, 2.47181428
37\C, -1.3541070415, -1.3764722195, 1.2610487837\H, -0.6723467415, 1.255214
8805, 0.8082405837\0, 1.1612790585, 1.2970893805, 1.7911622837\H, -1.141145
3415, 2.2107677805, 3.0660161837\H, -0.4951396415, 0.7403650805, 3.82768268
37\H, -2.9335925415, 0.9183642805, 1.9352414837\H, -2.9974067415, 0.5892049
805, 3.6700201837\H, -3.2652747415, -1.5041478195, 2.3054592837\H, -1.85123
71415, -1.5821850195, 3.3648039837\H, -1.8201110415, -1.0032167195, 0.33508
58837\H, -1.2300468415, -2.4674689195, 1.1458877837\C, -0.0079160415, -0.68
46959195, 1.4879173837\C, 1.1478454585, -0.7318876195, 0.4614286837\H, 0.41
39357585, -1.0772408195, 2.4322744837\C, 0.7330139585, -0.7386319195, -1.00
58905163\C, 1.6326335585, -1.4983697195, -1.9598785163\0, -0.2539304415, -0
.1381702195, -1.3994462163\N, -0.8113560415, 0.7765111805, -4.0096608163\0
, -2.0047533415, 0.7190368805, -4.0655266163\0, 0.0739762585, 0.2650145805,
-4.6415011163\C, 1.9260963585, 0.6105363805, 0.7917262837\C, 3.3376771585,
0.4039916805, 1.3188299837\H, 2.6879275585, -1.2157514195, -1.8047844163\H
, 1.5612800585, -2.5795486195, -1.7456747163\H, 1.3401755585, -1.3056471195
, -2.9996235163\H, 1.8102164585, -1.5918250195, 0.6451456837\H, 1.959986658
5, 1.2413368805, -0.1187297163\H, 3.9864341585, -0.0424044195, 0.5470961837
\H, 3.7730175585, 1.3701646805, 1.6183373837\H, 3.3307767585, -0.2564522195
, 2.2013580837\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.5831745\S2
=0.753209\S2-1=0.\S2A=0.750007\RMSD=7.263e-09\RMSF=1.783e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.5.1.4 -ea_a

Siehe Kap. A.4.2.6, S.169.

A.5.1.5 -ea_cts

A.5.1.5.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	8.80561e-06	2.70000e-04	YES

MAX grad:	1.67951e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.94552e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	1.85538e-03	5.00000e-03	YES
RMS step:	3.58931e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.8708928437

A.5.1.5.b) Turbomole

		total energy	=	-785.03387859636	

	:	kinetic energy	=	780.22573954573	:
	:	potential energy	=	-1565.25961814210	:
	:	virial theorem	=	1.99387524643	:
	:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:
<S*S>		0.79110131			

A.5.1.5.c) Gaussian98

```
1\1\GINC-KNECHT1\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\03-Jan-2004\0\
#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s1-cyts\0,2\C,-1.1456770293,-0.254488113
8,1.2674767098\C,-1.1462727293,-0.2551864138,2.7933301098\C,0.27726517
07,-0.2555973138,3.3650065098\C,1.1059138707,0.9025151862,2.7939287098
\C,1.1200092707,0.8632944862,1.2607828098\H,-0.7319470293,-1.202344413
8,0.8739245098\0,-2.5105316293,-0.1298346138,0.8470010098\H,-1.7175236
293,-1.1264778138,3.1537720098\H,-1.6896063293,0.6450722862,3.13349980
98\H,0.7737215707,-1.2131880138,3.1192139098\H,0.2357067707,-0.2006043
138,4.4654258098\H,2.1385734707,0.8588817862,3.1791465098\H,0.68184687
07,1.8644222862,3.1390031098\H,1.6059210707,-0.0687714138,0.9320696098
\H,1.7138485707,1.6956715862,0.8511564098\C,-0.3125577293,0.9207696862
,0.6797282098\C,-0.3881706293,0.9866633862,-0.8271541902\H,-0.79026332
93,1.8397387862,1.0647146098\C,0.2493605707,0.1709273862,-1.7281372902
\C,0.1602405707,0.3721192862,-3.2208374902\0,0.8980454707,-0.920823113
8,-1.3125052902\N,2.6208059707,-0.7186474138,-1.4240622902\0,3.1972467
707,-1.7380564138,-1.2096036902\0,2.9829878707,0.3821577862,-1.7243140
902\C,-2.7198146293,-0.3507952138,-0.4702707902\C,-4.0594362293,0.0455
802862,-0.9805866902\H,-0.2514533293,-0.5307489138,-3.7035246902\H,-0.
4701726293,1.2344397862,-3.4824660902\H,1.1640484707,0.5398278862,-3.6
463793902\H,-0.9691727293,1.8109310862,-1.2482036902\H,-2.1649928293,-
1.1825632138,-0.9238199902\H,-4.0819782293,-0.0000802138,-2.0804670902
\H,-4.8611143293,-0.6242320138,-0.6036683902\H,-4.3182349293,1.0681916
862,-0.6591840902\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-785.4884314\S2=0
.790801\S2-1=0.\S2A=0.750365\RMSD=9.459e-09\RMSF=1.248e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\
```

A.5.1.6 -ea_vdW

A.5.1.6.a) Turbomole

		total energy	=	-785.13004234255	

	:	kinetic energy	=	780.35259604733	:
	:	potential energy	=	-1565.48263838989	:

```

      : virial theorem      =      1.99391508917   :
      : wavefunction norm =      1.00000000000   :
<S*S> 0.75330325

```

A.5.1.6.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\11-Aug-2003\0
\# B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\sl-cyc\0,2\C,0.5018968886,-0.79757606
34,1.4230045585\C,1.8041159886,-1.0464731634,2.1647495585\C,2.95131048
86,-0.4084542634,1.3555566585\C,2.7043667886,1.0805524366,1.0459227585
\C,1.3443929886,1.3351286366,0.3617724585\H,0.5525162886,-1.2941152634
,0.4306040585\0,-0.6517795114,-1.2430962634,2.1213677585\H,1.976151888
6,-2.1266578634,2.3015098585\H,1.7382890886,-0.5952436634,3.1710474585
\H,3.0686769886,-0.9603230634,0.4040895585\H,3.9044484886,-0.523105663
4,1.8980393585\H,3.5197472886,1.4708852366,0.4140443585\H,2.7396271886
,1.6551742366,1.9903584585\H,1.3497178886,0.8999617366,-0.6534098415\H
,1.1853182886,2.4209177366,0.2432574585\C,0.2461008886,0.6968195366,1.
2157270585\C,-1.2551272114,0.6883158366,0.7912637585\H,0.2805422886,1.
1628844366,2.2174373585\C,-1.4023457114,0.6237288366,-0.7266661415\C,-
1.6203073114,1.9377639366,-1.4495345415\0,-1.3351387114,-0.4330208634,
-1.3320910415\N,0.4809895886,-0.8060438634,-3.4873973415\0,-0.13050091
14,-1.3872879634,-4.3340188415\0,0.9349215886,0.3038687366,-3.40303834
15\C,-1.7888353114,-0.5926846634,1.5184471585\C,-2.8126196114,-0.31437
93634,2.6079376585\H,-2.6370151114,2.3067175366,-1.2241569415\H,-0.916
7354114,2.7081886366,-1.0949366415\H,-1.5154921114,1.7994875366,-2.533
3454415\H,-1.7571371114,1.5969684366,1.1593761585\H,-2.2131197114,-1.2
712340634,0.7576626585\H,-3.7404447114,0.0985095366,2.1788458585\H,-3.
0636101114,-1.2473111634,3.1365047585\H,-2.4161214114,0.4004433366,3.3
480109585\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.5846725\S2=0.7
53275\S2-1=0.\S2A=0.750007\RMSD=5.906e-09\RMSF=1.493e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.5.1.7 +ae_a

Siehe Kap. A.4.2.9, S.171.

A.5.1.8 +ae_cts

A.5.1.8.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	6.84122e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.17570e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	2.81074e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	9.71925e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	3.16847e-04	1.00000e-03	YES

 *** Stationary point located ***
 Final energy = -21361.8540057455

A.5.1.8.b) Turbomole

```

| total energy      =      -785.03325833092   |
-----
: kinetic energy    =      780.24554415516   :

```

```

: potential energy = -1565.27880248608 :
: virial theorem = 1.99390125944 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :

```

<S*S> 0.78068863

A.5.1.8.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\24-Dec-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ\|s3+cyts\|0,2\C,-0.0055457862,-1.4894956268,1.18
54325358\C,-0.0071344862,-1.4916193268,2.7081144358\C,1.4332737138,-1.
4929287268,3.2436665358\C,2.2560263138,-0.3323475268,2.6639201358\C,2.
2191603138,-0.3139911268,1.1279725358\H,0.4634000138,-2.4276661268,0.8
243762358\0,-1.3592035862,-1.4158213268,0.7133015358\H,-0.5667831862,-
2.3665258268,3.0772475358\H,-0.5458907862,-0.5930339268,3.0581700358\H
,1.9197590138,-2.4518218268,2.9814174358\H,1.4233992138,-1.4433679268,
4.3450908358\H,3.3001954138,-0.3942204268,3.0142056358\H,1.8535729138,
0.6248422732,3.0439597358\H,2.7366855138,-1.2080720268,0.7303058358\H,
2.7615017138,0.5624211732,0.7384423358\C,0.7649421138,-0.2884968268,0.
6068314358\C,0.6780330138,-0.2702740268,-0.8948846642\H,0.2816456138,0
.6259183732,0.9885448358\C,0.5143060138,0.8710062732,-1.6445261642\C,0
.6056799138,0.9232811732,-3.1439685642\0,0.2836999138,2.0488161732,-1.
0120380642\N,-1.2638619862,2.5357880732,-1.0932301642\0,-1.4077526862,
3.6098722732,-0.5998039642\0,-2.0245653862,1.7883650732,-1.6445817642\
C,-1.4670131862,-1.4542169268,-0.6509274642\C,-1.2780321862,-2.7533348
268,-1.3742366642\H,-0.3664595862,1.1984857732,-3.5885232642\H,1.33655
25138,1.6882079732,-3.4576708642\H,0.9104121138,-0.0472250268,-3.56261
99642\H,-2.2309965862,-0.7627254268,-1.0207014642\H,1.0745311138,-1.14
47817268,-1.4226516642\H,-1.2682924862,-2.5829048268,-2.4626463642\H,-
0.3442161862,-3.2715776268,-1.1002565642\H,-2.1115829862,-3.4518219268
,-1.1534656642\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4878655\S
2=0.780462\S2-1=0.\S2A=0.750268\RMSD=7.967e-09\RMSF=1.564e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.5.1.9 +ae_vdW

A.5.1.9.a) Turbomole

```

| total energy = -785.12990669126 |
-----
: kinetic energy = 780.34797727785 :
: potential energy = -1565.47788396911 :
: virial theorem = 1.99390937809 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :

```

<S*S> 0.75331416

A.5.1.9.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\07-Jul-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\|s3+cyc\|0,2\C,-0.6461807829,-1.95725445
69,-0.5188143073\C,-1.5108292829,-2.8545768569,0.3502666927\C,-0.57663
58829,-3.8054141569,1.1299412927\C,0.5276300171,-3.0629980569,1.910004
4927\C,1.3360133171,-2.0862787569,1.0292638927\H,-0.0906543829,-2.6027
817569,-1.2368988073\0,-1.3709463829,-0.9613820569,-1.2365167073\H,-2.
2274305829,-3.4277819569,-0.2604220073\H,-2.0972661829,-2.2268349569,1

```

```
.0444872927\H, -0.1047425829, -4.5070822569, 0.4159157927\H, -1.1688528829
, -4.4265139569, 1.8223471927\H, 1.2022972171, -3.7952821569, 2.3850339927\
H, 0.0630790171, -2.4892911569, 2.7332124927\H, 1.9376896171, -2.6513265569
, 0.2916377927\H, 2.0419737171, -1.5101873569, 1.6495971927\C, 0.3553691171
, -1.1615133569, 0.3113676927\C, 0.8402095171, -0.1304317569, -0.7114692073
\H, -0.2146729829, -0.6046739569, 1.0758483927\C, 1.3360098171, 1.177937843
1, -0.0998057073\C, 2.1506069171, 2.0974443431, -0.9884019073\O, 1.06059971
71, 1.4888478431, 1.0457110927\N, -1.0981058829, 3.4463045431, 1.0575202927
\O, -0.8738196829, 4.1802359431, 1.9737281927\O, -1.0771818829, 3.576116843
1, -0.1375358073\C, -0.4494763829, 0.0874390431, -1.5962898073\C, -0.184314
5829, 0.0634811431, -3.0984003073\H, 1.5114360171, 2.4836351431, -1.8017927
073\H, 2.5322560171, 2.9441007431, -0.4023990073\H, 2.9837845171, 1.5548320
431, -1.4640782073\H, -0.9383918829, 1.0391796431, -1.3227805073\H, 1.63760
61171, -0.5512251569, -1.3501833073\H, 0.4869814171, 0.8855173431, -3.39881
13073\H, 0.2816941171, -0.8891630569, -3.4005880073\H, -1.1296699829, 0.173
1891431, -3.6518394073\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.58
45706\S2=0.753287\S2-1=0.\S2A=0.750007\RMSD=4.233e-09\RMSF=1.602e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.5.1.10 -ae_α

Siehe Kap. A.4.2.12, S.174.

A.5.1.11 -ae_{cts}

A.5.1.11.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	5.44419e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	8.28683e-03	2.00000e-02	YES
RMS grad:	1.99379e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	7.06166e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	1.65094e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.8236040401

A.5.1.11.b) Turbomole

```
| total energy      = -785.03214108938 |
-----
: kinetic energy    = 780.23594618293 :
: potential energy  = -1565.26808727231 :
: virial theorem    = 1.99389044772 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
```

<S*S> 0.78886857

A.5.1.11.c) Gaussian98

```
1\1\GINC-KNECHT2\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\03-Jan-2004\0\
#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3-cyts\0,2\C, -0.5703997057, -1.5941603, 1
.1050802179\C, -0.5728957057, -1.5928172, 2.6276485179\C, 0.8663453943, -1.
6032822, 3.1653036179\C, 1.6977042943, -0.4503599, 2.5830856179\C, 1.662953
1943, -0.4366952, 1.0470033179\H, -0.1064663057, -2.5348439, 0.7454928179\O
, -1.9245884057, -1.5155546, 0.6364227179\H, -1.1392510057, -2.4631804, 2.99
```

```

73369179\H, -1.1059359057, -0.6897273, 2.9746552179\H, 1.3464919943, -2.566
2127, 2.9061877179\H, 0.8546664943, -1.5509207, 4.2665448179\H, 2.741024394
3, -0.518512, 2.9346860179\H, 1.3016495943, 0.5106134, 2.9607021179\H, 2.169
7705943, -1.3388735, 0.6540594179\H, 2.2164507943, 0.4294948, 0.6525488179\
C, 0.2082366943, -0.3975408, 0.5232165179\C, 0.1259148943, -0.3774655, -0.97
63718821\H, -0.2769404057, 0.5177799, 0.9007467179\C, -0.1032918057, 0.7561
554, -1.7229226821\C, 0.0231903943, 0.8132892, -3.2213479821\O, -0.52810460
57, 1.8805556, -1.1230973821\N, 0.7332100943, 2.9488559, -0.8241922821\O, 0.
3348842943, 3.993983, -0.4170446821\O, 1.8289637943, 2.5319591, -1.07311918
21\C, -2.0486324057, -1.5871983, -0.7217630821\C, -1.8357998057, -2.8927305
, -1.4274506821\H, -0.9156023057, 1.1723586, -3.6765620821\H, 0.8168032943,
1.5246344, -3.5106862821\H, 0.2728773943, -0.1688928, -3.6493902821\H, -2.8
450199057, -0.929929, -1.0895395821\H, 0.5060603943, -1.2552853, -1.5096320
821\H, -1.8645816057, -2.7421123, -2.5183221821\H, -0.8765582057, -3.373207
, -1.1744549821\H, -2.6371032057, -3.6158885, -1.1692078821\Version=x86-L
inux-G98RevA.11.4\HF=-785.4867589\S2=0.789422\S2-1=0.\S2A=0.750406\RMS
D=9.849e-09\RMSF=1.963e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.5.1.12 -ae_vdW

A.5.1.12.a) Turbomole

```

| total energy          = -785.13079821403 |
-----
: kinetic energy        = 780.34997022519 :
: potential energy      = -1565.48076843923 :
: virial theorem        = 1.99391078786 :
: wavefunction norm    = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75331917

```

A.5.1.12.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\12-Aug-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3-cyc\0,2\C, -0.1472575854, -2.23918716
83, 0.2355943236\C, -0.8318063854, -2.7855380683, 1.4781516236\C, 0.0783079
146, -2.4970473683, 2.6909906236\C, 0.4732358146, -1.0109849683, 2.80757132
36\C, 1.0807344146, -0.4415256683, 1.5068323236\H, 0.8258474146, -2.7684721
683, 0.1192565236\O, -0.9044433854, -2.3755528683, -0.9624826764\H, -1.0201
660854, -3.8673154683, 1.3811279236\H, -1.8122178854, -2.2910098683, 1.5978
414236\H, 0.9960688146, -3.1083376683, 2.6021912236\H, -0.4184301854, -2.82
39713683, 3.6195790236\H, 1.1789957146, -0.8777643683, 3.6446115236\H, -0.4
256954854, -0.4189027683, 3.0631068236\H, 2.0650146146, -0.9086007683, 1.31
22127236\H, 1.2507426146, 0.6425198317, 1.6130681236\C, 0.1219682146, -0.74
19269683, 0.3566265236\C, 0.4752412146, -0.3986930683, -1.1039870764\H, -0.
8451385854, -0.2473378683, 0.5645040236\C, 0.2972459146, 1.0821748317, -1.4
257104764\C, 1.5064929146, 1.8341395317, -1.9367664764\O, -0.7770291854, 1.
6312817317, -1.2529919764\N, -0.5826409854, 3.4987277317, 0.9763233236\O, -
1.2780784854, 4.4236180317, 0.6790828236\O, 0.6066409146, 3.3482266317, 1.0
723548236\C, -0.5334463854, -1.3123165683, -1.8700132764\C, 0.0063873146, -
1.9005820683, -3.1664093764\H, 1.2486638146, 2.8808806317, -2.1444131764\H
, 2.3146031146, 1.7917887317, -1.1855720764\H, 1.8968097146, 1.3514813317, -
2.8493746764\H, -1.4460428854, -0.7253506683, -2.0737974764\H, 1.509700014
6, -0.7132212683, -1.3251979764\H, 0.2419149146, -1.1036149683, -3.89245457
64\H, 0.9208031146, -2.4889805683, -2.9831772764\H, -0.7423248854, -2.56654

```

77683, -3.6227596764\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.5854
042\S2=0.753291\S2-1=0.\S2A=0.750007\RMSD=2.777e-09\RMSF=1.428e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

A.5.1.13 +aa_α

Siehe Kap. A.4.2.15, S.176.

A.5.1.14 +aa_cts

A.5.1.14.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	1.87214e-06	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.36793e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.05130e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	5.21579e-05	5.00000e-03	YES
RMS step:	1.12159e-05	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.6883467097

A.5.1.14.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.02717047675 |
-----
: kinetic energy    = 780.21265188647 :
: potential energy  = -1565.23982236322 :
: virial theorem    = 1.99386706757 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.79817994

```

A.5.1.14.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT1\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\26-Dec-2003\0\
#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b1+cyts\0,2\C,-0.9865346081,0.0937567764
,1.3779082715\C,-0.9869554081,0.0940718764,2.9026589715\C,0.4409680919
,0.0928178764,3.4646035715\C,1.2637606919,1.2560213764,2.8944465715\C,
1.2818321919,1.2250670764,1.3607124715\H,-0.5867407081,-0.8648147236,0
.9994683715\0,-2.3481443081,0.2628722764,0.9478491715\H,-1.5585574081,
-0.7753881236,3.2669772715\H,-1.5266901081,0.9964446764,3.2422540715\H
,0.9378565919,-0.8628357236,3.2111518715\H,0.4065725919,0.1418794764,4
.5655948715\H,2.2963355919,1.2166110764,3.2802382715\H,0.8340032919,2.
2136767764,3.2448416715\H,1.8008096919,0.3206046764,1.0102047715\H,1.8
526731919,2.0793107764,0.9613206715\C,-0.1526906081,1.2616173764,0.785
2174715\C,-0.2797314081,1.3200598764,-0.7224376285\H,-0.6391567081,2.1
752020764,1.1737013715\C,0.5344431919,0.7371600764,-1.6706759285\C,0.3
539296919,0.9754342764,-3.1503673285\0,1.5950629919,0.0125409764,-1.30
81156285\N,1.4985669919,-1.6656077236,-1.6829345285\0,2.5358823919,-2.
2070077236,-1.4633809285\0,0.4728028919,-2.0417618236,-2.1811444285\C,
-2.5785212081,0.1102555764,-0.3832723285\C,-2.4841549081,-1.2320400236
,-1.0327001285\H,0.1583547919,0.0254351764,-3.6747319285\H,-0.48152180
81,1.6600951764,-3.3560428285\H,1.2775726919,1.4000480764,-3.579223528
5\H,-3.3553453081,0.8011076764,-0.7338683285\H,-0.9610131081,2.0815365
764,-1.1096814285\H,-2.5979948081,-1.1315276236,-2.1230358285\H,-1.530

```



```
2736081, -1.7442090236, -0.8472423285\H, -3.2997598081, -1.8924054236, -0.6
696147285\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-785.4817624\S2=0.797437\
S2-1=0.\S2A=0.750485\RMSD=3.479e-09\RMSF=1.402e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\
```

A.5.1.15 +aa_vdW

A.5.1.15.a) Turbomole

```
| total energy      = -785.12665885963 |
-----
: kinetic energy    = 780.34438845316 :
: potential energy  = -1565.47104731279 :
: virial theorem    = 1.99390891858 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
```

<S*S> 0.75322727

A.5.1.15.b) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\08-Aug-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b1+cyc\0,2\C,0.0124625707,0.7802114138
,1.6975803366\C,-0.7198388293,1.1890169138,2.9654240366\C,-2.126056429
3,0.5546544138,2.9269074366\C,-2.0910233293,-0.9709607862,2.7072060366
\C,-1.2628662293,-1.3828700862,1.4705330366\H,-0.5469169293,1.16089281
38,0.8227858366\0,1.3617171707,1.2476624138,1.6235007366\H,-0.79145132
93,2.2863427138,3.0416406366\H,-0.1544607293,0.8356841138,3.8471772366
\H,-2.7045583293,1.0228029138,2.1089957366\H,-2.6689979293,0.783403913
8,3.8591585366\H,-3.1200197293,-1.3575045862,2.6163240366\H,-1.6553400
293,-1.4531892862,3.6025116366\H,-1.7644514293,-1.0406047862,0.5492497
366\H,-1.1923422293,-2.4829598862,1.4145777366\C,0.1200159707,-0.74050
01862,1.5866454366\C,1.2173841707,-0.9016445862,0.5091843366\H,0.57548
25707,-1.0971169862,2.5308208366\C,0.7063930707,-0.8243763862,-0.92894
29634\C,1.2632425707,-1.8402172862,-1.9058298634\0,-0.1095948293,0.011
5869138,-1.2834372634\N,-1.0020918293,0.7868030138,-3.8335957634\0,-2.
1634597293,0.9213705138,-3.5810380634\0,-0.3882030293,0.0365678138,-4.
5436721634\C,2.1650000707,0.2900665138,0.9110186366\C,2.9156862707,0.9
893375138,-0.2152169634\H,0.8949063707,-1.6359680862,-2.9192519634\H,2
.3662419707,-1.8213180862,-1.8927982634\H,0.9620585707,-2.8561046862,-
1.5944465634\H,2.9034030707,-0.1197919862,1.6269965366\H,1.7655997707,
-1.8486315862,0.6301782366\H,3.6115603707,0.2976284138,-0.7201957634\H
,2.2205392707,1.4059611138,-0.9596194634\H,3.5073135707,1.8190469138,0
.2011826366\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.5812794\S2=0
.7532\S2-1=0.\S2A=0.750007\RMSD=4.619e-09\RMSF=1.487e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.5.1.16 -aa_a

Siehe Kap. A.4.2.18, S.179.

A.5.1.17 -aa_cts

A.5.1.17.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	3.50211e-05	2.70000e-04	YES

MAX grad:	1.72169e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	2.91611e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	8.96306e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	1.79464e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.7782858154

A.5.1.17.b) Turbomole

	total energy	=	-785.03047567617	

:	kinetic energy	=	780.21159410774	:
:	potential energy	=	-1565.24206978392	:
:	virial theorem	=	1.99386153568	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

<S*S> 0.79292810

A.5.1.17.c) Gaussian98

```
1\1\GINC-KNECHT2\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\27-Dec-2003\0\
#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b1-cyts\0,2\C,-1.244052265,-0.1533413951
,1.2934847455\C,-1.244476465,-0.1478737951,2.8194110455\C,0.182064235,
-0.1509471951,3.3846603455\C,1.013540235,1.0029482049,2.8083923455\C,1
.016115835,0.9699367049,1.2745720455\H,-0.818628165,-1.0988954951,0.91
59728455\0,-2.610289565,-0.0219063951,0.8703364455\H,-1.815496865,-1.0
176204951,3.1838886455\H,-1.785851665,0.7538812049,3.1585683455\H,0.67
3889735,-1.1109815951,3.1386523455\H,0.146414435,-0.0936994951,4.48521
11455\H,2.048686635,0.9523722049,3.1860648455\H,0.597825735,1.96660610
49,3.1585336455\H,1.499349335,0.0396065049,0.9359820455\H,1.606582035,
1.8048694049,0.8651828455\C,-0.422843165,1.0309790049,0.7096258455\C,-
0.517188965,1.1276959049,-0.7945379545\H,-0.899782165,1.9414191049,1.1
147972455\C,0.108820835,0.3360472049,-1.7215146545\C,0.006821835,0.573
8033049,-3.2079639545\0,0.758484635,-0.7686070951,-1.3382210545\N,2.49
2129335,-0.5674161951,-1.4608294545\0,3.066680435,-1.5928712951,-1.273
2167545\0,2.853516735,0.5388570049,-1.7396513545\C,-2.877674065,-0.282
3959951,-0.4333300545\C,-2.522764565,-1.5866312951,-1.0672685545\H,-0.
425359565,-0.3098666951,-3.7076725545\H,-0.611270765,1.4527525049,-3.4
419173545\H,1.009130935,0.7346994049,-3.6392840545\H,-3.770620465,0.25
60255049,-0.7670333545\H,-1.108490665,1.9579492049,-1.1892108545\H,-2.
942454465,-1.6265391951,-2.0841175545\H,-1.435526165,-1.7620449951,-1.
1434177545\H,-2.950622065,-2.4337214951,-0.4915597545\\Version=x86-Lin
ux-G98RevA.11.4\HF=-785.4850502\S2=0.792134\S2-1=0.\S2A=0.750383\RMSD=
8.874e-09\RMSF=1.581e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\
```

A.5.1.18 -aa_vdW

A.5.1.18.a) Turbomole

	total energy	=	-785.12704906860	

:	kinetic energy	=	780.34249918050	:
:	potential energy	=	-1565.46954824911	:

```

      : virial theorem      =      1.99390601828  :
      : wavefunction norm =      1.00000000000    :
<S*S> 0.75327251

```

A.5.1.18.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\26-Sep-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b1-cyc\0,2\C,-1.6944896057,-0.78458747
07,-0.0525551016\C,-2.9387354057,-1.2407928707,0.6929712984\C,-2.86283
11057,-0.6909443707,2.1322379984\C,-2.6476027057,0.8347450293,2.181055
5984\C,-1.4361854057,1.2986510293,1.3433715984\H,-0.8013888057,-1.1971
343707,0.4559992984\O,-1.6631088057,-1.1684907707,-1.4262872016\H,-3.0
093418057,-2.3407607707,0.7007583984\H,-3.8372945057,-0.8587623707,0.1
751724984\H,-2.0288745057,-1.1894071707,2.6605302984\H,-3.7793349057,-
0.9543603707,2.6861750984\H,-2.5284294057,1.1613554293,3.2277449984\H,
-3.5548713057,1.3394259293,1.7990697984\H,-0.5013504057,0.9275695293,1
.7998638984\H,-1.3808940057,2.4010480293,1.3394319984\C,-1.5896708057,
0.7401005293,-0.0716486016\C,-0.5274048057,0.9611137293,-1.1812236016\
H,-2.5413429057,1.1245581293,-0.4852401016\C,0.8983473943,0.8764714293
,-0.6431710016\C,1.7375434943,2.1345647293,-0.7343485016\O,1.338857694
3,-0.1481356707,-0.1452854016\N,3.7826450943,-0.5268823707,1.195498698
4\O,3.7907499943,-1.7221074707,1.2256749984\O,4.4925484943,0.295567829
3,0.6804819984\C,-0.9415030057,-0.1754980707,-2.1813068016\C,0.1702930
943,-0.8421087707,-2.9807641016\H,2.7260618943,1.9720753293,-0.2864550
016\H,1.8492297943,2.4324362293,-1.7917164016\H,1.2217485943,2.9685694
293,-0.2270995016\H,-1.6601297057,0.2794758293,-2.8905138016\H,-0.6615
245057,1.9409760293,-1.6647094016\H,-0.2639587057,-1.6113577707,-3.637
9569016\H,0.6935245943,-0.1074179707,-3.6171996016\H,0.9007090943,-1.3
250733707,-2.3167343016\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.
5816601\S2=0.753244\S2-1=0.\S2A=0.750007\RMSD=4.717e-09\RMSF=1.406e-04
\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.5.1.19 +ee_a

Siehe Kap. A.4.2.21, S.181.

A.5.1.20 +ee_cts

A.5.1.20.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	7.42109e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	9.46440e-03	2.00000e-02	YES
RMS grad:	2.02494e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	2.51667e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	6.04753e-05	1.00000e-03	YES

 *** Stationary point located ***
 Final energy = -21361.9803582922

A.5.1.20.b) Turbomole

```

| total energy      =      -785.03790169902  |
-----

```

```

      : kinetic energy      =    780.23824336658  :
      : potential energy   =   -1565.27614506560  :
      : virial theorem     =     1.99388608076  :
      : wavefunction norm  =     1.00000000000  :
<S*S> 0.78924212

```

A.5.1.20.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\23-Dec-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ\ \b3+cyts\ \0,2\C,0.0761273748,-1.6229468797,1.173
2580122\C,0.0763892748,-1.6352464797,2.6966494122\C,1.5127247748,-1.63
49268797,3.2394703122\C,2.3264770748,-0.4623299797,2.6741395122\C,2.29
83548748,-0.4381893797,1.1389773122\H,0.5367206748,-2.5606234797,0.795
1709122\0,-1.2800744252,-1.5693583797,0.7142692122\H,-0.4827495252,-2.
5143042797,3.0565327122\H,-0.4656783252,-0.7407018797,3.0518081122\H,2
.0069463748,-2.5874666797,2.9686239122\H,1.4961412748,-1.5979592797,4.
3411998122\H,3.3691521748,-0.5151114797,3.0303419122\H,1.9112920748,0.
4880409203,3.0574854122\H,2.8256809748,-1.3268604797,0.7421556122\H,2.
8365018748,0.4435120203,0.7562293122\C,0.8490090748,-0.4176967797,0.59
65535122\C,0.7970413748,-0.3907091797,-0.9032077878\H,0.3608845748,0.4
974176203,0.9705362122\C,0.6343872748,0.7568273203,-1.6445054878\C,0.7
076274748,0.7932591203,-3.1490310878\0,0.4706425748,1.9248868203,-1.01
30466878\N,-1.1115221252,2.5546205203,-1.1324295878\0,-1.1776732252,3.
6453652203,-0.6596489878\0,-1.9038053252,1.8748686203,-1.7252560878\C,
-1.3992382252,-1.7813272797,-0.6189812878\C,-2.6910630252,-1.368640579
7,-1.2263214878\H,-0.2542523252,1.1229894203,-3.5760662878\H,1.4756542
748,1.5141495203,-3.4769582878\H,0.9473332748,-0.1955310797,-3.5672435
878\H,1.1664564748,-1.2741007797,-1.4343846878\H,-0.8449475252,-2.6433
376797,-1.0192801878\H,-2.6616308252,-1.5045031797,-2.3180358878\H,-3.
5356617252,-1.9715861797,-0.8327662878\H,-2.9069296252,-0.3109030797,-
1.0108867878\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.4924053\S2=
0.787769\S2-1=0.\S2A=0.750349\RMSD=9.496e-09\RMSF=1.662e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.5.1.21 +ee_vdW

A.5.1.21.a) Turbomole

```

      | total energy      =   -785.12923727461  |
      |-----|
      : kinetic energy   =    780.36570490665  :
      : potential energy =   -1565.49494218125  :
      : virial theorem   =     1.99393280476  :
      : wavefunction norm =     1.00000000000  :
<S*S> 0.75330283

```

A.5.1.21.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUN0C095\13-Mar-2004\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\ \b3+cyc\ \0,2\C,-0.8032996569,-1.93137753
25,-0.2703648528\C,-1.2445602569,-2.6042169325,1.0173125472\C,-0.06952
88569,-3.4622050325,1.5324617472\C,1.2440071431,-2.6662516325,1.669768
5472\C,1.6307583431,-1.9133431325,0.3787874472\H,-0.5733314569,-2.7243
853325,-1.0194592528\0,-1.7525871569,-1.0267401325,-0.8171513528\H,-2.
1394456569,-3.2266506325,0.8527184472\H,-1.5133623569,-1.8285115325,1.

```

```

7556493472\H,0.0902276431,-4.3047791325,0.8332058472\H,-0.3333811569,-
3.9155924325,2.5023858472\H,2.0591000431,-3.3451150325,1.9718723472\H,
1.1338425431,-1.9285804325,2.4862231472\H,1.8982061431,-2.6362811325,-
0.4150045528\H,2.5217296431,-1.2883482325,0.5583541472\C,0.4386624431,
-1.0677022325,-0.0641833528\C,0.4811479431,-0.2710150325,-1.3748549528
\H,0.2046735431,-0.3458932325,0.7374392472\C,1.1303433431,1.1035875675
,-1.2429613528\C,1.8625576431,1.6333373675,-2.4598588528\O,1.067044943
1,1.7486270675,-0.2113765528\N,-0.4962305569,2.8663669675,1.9134237472
\O,0.4125583431,3.1829844675,2.6250534472\O,-1.1557182569,3.4472255675
,1.0966592472\C,-1.0607055569,-0.2193613325,-1.7814455528\C,-1.7305905
569,1.1464743675,-1.8162524528\H,2.1674751431,2.6756988675,-2.29832115
28\H,2.7577015431,1.0132679675,-2.6452448528\H,1.2327921431,1.55469146
75,-3.3621087528\H,1.0165854431,-0.8369148325,-2.1553783528\H,-1.15617
91569,-0.6978607325,-2.7762177528\H,-1.3247837569,1.7690481675,-2.6307
247528\H,-2.8080605569,1.0121355675,-1.9989379528\H,-1.6033106569,1.68
51674675,-0.8663490528\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.5
838653\S2=0.753277\S2-1=0.\S2A=0.750007\RMSD=9.034e-09\RMSF=1.552e-04\
. . .
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.5.1.22 -ee_a

Siehe Kap. A.4.2.24, S.183.

A.5.1.23 -ee_cts

A.5.1.23.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	1.77391e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.35544e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.17274e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	1.55347e-03	5.00000e-03	YES
RMS step:	4.43416e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.9855203274

A.5.1.23.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.03809140020 |
-----
: kinetic energy   = 780.24260966123 :
: potential energy = -1565.28070106144 :
: virial theorem   = 1.99389140248 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :

```

<S*S> 0.78317033

A.5.1.23.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-KNECHT1\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\TIM\13-Dec-2003\0\
#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3-cyts\0,2\C,-0.3990608455,-1.709941485
4,1.1097088764\C,-0.3973039455,-1.7081964854,2.6329214764\C,1.03958345
45,-1.7060653854,3.1748442764\C,1.8564423545,-0.5405480854,2.599042676
4\C,1.8314079545,-0.5317757854,1.0635457764\H,0.0532293545,-2.65443248

```

```

54,0.7382685764\0,-1.7530158455,-1.6390111854,0.6486198764\H,-0.958455
8455,-2.5822066854,3.0019608764\H,-0.9371037455,-0.8088977854,2.979538
6764\H,1.5318775545,-2.6619572854,2.9123931764\H,1.0235647545,-1.65915
92854,4.2762184764\H,2.8983960545,-0.5914743854,2.9574526764\H,1.44227
21545,0.4141891146,2.9729626764\H,2.3553745545,-1.4275016854,0.6781638
764\H,2.3742707545,0.3418313146,0.6699978764\C,0.3829655545,-0.5142276
854,0.5206006764\C,0.3379622545,-0.5100566854,-0.9791647236\H,-0.11815
77455,0.3997792146,0.8797492764\C,0.0063078545,0.5773403146,-1.7465934
236\C,0.1531790545,0.6218527146,-3.2445098236\0,-0.5344250455,1.666879
7146,-1.1746487236\N,0.6279125545,2.8519721146,-0.8655766236\0,0.13257
16545,3.8689605146,-0.4953717236\0,1.7623961545,2.5196799146,-1.063812
6236\C,-1.8698439455,-1.8442672854,-0.6873728236\C,-3.0633914455,-1.24
21299854,-1.3332966236\H,-0.8040776455,0.8941765146,-3.7202829236\H,0.
8899712545,1.3923455146,-3.5328585236\H,0.4912476545,-0.3425854854,-3.
6518262236\H,0.7743670545,-1.3733462854,-1.4928409236\H,-1.3953282455,
-2.7532933854,-1.0836937236\H,-3.0983842455,-1.5017278854,-2.402089523
6\H,-4.0053235455,-1.5921058854,-0.8645158236\H,-3.0428331455,-0.14141
45854,-1.2362146236\\Version=x86-Linux-G98RevA.11.4\HF=-785.4926873\S2
=0.782278\S2-1=0.\S2A=0.750285\RMSD=5.976e-09\RMSF=1.495e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.5.1.24 -ee_vdW

A.5.1.24.a) Turbomole

```

| total energy = -785.12929499211 |
-----
: kinetic energy = 780.35999628294 :
: potential energy = -1565.48929127505 :
: virial theorem = 1.99392546076 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75330821

```

A.5.1.24.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UB3LYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\03-Aug-2003\0
\#B3LYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3-cyc\0,2\C,0.0357898829,-2.333484669
1,0.1077395569\C,-0.7715317171,-2.9820590691,1.2181584569\C,-0.0590295
171,-2.6929225691,2.5564222569\C,0.2101782829,-1.1917000691,2.78400005
69\C,0.9502536829,-0.5237005691,1.6054659569\H,1.0477660829,-2.8004874
691,0.0919712569\0,-0.5532807171,-2.4387278691,-1.1826723431\H,-0.8695
207171,-4.0679379691,1.0548682569\H,-1.7902129171,-2.5556614691,1.2189
492569\H,0.9028549829,-3.2391280691,2.5731674569\H,-0.6546634171,-3.09
59798691,3.3924290569\H,0.7821752829,-1.0545235691,3.7170986569\H,-0.7
549893171,-0.6719990691,2.9318784569\H,1.9821466829,-0.9176211691,1.53
51169569\H,1.0278970829,0.5625620309,1.7744317569\C,0.1857448829,-0.82
96346691,0.3190528569\C,0.7299938829,-0.3889535691,-1.0449992431\H,-0.
8302708171,-0.4053927691,0.4082641569\C,0.4286187829,1.0629031309,-1.4
002782431\C,1.4330998829,1.7731339309,-2.2855012431\0,-0.5704135171,1.
6283446309,-0.9912067431\N,-0.5864044171,3.5097065309,1.1788319569\0,-
1.1202827171,4.4845340309,0.7374672569\0,0.5388940829,3.2604054309,1.5
182126569\C,0.0509363829,-1.4433932691,-2.0252570431\C,-1.0239156171,-
0.9152989691,-2.9649837431\H,1.0400256829,2.7476349309,-2.6042472431\H
,2.3697670829,1.9241368309,-1.7196884431\H,1.6906528829,1.1578503309,-
3.1640864431\H,1.8218735829,-0.5404891691,-1.0901362431\H,0.8527375829

```

, -1.9221188691, -2.6206262431\H, -0.5954367171, -0.2489356691, -3.73187054
31\H, -1.5001439171, -1.7643709691, -3.4789874431\H, -1.7979981171, -0.3612
713691, -2.4136807431\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.583
8919\S2=0.753279\S2-1=0.\S2A=0.750007\RMSD=7.782e-09\RMSF=1.434e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

A.5.2 Archiveinträge für die Strukturen auf BH-LYP/cc-pVDZ-Niveau

A.5.2.1 +ea_α

Siehe Kap. A.4.3.3, S.186.

A.5.2.2 +ea_cts_{BH}

A.5.2.2.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	8.62547e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.67605e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.94349e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	1.40226e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	4.48660e-05	1.00000e-03	YES

 *** Stationary point located ***
 Final energy = -21361.4434404797

A.5.2.2.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.01817034331 |
-----
: kinetic energy    = 781.00080645105 :
: potential energy  = -1566.01897679436 :
: virial theorem    = 1.99488245745 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.82335751

```

A.5.2.2.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\30-Jan-20
04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ\|s1+cyts\|0,2\C,-0.7544560016,-0.0324884
22,1.378606748\C,-0.7457394016,0.042957578,2.888149848\C,0.6869353984,
0.105526778,3.409316848\C,1.4708332984,1.249652478,2.771900148\C,1.447
2282984,1.172262178,1.247516748\H,-0.2988318016,-0.981396622,1.0554067
48\0,-2.0789167016,0.035227678,0.901445548\H,-1.2795629016,-0.81583552
2,3.304459748\H,-1.2986543016,0.940631178,3.189172648\H,1.1935028984,-
0.843658122,3.191694948\H,0.6813940984,0.208505378,4.498403648\H,2.505
6167984,1.238278178,3.127698648\H,1.0405092984,2.206249878,3.095550348
\H,1.9838192984,0.279478178,0.916954048\H,1.9705323984,2.028955578,0.8
12761848\C,0.0041699984,1.133221878,0.740504748\C,-0.2068988016,1.1380
49178,-0.761842352\H,-0.4971549016,2.033585778,1.115025548\C,0.5721908
984,0.507168378,-1.695200152\C,0.5865341984,0.766574278,-3.159270652\0
,1.4746685984,-0.467303022,-1.255342152\N,1.1421611984,-1.790034122,-1
.541078752\0,1.9711740984,-2.556662322,-1.189093652\0,0.1031735984,-1.
997522022,-2.088678852\C,-2.1071619016,-0.004943922,-0.457907352\C,-3.
3139369016,0.622298078,-1.055883952\H,0.2232533984,-0.093576522,-3.730
954952\H,-0.0421571016,1.625803178,-3.397618152\H,1.6062750984,0.98230
6478,-3.497657852\H,-0.7243927016,2.007586978,-1.154504752\H,-1.751033
7016,-0.937448422,-0.896067852\H,-3.2436904016,0.632249278,-2.14615545
2\H,-4.2180520016,0.060347678,-0.783750452\H,-3.4454931016,1.646583078
,-0.694858352\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.0183111\S2
=0.823981\S2-1=0.\S2A=0.750817\RMSD=2.571e-09\RMSF=1.321e-04\...

```


\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

A.5.2.3 +ea_cyc_{BH}

A.5.2.3.a) Turbomole

	total energy	=	-785.05667064140	

:	kinetic energy	=	781.07340118688	:
:	potential energy	=	-1566.13007182828	:
:	virial theorem	=	1.99492613769	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

<S*S> 0.75768534

A.5.2.3.b) Gaussian98

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\02-Apr-2004\0\#\ BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s1+cyc_c\0,2\C,0.3997484821,0.7565855789,1.4408349894\C,0.1905106821,1.1593969789,2.8785727894\C,-1.2518659179,0.8129146789,3.2618616894\C,-1.6109112179,-0.6492551211,2.9810558894\C,-1.3123601179,-1.0716220211,1.5379476894\H,-0.2877887179,1.3403482789,0.8075698894\0,1.7157817821,0.9190364789,0.9754925894\H,0.3820820821,2.2271468789,3.0173218894\H,0.9013197821,0.6153796789,3.5112265894\H,-1.9327928179,1.4624745789,2.6973623894\H,-1.4218078179,1.0370228789,4.3190702894\H,-2.6674264179,-0.8190007211,3.2100889894\H,-1.0396096179,-1.2940884211,3.6610302894\H,-1.9824250179,-0.5459777211,0.8484171894\H,-1.5019537179,-2.1431052211,1.4139045894\C,0.1324620821,-0.7227105211,1.2302389894\C,0.7647932821,-0.9662734211,-0.1632919106\H,0.7694652821,-1.2498934211,1.9513574894\C,-0.1783164179,-0.9900447211,-1.3111891106\C,-0.6313033179,-2.1949110211,-2.0457313106\0,-0.9774896179,0.1356488789,-1.4402896106\N,-0.8066394179,0.8684346789,-2.6313761106\0,-1.5813857179,1.7528265789,-2.7352370106\0,0.0647802821,0.5210548789,-3.3628856106\C,1.8114193821,0.1972610789,-0.2406892106\C,3.2357775821,-0.2645238211,-0.4266374106\H,-0.7709162179,-1.9796049211,-3.1095553106\H,0.1022521821,-2.9977218211,-1.9544204106\H,-1.5906472179,-2.5645113211,-1.6560041106\H,1.2824649821,-1.9277264211,-0.1675556106\H,1.5392905821,0.8641725789,-1.0679662106\H,3.3525927821,-0.7732240211,-1.3875065106\H,3.9152799821,0.5907443789,-0.4040815106\H,3.5238749821,-0.9509185211,0.3748914894\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.0566994\S2=0.757688\S2-1=0.\S2A=0.750047\RMSD=8.368e-09\RMSF=6.867e-05\...

\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

A.5.2.4 +ea_vdW

A.5.2.4.a) Turbomole

	total energy	=	-785.12526001255	

:	kinetic energy	=	781.05185780921	:
:	potential energy	=	-1566.17711782175	:
:	virial theorem	=	1.99481178048	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

<S*S> 0.75682226

A.5.2.4.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\11-Mar-20
04\0\#\ BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s1+cyc\0,2\C,-0.2423145228,0.
7848906008,1.6922834951\C,-1.1741739228,1.0282037008,2.8523572951\C,-2
.5204293228,0.3727020008,2.5303318951\C,-2.3882303228,-1.1084456992,2.
1655290951\C,-1.3883661228,-1.3517934992,1.0302378951\H,-0.6461868228,
1.2745874008,0.7948803951\0,1.0769443772,1.2266938008,1.9213541951\H,-
1.2982047228,2.0994341008,3.0352522951\H,-0.7391514228,0.5912260008,3.
7588135951\H,-2.9832260228,0.9070580008,1.6910396951\H,-3.2020126228,0
.4853388008,3.3788450951\H,-3.3691860228,-1.5085718992,1.8910717951\H,
-2.0633693228,-1.6669482992,3.0533277951\H,-1.7653762228,-0.9230098992
,0.0985447951\H,-1.2643632228,-2.4275928992,0.8651086951\C,-0.07072962
28,-0.6967968992,1.4108779951\C,1.1611286772,-0.7017428992,0.497628995
1\H,0.2595147772,-1.1439815992,2.3576142951\C,0.8827252772,-0.59006419
92,-0.9862527049\C,1.8850071772,-1.2291849992,-1.9080376049\0,-0.07179
69228,0.0106152008,-1.4136095049\N,-0.7478843228,0.7344720008,-3.99442
46049\0,-1.9192167228,0.6729004008,-3.9399029049\0,0.0828603772,0.1692
644008,-4.6127714049\C,1.9227761772,0.5831982008,0.9858700951\C,3.2515
456772,0.3013607008,1.6470146951\H,2.8984823772,-0.9064207992,-1.64772
86049\H,1.8567914772,-2.3162349992,-1.7767792049\H,1.6643292772,-0.975
4993992,-2.9437937049\H,1.7836983772,-1.5830130992,0.6695498951\H,2.07
70077772,1.2590388008,0.1333145951\H,3.9644748772,-0.1189951992,0.9314
389951\H,3.6715581772,1.2263413008,2.0491559951\H,3.1264457772,-0.4038
127992,2.4737058951\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.1252
783\S2=0.756825\S2-1=0.\S2A=0.75003\RMSD=8.163e-09\RMSF=1.297e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.5.2.5 +ae_α

Siehe Kap. A.4.3.6, S.189.

A.5.2.6 +ae_cts_{BH}**A.5.2.6.a) QMPOT**

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	1.05354e-04	2.70000e-04	YES
MAX grad:	9.63923e-03	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.00650e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	2.46180e-03	5.00000e-03	YES
RMS step:	8.78670e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.4629000294

A.5.2.6.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.01888546820 |
-----
: kinetic energy    = 781.00137007661 :
: potential energy  = -1566.02025554481 :
: virial theorem    = 1.99488226912 :
: wavefunction norm = 1.00000000000 :

```

<S*S> 0.82383419

A.5.2.6.c) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\09-Jan-20
04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=\s3+cyts\0,2\C,-0.0174625585,-1.4828388
211,1.1997835659\C,-0.0141186585,-1.4740357211,2.7101886659\C,1.423121
7415,-1.4638300211,3.2238857659\C,2.2290475415,-0.3098213211,2.6326964
659\C,2.1760385415,-0.2934886211,1.1061310659\H,0.4722199415,-2.406020
3211,0.8521822659\0,-1.3412037585,-1.4374333211,0.7112185659\H,-0.5600
748585,-2.3436317211,3.0862142659\H,-0.5509962585,-0.5830607211,3.0554
254659\H,1.9064677415,-2.4139700211,2.9607699659\H,1.4293237415,-1.408
9484211,4.3163569659\H,3.2687433415,-0.3668394211,2.9695443659\H,1.830
4891415,0.6392422789,3.0122962659\H,2.6915917415,-1.1777313211,0.70810
38659\H,2.7050873415,0.5797243789,0.7147749659\C,0.7263978415,-0.28696
07211,0.6170059659\C,0.5846690415,-0.2988808211,-0.8798087341\H,0.2388
114415,0.6139288789,1.0018323659\C,0.4459998415,0.8253093789,-1.643860
3341\C,0.5665636415,0.9217818789,-3.1219624341\0,0.1675152415,2.028396
2789,-0.9911813341\N,-1.1522790585,2.4784228789,-1.0902766341\0,-1.315
4436585,3.5343358789,-0.5851723341\0,-1.9342286585,1.7775696789,-1.653
4693341\C,-1.3784374585,-1.3896357211,-0.6556171341\C,-1.2434304585,-2
.6848010211,-1.3897898341\H,-0.3887734585,1.1892099789,-3.5856618341\H
,1.2962320415,1.6899531789,-3.4004477341\H,0.8928888415,-0.0318783211,
-3.5395715341\H,-2.1386460585,-0.7003480211,-1.0127149341\H,1.03029334
15,-1.1452954211,-1.3968536341\H,-1.2291399585,-2.5110363211,-2.468972
6341\H,-0.3355605585,-3.2321381211,-1.1189654341\H,-2.0964517585,-3.33
98596211,-1.1654592341\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.0
189655\S2=0.823412\S2-1=0.\S2A=0.750803\RMSD=5.074e-09\RMSF=1.585e-04\
...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\
```

A.5.2.7 +ae_cyc_{BH}

A.5.2.7.a) Turbomole

	total energy	=	-785.05827417665	

:	kinetic energy	=	781.07379045617	:
:	potential energy	=	-1566.13206463282	:
:	virial theorem	=	1.99492460133	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

<S*S> 0.75853260

A.5.2.7.b) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\31-Mar-20
04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\s3+cyc_c\0,2\C,-0.2752423854,-
1.9322428829,-0.7608047707\C,-1.1632662854,-3.0319803829,-0.2328692707
\C,-0.3638576854,-3.8287392829,0.8033572293\C,0.2426969146,-2.94756818
29,1.8994999293\C,1.0649485146,-1.7804224829,1.3418612293\H,0.60341981
46,-2.4018657829,-1.2360811707\0,-0.8978544854,-1.0709359829,-1.684120
1707\H,-1.5033676854,-3.6829349829,-1.0432141707\H,-2.0542788854,-2.58
55085829,0.2227961293\H,0.4436488146,-4.3657197829,0.2890349293\H,-0.9
990114854,-4.5955548829,1.2566630293\H,0.8597919146,-3.5597775829,2.56
42674293\H,-0.5662500854,-2.5390472829,2.5183094293\H,1.9665275146,-2.
```

```

1597582829,0.8430388293\H,1.4000685146,-1.1307317829,2.1560764293\C,0.
2058108146,-1.0220160829,0.3494784293\C,0.7736979146,0.1368306171,-0.4
712454707\H,-0.6827824854,-0.6498601829,0.8738512293\C,0.9896711146,1.
4118108171,0.2586053293\C,2.1577384146,2.3157186171,0.1399398293\0,0.0
110808146,1.7765101171,1.1586892293\N,-0.8429313854,2.8378505171,0.756
2283293\0,-1.5967574854,3.1586877171,1.6038180293\0,-0.6963042854,3.26
48313171,-0.3449753707\C,-0.2634675854,0.2042505171,-1.6350416707\C,0.
3445769146,0.5455301171,-2.9763237707\H,1.8837164146,3.2726335171,-0.3
216296707\H,2.5771618146,2.5411285171,1.1277926293\H,2.9369538146,1.85
71603171,-0.4707730707\H,-1.0339748854,0.9420805171,-1.3936951707\H,1.
7401203146,-0.1640581829,-0.8902617707\H,0.8008102146,1.5398871171,-2.
9503664707\H,1.1107247146,-0.1853624829,-3.2526692707\H,-0.4239150854,
0.5425625171,-3.7527734707\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-7
85.0582629\S2=0.75854\S2-1=0.\S2A=0.750058\RMSD=3.096e-09\RMSF=7.743e-
05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.5.2.8 +ae_vdW

A.5.2.8.a) Turbomole

```

      | total energy      = -785.12643682962 |
      -----
      : kinetic energy    =  781.04912878653  :
      : potential energy  = -1566.17556561615  :
      : virial theorem    =   1.99480681346   :
      : wavefunction norm =   1.00000000000   :
<S*S> 0.75694835

```

A.5.2.8.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\09-Jan-20
04\0\#BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\|s3+cyc\|0,2\C,-0.5914031016,-1.
9614823447,-0.5567673919\C,-1.4844224016,-2.8794600447,0.2396260081\C,
-0.5881507016,-3.8092013447,1.0652675081\C,0.4353580984,-3.0543080447,
1.9190561081\C,1.2714789984,-2.0578896447,1.1090036081\H,0.0209059984,
-2.5817108447,-1.2347532919\0,-1.2765891016,-0.9852989447,-1.305518791
9\H,-2.1406798016,-3.4577744447,-0.4169149919\H,-2.1240076016,-2.27597
45447,0.8933648081\H,-0.0557953016,-4.4846257447,0.3827717081\H,-1.203
6426016,-4.4474783447,1.7061169081\H,1.0884000984,-3.7698893447,2.4283
984081\H,-0.0933241016,-2.5034773447,2.7068411081\H,1.9284813984,-2.59
70425447,0.4132928081\H,1.9155927984,-1.4758476447,1.7744583081\C,0.32
53667984,-1.1566758447,0.3396138081\C,0.8497612984,-0.1168697447,-0.63
68497919\H,-0.3051113016,-0.6248456447,1.0604222081\C,1.2614709984,1.1
921963553,0.0047076081\C,2.1007849984,2.1306872553,-0.8185808919\0,0.9
060139984,1.4854841553,1.1176390081\N,-1.1077363016,3.4563489553,0.955
5199081\0,-0.9201800016,4.1778851553,1.8610414081\0,-1.0222559016,3.55
71524553,-0.2180004919\C,-0.3693423016,0.0708175553,-1.5999585919\C,-0
.0024845016,0.0489101553,-3.0694955919\H,1.5326953984,2.4589103553,-1.
6951209919\H,2.3769977984,3.0006174553,-0.2235884919\H,2.9980815984,1.
6243095553,-1.1857418919\H,-0.8895311016,1.0056740553,-1.3662975919\H,
1.6962548984,-0.5107957447,-1.2111880919\H,0.6730427984,0.8717649553,-
3.3223909919\H,0.4913553984,-0.8919091447,-3.3312968919\H,-0.901983301
6,0.1435238553,-3.6820357919\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-
785.1264958\S2=0.75695\S2-1=0.\S2A=0.75003\RMSD=3.591e-09\RMSF=1.002e

```

-04\...
 \PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

A.5.2.9 +ee_a

Siehe Kap. A.4.3.9, S.191.

A.5.2.10 +ee_cts_{BH}

A.5.2.10.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	1.61481e-04	2.70000e-04	YES
MAX grad:	7.53513e-03	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.25230e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	3.91497e-04	5.00000e-03	YES
RMS step:	1.59430e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.5293001829

A.5.2.10.b) Turbomole

	total energy	=	-785.02132562757	

:	kinetic energy	=	781.01435558208	:
:	potential energy	=	-1566.03568120965	:
:	virial theorem	=	1.99489571822	:
:	wavefunction norm	=	1.00000000000	:

<S*S> 0.82134520

A.5.2.10.c) Gaussian98

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\19-Jan-20
 04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ\ \b3+cyts\ \0,2\C,0.0642872415,-1.65023797
 32,1.219561778\C,0.0830348415,-1.6092955732,2.728962178\C,1.5293230415
 ,-1.5649826732,3.218032178\C,2.3093930415,-0.4088942732,2.595394978\C,
 2.2264242415,-0.4072500732,1.070216678\H,0.5703490415,-2.5698731732,0.
 879091578\0,-1.2539596585,-1.6495166732,0.722747078\H,-0.4417763585,-2
 .4786937732,3.134332878\H,-0.4615257585,-0.7186728732,3.063172978\H,2.
 0220730415,-2.5125737732,2.963589478\H,1.5531995415,-1.4904096732,4.30
 9065878\H,3.3562937415,-0.4508084732,2.911554678\H,1.9082849415,0.5399
 344268,2.972658078\H,2.7580692415,-1.2791471732,0.666310578\H,2.721989
 1415,0.4781397268,0.662684178\C,0.7700344415,-0.4448505732,0.609443378
 \C,0.5954118415,-0.4700046732,-0.884110822\H,0.2647754415,0.4450590268
 ,0.996930278\C,0.4570644415,0.6673827268,-1.639920322\C,0.6317318415,0
 .7820747268,-3.111596622\0,0.2519663415,1.8676041268,-0.955800822\N,-0
 .9876309585,2.4823841268,-1.125197622\0,-1.0624349585,3.5217843268,-0.
 565873822\0,-1.7996527585,1.9214230268,-1.793244722\C,-1.2369343585,-1
 .6849043732,-0.637857422\C,-2.4848694585,-1.1993695732,-1.278652922\H,
 -0.2761952585,1.1394552268,-3.606061622\H,1.4378821415,1.4864735268,-3
 .347820722\H,0.8913809415,-0.1898589732,-3.534330222\H,1.0757466415,-1
 .2929743732,-1.406867622\H,-0.7892412585,-2.5953517732,-1.048994922\H,
 -2.3874683585,-1.2166959732,-2.366422922\H,-3.3324451585,-1.8402187732

```
, -1.001501422\H, -2.7147336585, -0.1788366732, -0.970467822\\Version=NEC-
SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-785.0214134\S2=0.822202\S2-1=0.\S2A=0.750
795\RMSD=7.524e-09\RMSF=1.610e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\
```

A.5.2.11 +ee_cyc_{BH}

A.5.2.11.a) Turbomole

```
      | total energy      = -785.05575726878 |
      -----
      : kinetic energy   = 781.07508569077 :
      : potential energy = -1566.13084295955 :
      : virial theorem   = 1.99492944095 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75725400
```

A.5.2.11.b) Gaussian98

```
1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\05-Apr-20
04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3+cyc\0,2\C,0.1959674943,-2.0
911170967,-0.8088432496\C,-0.8194554057,-3.1920249967,-0.6275779496\C,
-0.5616789057,-3.8556891967,0.7291477504\C,-0.5256223057,-2.8549469967
,1.8878449504\C,0.4471462943,-1.6957576967,1.6453411504\H,1.2017996943
,-2.5473209967,-0.7981424496\0,0.0352808943,-1.3416950967,-1.987586949
6\H,-0.7497289057,-3.9245767967,-1.4366639496\H,-1.8258917057,-2.76030
25967,-0.6642150496\H,0.3976141943,-4.3875556967,0.6859559504\H,-1.323
4333057,-4.6163584967,0.9233889504\H,-0.2691796057,-3.3749382967,2.816
0626504\H,-1.5310353057,-2.4403937967,2.0335094504\H,1.4807356943,-2.0
660056967,1.6426769504\H,0.3716325943,-0.9654779967,2.4571746504\C,0.1
181882943,-1.0686778967,0.3048240504\C,0.9928497943,0.0400985033,-0.28
96219496\H,-0.9136695057,-0.7000181967,0.3389357504\C,0.9155908943,1.3
758502033,0.3585493504\C,2.0228926943,1.9933907033,1.1311013504\0,-0.3
742729057,1.7437266033,0.7219867504\N,-0.7743378057,3.0339492033,0.367
0108504\0,-1.8555276057,3.2978681033,0.7644993504\0,-0.0117053057,3.69
46554033,-0.2647759496\C,0.5910355943,-0.0423882967,-1.8016045496\C,-0
.4162580057,0.9753428033,-2.2887551496\H,1.9346820943,3.0812163033,1.1
599326504\H,2.0320832943,1.6291136033,2.1693583504\H,2.9841790943,1.74
05719033,0.6799450504\H,2.0377829943,-0.2766521967,-0.2108444496\H,1.4
992115943,0.0380964033,-2.4103388496\H,-0.0059465057,1.9873460033,-2.2
561179496\H,-0.6827942057,0.7427816033,-3.3224224496\H,-1.3318168057,0
.9419102033,-1.6926913496\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=-78
5.0557652\S2=0.757249\S2-1=0.\S2A=0.750042\RMSD=2.920e-09\RMSF=7.413e-
05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\
```

A.5.2.12 +ee_vdW

A.5.2.12.a) Turbomole

```
      | total energy      = -785.12542296238 |
      -----
      : kinetic energy   = 781.06376005368 :
      : potential energy = -1566.18918301606 :
      : virial theorem   = 1.99482673368 :
```

```

      : wavefunction norm =      1.000000000000 :
<S*S> 0.75695799

```

A.5.2.12.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\12-Jan-20
04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\ \b3+cyc\ \0,2\C, -0.7701135894, -1.
9249264537, -0.3143216366\C, -1.2496122894, -2.6104259537, 0.9399572634\C,
-0.0902231894, -3.4451722537, 1.4939110634\C, 1.1923899106, -2.6322296537,
1.6922286634\C, 1.6167125106, -1.8691244537, 0.4329851634\H, -0.4972758894
, -2.7008099537, -1.0523726366\0, -1.6967813894, -1.0408287537, -0.88957213
66\H, -2.1185106894, -3.2421827537, 0.7350091634\H, -1.5606628894, -1.85047
23537, 1.6653322634\H, 0.1135402106, -4.2712327537, 0.8000623634\H, -0.3832
770894, -3.9082235537, 2.4407748634\H, 1.9993301106, -3.2935083537, 2.02265
84634\H, 1.0346229106, -1.9077574537, 2.5007930634\H, 1.9268974106, -2.5759
290537, -0.3479507366\H, 2.4808091106, -1.2340647537, 0.6515665634\C, 0.436
4721106, -1.0483165537, -0.0492320366\C, 0.5174297106, -0.2486423537, -1.34
30211366\H, 0.1556206106, -0.3444991537, 0.7412009634\C, 1.1320251106, 1.12
57986463, -1.1755084366\C, 1.8920817106, 1.6789438463, -2.3494633366\0, 1.0
215576106, 1.7486511463, -0.1509803366\N, -0.5356299894, 2.8153493463, 1.87
46957634\0, 0.3525470106, 3.1104931463, 2.5848768634\0, -1.2048251894, 3.39
41958463, 1.0968488634\C, -0.9915353894, -0.2200877537, -1.8065650366\C, -1
.6734896894, 1.1282823463, -1.8500228366\H, 2.1673424106, 2.7168498463, -2.
1652954366\H, 2.7975869106, 1.0819646463, -2.5043593366\H, 1.2994395106, 1.
5997114463, -3.2659054366\H, 1.0938954106, -0.7950982537, -2.0957959366\H,
-1.0441972894, -0.6826455537, -2.8009860366\H, -1.2493771894, 1.7609615463
, -2.6356078366\H, -2.7335211894, 0.9826452463, -2.0700268366\H, -1.5856582
894, 1.6521582463, -0.8970400366\ \Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\H
F=-785.1254617\S2=0.756961\S2-1=0.\S2A=0.75003\RMSD=8.925e-09\RMSF=1.0
29e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.5.2.13 -ee_a

Siehe Kap. A.4.3.12, S.194.

A.5.2.14 -ee_cts_{BH}

A.5.2.14.a) QMPOT

	VALUE	CRITERION	CONVERGED?
E change:	8.83200e-05	2.70000e-04	YES
MAX grad:	1.37072e-02	2.00000e-02	YES
RMS grad:	3.62263e-03	5.00000e-03	YES
MAX step:	1.16313e-03	5.00000e-03	YES
RMS step:	3.85662e-04	1.00000e-03	YES

*** Stationary point located ***

Final energy = -21361.5573014237

A.5.2.14.b) Turbomole

```

| total energy      = -785.02235465372 |
-----
: kinetic energy    = 781.00702567522 :

```

```

      : potential energy = -1566.02938032894 :
      : virial theorem   =      1.99488507690 :
      : wavefunction norm =      1.00000000000 :
<S*S> 0.82408160

```

A.5.2.14.c) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\13-Mar-20
04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3-cyts\0,2\C,-0.3940765878,-
1.7055711358,1.1418943463\C,-0.3848947878,-1.6719728358,2.6515026463\C
,1.0550397122,-1.6432732358,3.1586088463\C,1.8504403122,-0.4920323358,
2.5479755463\C,1.7995081122,-0.5043546358,1.0217507463\H,0.0832883122,
-2.6391522358,0.7987001463\0,-1.7128083878,-1.6600032358,0.6455792463\
H,-0.9230767878,-2.5383610358,3.0458296463\H,-0.9248920878,-0.77824223
58,2.9845425463\H,1.5445373122,-2.5933713358,2.9068700463\H,1.06446521
22,-1.5732469358,4.2501332463\H,2.8900018122,-0.5319943358,2.887293346
3\H,1.4417302122,0.4596397642,2.9103949463\H,2.3227916122,-1.391282435
8,0.6405064463\H,2.3180787122,0.3654556642,0.6107726463\C,0.3507487122
,-0.5222492358,0.5327347463\C,0.2067470122,-0.5680907358,-0.9623821537
\H,-0.1527774878,0.3794828642,0.8967567463\C,0.0434925122,0.5434830642
,-1.7417629537\C,0.1527955122,0.6257564642,-3.2205578537\0,-0.45338258
78,1.7015158642,-1.1352960537\N,0.5036648122,2.6855325642,-0.871372353
7\0,0.0348587122,3.6702646642,-0.4147047537\0,1.6393917122,2.433292864
2,-1.1275156537\C,-1.7067584878,-1.7008997358,-0.7143760537\C,-2.89268
94878,-1.0735798358,-1.3511785537\H,-0.8045151878,0.9092058642,-3.6726
376537\H,0.8924447122,1.3779153642,-3.5161056537\H,0.4619801122,-0.334
9228358,-3.6353150537\H,0.6750307122,-1.4100440358,-1.4651823537\H,-1.
3444350878,-2.6455075358,-1.1308612537\H,-2.8517543878,-1.1885805358,-
2.4369929537\H,-3.8199733878,-1.5417653358,-0.9946505537\H,-2.94516878
78,-0.0078127358,-1.1102059537\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\H
F=-785.0223831\S2=0.823023\S2-1=0.\S2A=0.750781\RMSD=3.690e-09\RMSF=1.
991e-04\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=1\

```

A.5.2.15 -ee_cyc_{BH}

A.5.2.15.a) Turbomole

```

      | total energy      = -785.05709735233 |
      -----
      : kinetic energy   =   781.07545123455 :
      : potential energy = -1566.13254858689 :
      : virial theorem   =      1.99492820824 :
      : wavefunction norm =      1.00000000000 :
<S*S> 0.75821527

```

A.5.2.15.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\12-Mar-20
04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\b3-cyc\0,2\C,0.0322197561,-2.0
588379415,-0.6070032846\C,-0.7858418439,-3.0716815415,0.1535080154\C,-
0.0604657439,-3.3791878415,1.4674977154\C,0.2680843561,-2.1219574415,2
.2775355154\C,1.0245508561,-1.0672559415,1.4635705154\H,1.0179100561,-
2.5054303415,-0.8313636846\0,-0.5590424439,-1.6104428415,-1.7989373846
\H,-0.9247566439,-3.9827707415,-0.4351330846\H,-1.7803061439,-2.654110

```



```

8415,0.3478367154\H,0.8721174561,-3.9120544415,1.2401340154\H,-0.66172
17439,-4.0629941415,2.0737675154\H,0.8446628561,-2.3967673415,3.166144
5154\H,-0.6666009439,-1.6773995415,2.6423862154\H,2.0264224561,-1.4374
414415,1.2089729154\H,1.1615739561,-0.1567833415,2.0524738154\C,0.2432
082561,-0.7898224415,0.1930238154\C,0.8004475561,0.1452522585,-0.88186
49846\H,-0.7562906439,-0.4295430415,0.4662717154\C,0.6388024561,1.5977
846585,-0.6184565846\C,1.5536397561,2.6764434585,-1.0604247846\O,-0.58
85727439,2.0030881585,-0.1305813846\N,-0.5955856439,2.4033791585,1.226
3966154\O,-1.6653051439,2.7347841585,1.5970551154\O,0.4416973561,2.368
5190585,1.8086851154\C,0.0973146561,-0.4131719415,-2.1851450846\C,-0.9
145743439,0.4946171585,-2.8434332846\H,1.0745515561,3.3204267585,-1.80
95038846\H,1.8443273561,3.3179102585,-0.2205842846\H,2.4608038561,2.25
69971585,-1.4982627846\H,1.8750961561,-0.0346791415,-0.9863612846\H,0.
8821953561,-0.6633227415,-2.9111746846\H,-0.4323056439,1.3830990585,-3
.2608219846\H,-1.4032080439,-0.0435162415,-3.6590440846\H,-1.679902243
9,0.8140430585,-2.1331310846\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\HF=
-785.0571077\S2=0.758211\S2-1=0.\S2A=0.750054\RMSD=9.988e-09\RMSF=6.60
3e-05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

```

A.5.2.16 -ee_vdW

A.5.2.16.a) Turbomole

```

      | total energy      = -785.12565423471 |
      -----
      : kinetic energy    = 781.05764711873 :
      : potential energy  = -1566.18330135344 :
      : virial theorem    = 1.99481865470 :
      : wavefunction norm = 1.00000000000 :
<S*S> 0.75700042

```

A.5.2.16.b) Gaussian98

```

1\1\GINC-NESH\Freq\UBHandHLYP\CC-pVDZ\C11H18N104(2)\SUNOC095\01-Apr-20
04\0\#\BHANDHLYP/CC-PVDZ FREQ=NORAMAN\#b3-cyc_nc\0,2\C,0.0208694545,-
2.2446017398,0.2276953244\C,-0.7506668455,-2.7710503398,1.4115500244\C
,0.0227036545,-2.4017511398,2.6817886244\C,0.3475066545,-0.9078466398,
2.7724055244\C,1.0512854545,-0.3703688398,1.5217722244\H,1.0090337545,
-2.7377059398,0.2113104244\O,-0.6153958455,-2.4344156398,-1.0116543756
\H,-0.8866041455,-3.8540429398,1.3419147244\H,-1.7473728455,-2.3159313
398,1.4184933244\H,0.9597187545,-2.9730663398,2.7032770244\H,-0.543134
9455,-2.7111226398,3.5656224244\H,0.9585651545,-0.7175312398,3.6601066
244\H,-0.5858455455,-0.3480469398,2.9138771244\H,2.0545650545,-0.80923
59398,1.4387287244\H,1.1786869545,0.7127875602,1.5959745244\C,0.220894
3545,-0.7461019398,0.3092940244\C,0.7096461545,-0.4438798398,-1.098430
5756\H,-0.7690484455,-0.2873850398,0.4111405244\C,0.4732959545,0.97852
19602,-1.5572616756\C,1.3979628545,1.5115529602,-2.6171669756\O,-0.409
0844455,1.6552556602,-1.0951836756\N,-0.5489504455,3.2876374602,1.1544
274244\O,-1.3530704455,4.1085579602,0.9140164244\O,0.6232432545,3.2881
908602,1.2851512244\C,-0.0677030455,-1.5170742398,-1.9481032756\C,-1.2
004635455,-1.0008132398,-2.8078101756\H,1.0233764545,2.4591939602,-3.0
026196756\H,2.3882408545,1.6672127602,-2.1748161756\H,1.5223768545,0.7
901275602,-3.4300361756\H,1.7808506545,-0.6565503398,-1.1805366756\H,0
.6518057545,-2.0502973398,-2.5822168756\H,-0.8291973455,-0.3927320398,

```

-3.6380683756\H, -1.7443543455, -1.8509341398, -3.2255866756\H, -1.8965362
455, -0.3984343398, -2.2205919756\\Version=NEC-SX-SUPER-UX-G98RevA.11.4\
HF=-785.1256912\S2=0.757\S2-1=0.\S2A=0.750031\RMSD=2.198e-09\RMSF=7.99
9e-05\...
\PG=C01 [X(C11H18N104)]\NImag=0\

- [1] D.P. Curran, N.A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**; und dort zitierte Literatur.
- [2] D.P. Curran *Hirsutene and $\Delta^{9(12)}$ -Capnellene* in: *Classics in Total Synthesis Vol. 1* (Ed. K.C. Nicolaou, E.J. Sorensen), VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**, S. 381-419.
- [3] a) A.L.J. Beckwith, C.H. Schiesser, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3925-3941.
b) A.L.J. Beckwith, C.H. Schiesser, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 373-376.
c) A.L.J. Beckwith, D.H. Roberts, C.H. Schiesser, A. Wallner, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3349-3352.
d) A.L.J. Beckwith, C.J. Easton, T. Lawrence, A.K. Serelis, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 545-556.
e) A.L.J. Beckwith, C.J. Easton, A.K. Serelis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 482-483.
f) A.L.J. Beckwith, T. Lawrence, A.K. Serelis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 484-485.
g) D.C. Spellmeyer, K.N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 959-974.
- [4] A. Stademann, *geplante Dissertation*, Universität Kiel.
- [5] U. Wille, C. Plath, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 111-119.
- [6] a) U. Wille, L. Lietzau, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10119-10134.
b) U. Wille, L. Lietzau, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 11465-11474.
c) L. Lietzau, U. Wille, *Heterocycles* **2001**, *55*, 377-380.
d) L. Lietzau, *Dissertation* **1999**, Universität Kiel.
e) U. Wille, *Habilitation* **1999**, Universität Kiel.
- [7] U. Wille, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 340-347.
- [8] H.F. Davis, B. Kim, H.S. Johnston, Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2172-2180.
- [9] R. Curci, M. Fiorentino, C. Fusco, R. Mello, F.P. Ballistreri, S. Failla, G.A. Tomaselli, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7929-7932.
- [10] J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, Paris, Milan, Barcelona, **1995**.
- [11] D.C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2001**; und dort zitierte Literatur.
- [12] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**; und dort zitierte Literatur.
- [13] a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B Ser. II* **1964**, *136*, 864-871.
b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A Ser. II* **1965**, *140*, 1133-1138.
- [14] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261.
b) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
c) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [15] a) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007-1023.
b) E. R. Davidson, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 514-518.
- [16] R.P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J.P. Burrows, C.E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G.K. Moortgat, D. Perner, G. Restelli, H. Sidebottom, in: *The Nitrate Radical: Physics, Chemistry and the Atmosphere* (Ed. R.P. Wayne), *Atmos. Environ. A25*, **1991**; und dort zitierte Literatur.
- [17] R.P. Wayne, G. Le Bras, H. Herrmann, R. Zellner, O. Ito, in: *N-Centered Radicals* (Ed. Z.B. Alfassi), John Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1998**, 207-370.
- [18] a) J.F. Olsen, L. Burnelle, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3659-3664.

- b) N.C. Baird, K.F. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *80*, 83-86.
- c) B. Kim, H.S. Johnston, D.A. Clabo, Jr., H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 3204-3210.
- d) R.C. Boehm, L.L. Lohr, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3430-3433.
- e) R.C. Boehm, L.L. Lohr, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 119-125.
- f) R.D. Davy, H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4410-4411.
- g) B. Kim, B.L. Hammond, W.A. Lester, Jr., H.S. Johnston, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *168*, 131-134.
- h) V.R. Morris, S.C. Bhatia, J.H. Hall, Jr., *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7414-7418.
- i) V.R. Morris, S.C. Bhatia, J.H. Hall, Jr., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9203-9208.
- [19] a) B. Kim, P.L. Hunter, H.S. Johnston, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4057-4067.
- b) R. R. Friedl, S.P. Sander, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2721-2726.
- c) P. S. Monks, L.J. Stief, M. Krauss, S.C. Kuo, Z. Zhang, R.B. Klemm, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10017-10022.
- d) D. Wang, P. Jiang, X. Qian, G. Hong, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 3003-3006.
- [20] a) T. Ishiwata, I. Tanaka, K. Kawaguchi, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 2196-2205.
- b) T. Ishiwata, I. Tanaka, K. Kawaguchi, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *153*, 167-180.
- c) K. Kawaguchi, E. Hirota, T. Ishiwata, I. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 951-956.
- d) K. Kawaguchi, T. Ishiwata, I. Tanaka, E. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 436-440.
- e) K. Kawaguchi, T. Ishiwata, E. Hirota, I. Tanaka, *Chem. Phys.* **1998**, *231*, 193-198.
- [21] A. Weaver, D.W. Arnold, S.E. Bradforth, D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1740-1751.
- [22] R. Janoschek, J. Kalcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2724-2730.
- [23] E. Hirota, K. Kawaguchi, T. Ishiwata, I. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 771-775.
- [24] W. Einfeld, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5587-5597.
- [25] A.D. McLean, B.H. Lengsfeld III, J. Pacansky, Y. Ellinger, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 3567-3576.
- [26] a) C.D. Sherrill, M.S. Lee, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *302*, 425-430.
- b) R.D. Cohen, C.D. Sherrill, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 8257-8269.
- [27] Ausgewählte Beispiele:
- a) H. Munakata, T. Kakumoto, J. Baker, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1997**, *391*, 231-240.
- b) P. Aplincourt, F. Bohr, M.F. Ruiz-Lopez, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *426*, 95-104.
- c) A. Stirling, I. Pápai, J. Mink, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2910-2923.
- [28] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, McGraw-Hill, New York, **1974**.
- [29] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A Ser. III* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [31] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B Ser. III* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [32] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B Ser. III* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [33] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B Ser. III* **1988**, *37*, 785-789.
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [35] T.N. Truong, W. Duncan, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7408-7414.
- [36] A. Frisch, M.J. Frisch, *Gaussian 98 Users Reference*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**, S. 75.

- [37] a) J. P. Perdew, in: *Electronic Structure of Solids '91* (Ed. P. Ziesche und H. Eschrig), Akademie Verlag, Berlin, **1991**, S. 11ff.
- b) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B Ser. III* **1992**, *46*, 6671-6687.
- c) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B Ser. III* **1993**, *48*, 4978.
- d) K. Burke, J. P. Perdew and Y. Wang, in: *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions* (Ed. J. F. Dobson, G. Vignale and M. P. Das), Plenum Press, New York, **1998**.
- e) J. P. Perdew, K. Burke and Y. Wang, *Phys. Rev. B Ser. III* **1996**, *54*, 16533-16539.
- [38] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664-675.
- [39] B.J. Lynch, P.L. Fast, M. Harris, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4811-4815.
- [40] Ausgewählte Beispiele:
- a) W.T. Duncan, T.N. Truong, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 9642-9652.
- b) B.J. Lynch, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 2936-2941.
- [41] T.D. Crawford, J.F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7873-7879.
- [42] a) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.11.4*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2002**.
- b) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- c) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, *Gaussian 94, Revision D.4/E.2*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [43] J.W. Ochterski, http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm, **2000**.
- [44] a) R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, *20*, 459-507.
- b) C. Canosa-Mas, S.J. Smith, S. Toby, R.P. Wayne, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1988**, *84*, 247-262.

- [45] a) M.P. Pérez-Casany, I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marín, F. Tomás-Vert, E. Martínez-Ataz, B. Cabañas-Galán, A. Aranda-Rubio, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6978-6983.
b) R. Cartas-Rosado, M.E.R. Santoyo, J.R. Alvarez-Idaboy, A. Vivier-Bunge, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9222-9230.
- [46] a) C.C.J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69-89.
b) J.A. Pople, R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571-572.
c) R. McWeeny, G. Diercksen, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4852-4856.
- [47] a) J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968-5975.
b) J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 280-286.
c) E.A. Salter, G.W. Trucks, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1752-1766.
- [48] a) J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.S. Binkley, *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 545-560.
b) R.J. Bartlett, G.D. Purvis, *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 561-581.
c) J. Cizek, *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *14*, 35-89.
d) G.D. Purvis, III, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910-1918.
e) G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7382-7387.
f) G.E. Scuseria, H.F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3700-3703.
- [49] R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, P. Deglmann, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Hättig, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. v. Arnim, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, *Turbomole V5.5*, Universität Karlsruhe, **2002**.
- [50] M.C. Piqueras, R. Crespo, I. Nebot-Gil, F. Tomás, *J. Mol. Struc. (THEOCHEM)* **2001**, *537*, 199-212.
- [51] F.B. van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J.H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1873-1885; und dort zitierte Literatur.
- [52] a) M.P. Pérez-Casany, I. Nebot-Gil, J. Sánchez-Marín, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6277-6286.
b) L. Vereecken, J. Peeters, H.F. Bettinger, R.I. Kaiser, P.v.R. Schleyer, H.F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2781-2789.
c) H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1340-1371.
- [53] R. Gómez-Balderas, M.L. Coote, D.J. Henry, H. Fischer, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6082-6090.
- [54] L. Vereecken, J. Peeters, H.F. Bettinger, R.I. Kaiser, P.v.R. Schleyer, H.F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2781-2789.
- [55] A.E. Dorigo, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2195-2197.
- [56] a) F. Köhler, *Diplomarbeit*, Universität Braunschweig, **1998**.
b) F. Köhler, *Neuro 1.02*, Universität Braunschweig, **1998**.
- [57] *HyperChem™ Professional 5.11*, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- [58] M. Sierka, J. Sauer, A. Kramer, C. Tuma, *QMPOt*, Humboldt-Universität zu Berlin, **2000**.
- [59] C.-K. Sha, W.-Y. Ho, A.K. Mohanakrishnan, C.-L. Lin, S.-Y. Chu, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie* **2001**, *4*, 439-442.
- [60] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Switzerland), **2000**.
- [61] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1063-1079.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Tim Dreessen
Geburtstag: 01. September 1974
Geburtsort: Kiel

Anschrift: Holtenauer Str. 92
24105 Kiel

Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulausbildung

August 1981 - Juni 1985 Grund- und Hauptschule Bordesholm

August 1985 - Juli 1994 Alexander-von-Humboldt-Schule Neumünster

Akademischer Werdegang

Seit Okt. 1994 Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (CAU)

Juni 1997 Diplom-Chemiker-Vorprüfungen

17. Aug. 1998 - 09. Okt. 1998 Praktikum bei der Firma Henkel KGaA, Zentrale Forschung - Abtlg. Oleorohstoffe, unter Anleitung von Dr. Alfred Westfechtel

Juli 1999 Diplom-Chemiker-Hauptprüfungen

02. Aug. 1999 - 22. Mai 2000 Anfertigung der Diplomarbeit zu "*Untersuchungen zur Reaktion von NO₃-Radikalen mit einem alkinylierten Zuckerderivat*" unter Anleitung von PD Dr. habil. Uta Wille

Seit Juni 2000 Anfertigung der Doktorarbeit zu "*Untersuchungen zur Stereoselektivität von NO₃[•]-induzierten Radikalcyclisierungen mit computergestützten Methoden*" unter Anleitung von Dr. habil. Uta Wille

23. Okt. 2000 - 28. Feb. 2001 DAAD-geförderter Forschungsaufenthalt an der School of Chemistry der University of Melbourne unter Anleitung von Prof. Dr. Carl H. Schiesser

01. Mär. 2001 - 31. Mär. 2003 Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes

Seit 01. Apr. 2003 Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Organische Chemie der CAU

06. Sep. 2003 - 04. Mär. 2004 Durch die Stipendienstiftung der CAU geförderter Forschungsaufenthalt an der School of Chemistry der University of Melbourne unter Anleitung von Dr. habil. Uta Wille

Lehrtätigkeiten

WS 1997/98 u. WS 1998/99	Assistent im Nebenfachpraktikum für Agrarwissenschaftler und Ökotoxikologen
SS 1999	Assistent im Nebenfachpraktikum für Mediziner und Zahnmediziner
SS 2000	Assistent im Organisch-Chemischen Praktikum für Anfänger
SS 2002, SS 2003 u. SS 2004	Assistent im Ergänzungskurs zum Organisch-Chemischen Praktikum für Fortgeschrittene

Aktivitäten in der universitären Selbstverwaltung

WS 1997/98 - SS 2000	Fachschaftsvertreter
01. Jul. 1999 - 30. Jun. 2001	Stellv. studentisches Mitglied im Konvent der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der CAU
WS 1999/2000 - SS 2002	Studentisches Mitglied im Fakultätsausschuss Chemie
WS 1999/2000 u. SS 2000	Tutor beim Projekt "Studierende bieten Orientierungshilfe für Studierende" für deutsche und ausländische Studienanfänger der CAU

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich des Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation, abgesehen von der wissenschaftlichen Beratung der Doktormutter Dr. habil. Uta Wille, selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und dass dies mein erster Promotionsversuch ist.

Kiel, April 2004

Tim Dreessen