

**Dichtefunktionalstudien Übergangsmetallkatalysierter
Sauerstofftransferreaktionen:
Reaktionsmechanismen, elektronischer Charakter
und Katalysatoroptimierung**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Dirk V. Deubel
aus Speyer

Marburg/ Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am
19.01.2000

Erstgutachter:	Professor Dr. Gernot Frenking
Zweitgutachter:	Professor Dr. Jörg Sundermeyer
Tag der mündlichen Prüfung:	07.02.2000

Meinen Eltern

Danksagung

Sie gilt:

Meinem verehrten Lehrer, Herrn *Prof. Dr. G. Frenking*, für seine immerwährende Diskussionsbereitschaft, seinen ansteckenden Forschungsenthusiasmus und alle Freiheiten zum selbstständigen wissenschaftlichen Arbeiten.

Herrn *Prof. Dr. J. Sundermeyer* für die spannenden Diskussionen und die engagierte Betreuung der Arbeit aus der Sicht des Experimentators.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises für das angenehme Arbeitsklima und manche technische Unterstützung. Namentlich möchte ich Herrn *Nikolaus Fröhlich* für den Aufbau des Zwergenclusters und Herrn *Jan Frunzke* für das Korrekturlesen danken.

Frau *Dr. Sabine Schlecht* und Herrn *Prof. Dr. K. Dehnicke* für die gemeinsame Forschung auf dem Gebiet der Cycloadditionen.

Herrn *Hans Martin Senn* und Herrn *Prof. Dr. A. Togni* an der ETH Zürich, Schweiz, sowie Herrn *Univ.-Doz. Dr. P. E. Blöchl* bei IBM, Rüschlikon, Schweiz, für die Gastfreundschaft sowie die Kooperation und technische Unterstützung bei den *ab initio* moleküldynamischen Untersuchungen.

Den Mitarbeitern der Hochschulrechenzentren HRZ Marburg und HLRS Stuttgart für einen ausgezeichneten Service.

Herrn *Dr. W.-D. Ihlenfeldt* an der Universität Erlangen-Nürnberg für die Hilfe bei der Erstellung der Online-Dissertation.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1997 bis Januar 2000 unter Anleitung von Prof. Dr. G. Frenking an der Philipps-Universität Marburg, Deutschland.

Die Form der Dissertation wurde für eine Veröffentlichung im Internet konzipiert, damit die Forschungsergebnisse weltweit jederzeit verfügbar sind. Tabellen, Schemata und Abbildungen wurden als *Links* in den Text der einzelnen Projekte integriert; beim Anklicken eines Links öffnet sich ein separates Fenster.

Teile dieser quantenchemischen Studien von Sauerstofftransferreaktionen werden in Kürze in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht; Publikationsliste siehe Anhang. Während des Promotionsstudiums an der Universität Marburg und eines Forschungsaufenthaltes an der ETH Zürich habe ich auch an zwei weiteren Projekten gearbeitet. Diese sind: Quantenchemische Untersuchungen zum Mechanismus der Cycloaddition von Metalloxiden an C=C-Doppelbindungen als erster Schritt der *syn*-Dihydroxylierung von Olefinen und *ab initio* moleküldynamische Studien zum Design eines Ni(II)-Katalysators für die Hydroaminierung von Olefinen. Die Ergebnisse dieser Forschungsprojekte können den Veröffentlichungen entnommen werden; sie sind nicht Bestandteil der Dissertation.

Marburg, den 12.01.2000

Dirk V. Deubel

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Zielsetzung Z-1

Literatur Z-5

Methoden M-1

Dichtefunktionalmethoden M-1

 Grundlagen und Klassifizierung M-1

 Das homogene Elektronengas M-4

 Gradientenkoriigierte Funktionale M-4

 Dichtefunktional-Hartree-Fock-Hybridmethoden M-5

 Basissätze und Pseudopotentiale M-6

Änderung der Kernkoordinaten M-8

 Geometrieoptimierung M-8

 Frequenzrechnungen M-9

 Intrinsische Reaktionskoordinate M-10

Analyse der elektronischen Struktur M-11

 Natural-Bond-Orbital-Methode M-11

 Charge-Decomposition-Analysis M-12

Literatur M-14

Verwendete Methoden V-1

Literatur V-3

Projekt 1: Strukturen und Energien von Molybdänperoxoverbindungen des Typs

[MoO_n(O₂)_{3-n}L_m]

Zusammenfassung 1-1

Zielsetzung 1-2

Geometrien und Dissoziationsenergien 1-3

Energien der Perhydrolyse- und Epoxidierungsreaktionen 1-7

Metall-Ethylen-Bindung in **13 - 15** 1-9

Literatur	1-11
-----------	------

Projekt 2: Mechanismus der Epoxidierung von Ethylen mit $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$

Zusammenfassung	2-1
Zielsetzung	2-2
Thermodynamisches Reaktionsprofil	2-3
Kinetisches Reaktionsprofil	2-4
Elektronische Struktur von TS 10a	2-8
Ergänzendes Material: absolute Energien	2-10
Literatur	2-12

Projekt 3: Optimierung des Katalysators für die Olefinepoxidierung

Zusammenfassung	3-1
Zielsetzung	3-2
Diskussion der Ergebnisse	3-3
(i) Einfluss des Metallzentrums M	3-3
(ii) Reaktivität von Monoperoxokomplexen	3-5
(iii) Einfluss des Pnictogenatoms E	3-7
(iv) Einfluss der Substituenten R am Pnictogenoxid	3-7
(v) Einfluss der Substituenten R' am Olefin	3-8
(vi) Einfluss weiterer Liganden L' am Metallzentrum	3-9
(vii) Aktivierung der Peroxofunktion	3-10
Ergänzendes Material: absolute Energien	3-13
Literatur	3-14

Projekt 4: Elektronischer Charakter von Sauerstofftransferreaktionen

Zusammenfassung	4-1
Zielsetzung	4-2
Diskussion der Ergebnisse	4-3
Ergänzendes Material: absolute Energien	4-6
Literatur	4-7

Anhang

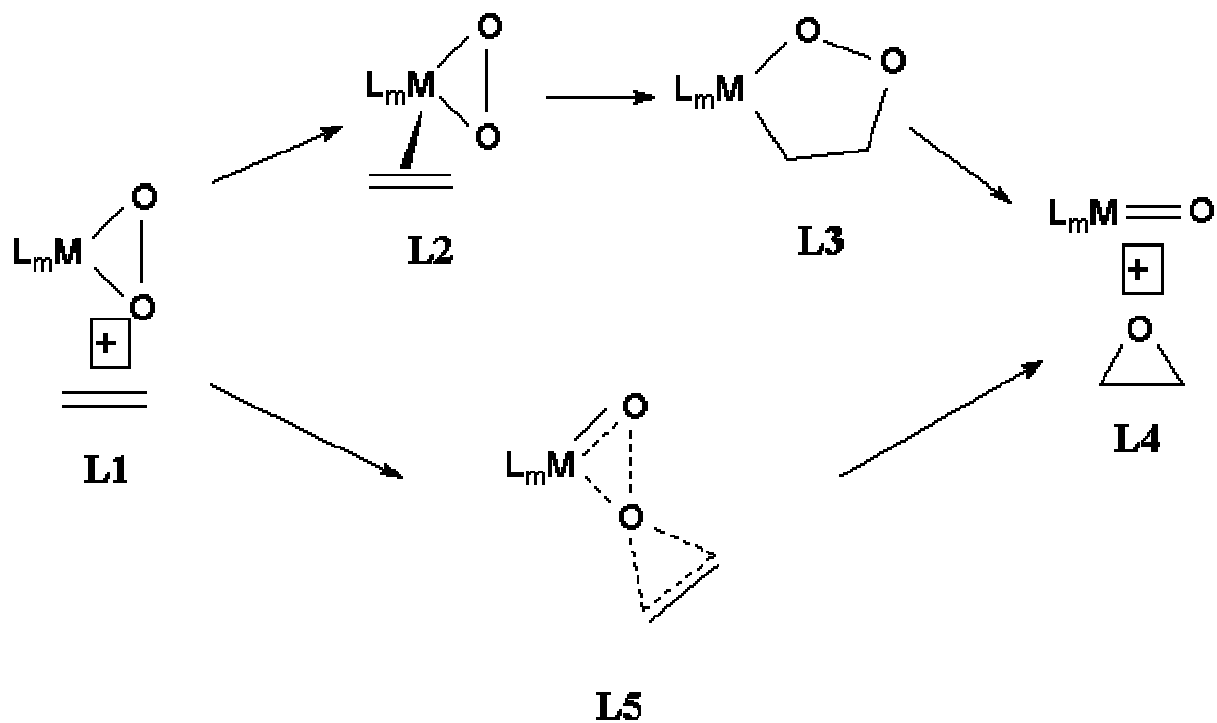
Abkürzungsverzeichnis	
-----------------------	--

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden moderne Dichtefunktionalmethoden eingesetzt, um den Mechanismus der Olefinepoxidierung mit dem kürzlich von der BASF patentierten Katalysator des Mimoun-Typs $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ aufzuklären und den Katalysator zu optimieren. Die Arbeit ist in vier Projekte gegliedert.

Projekt 1 enthält eine systematische Studie über Molybdänperoxokomplexe des Typs $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}\text{LL}']$ mit und ohne Liganden L und L'. Dabei gelang es, die Stabilität der Diperoxoverbindungen zu untermauern und die thermodynamischen Eckpfeiler für die Reaktion zu errichten. Interessanterweise kann ein Olefin an $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ koordinieren; für die analoge Methyloxodiperoxorhenium(VII)-Verbindung war die Bildung von Ethylenkomplexen kürzlich ausgeschlossen worden.

In Projekt 2 wurde die Jahrzehnte lange Kontroverse um den Mechanismus der Olefinepoxidierung mit Molybdändiperoxoverbindungen $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ beendet. Die Reaktion verläuft konzertiert über einen Übergangszustand **L5**, wie 1972 von Sharpless vorgeschlagen. Der 1970 von Mimoun postulierte, mehrstufige Mechanismus kann ausgeschlossen werden: Die Koordination des Olefins führt in eine Sackgasse (**L1** → **L2**); eine Folgereaktion zum Metalla-2,3-dioxolan (**L2** → **L3**) gibt es nicht. Die direkte Bildung des Metallacyclus aus den Edukten (**L1** → **L3**) wäre energetisch ungünstig. Der *Clou* der mechanistischen Studie liegt beim letzten Schritt (**L3** → **L4**) des von Mimoun postulierten Mechanismus: Wenn der Metallacyclus als Intermediat gebildet würde, dann lieferte dessen Zerfall nicht das Oxiran, sondern die Carbonylverbindung.



In Projekt 3 wurde der Katalysator durch eine systematische Variation von sieben Freiheitsgraden optimiert. Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Absenkung der Aktivierungsenergie für die Olefinepoxidierung durch Protonierung an einem Peroxoliganden von 17 auf 1 kcal/mol.

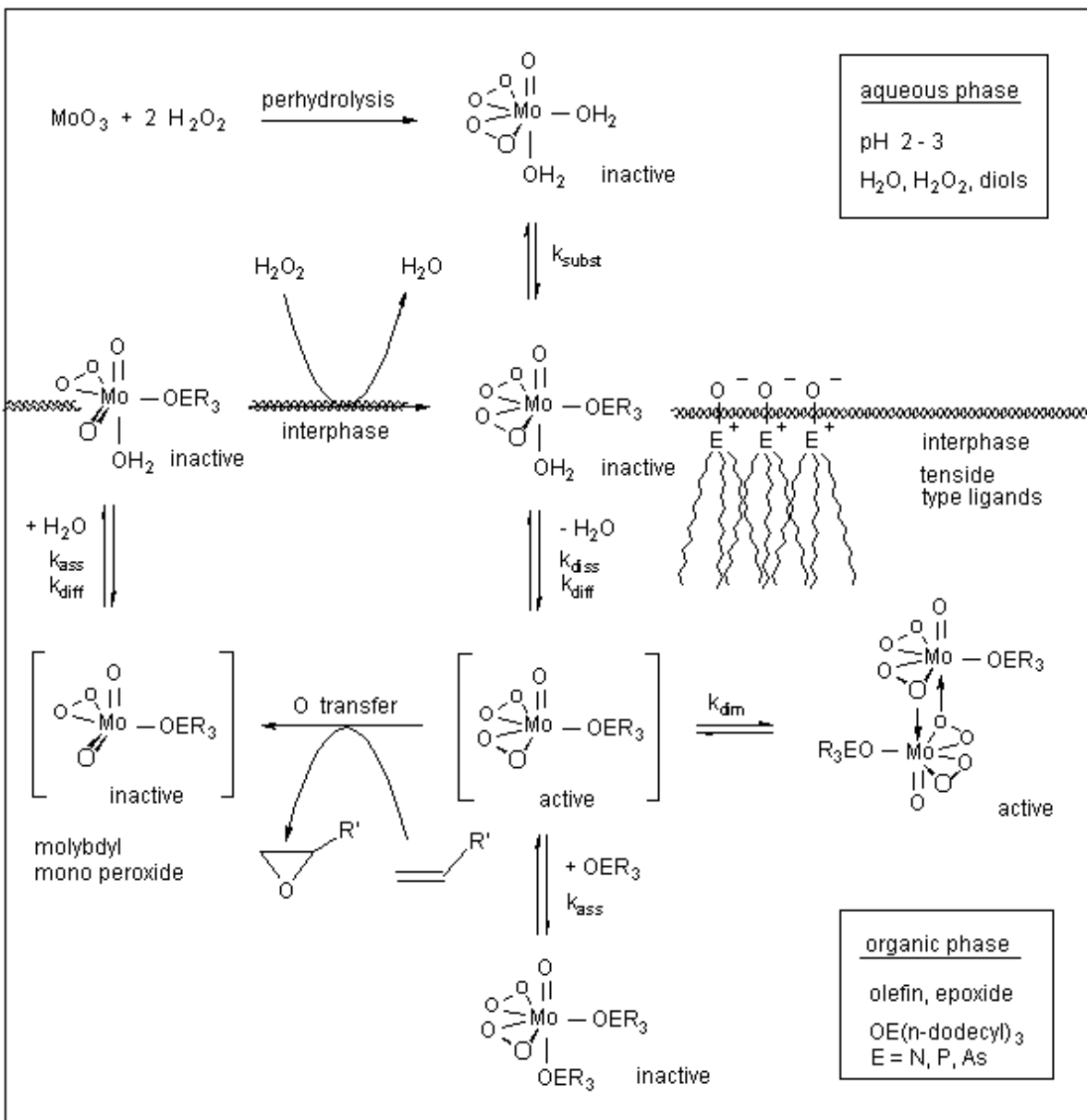
In Projekt 4 wurde eine Charge-Decomposition-Analysis (CDA) von Übergangszuständen für die Olefinepoxidierung mit Diperoxokomplexen, Dioxiranen und organischen Persäuren durchgeführt. Die CDA wurde erfolgreich als quantenchemische Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreaktionen eingesetzt; sie identifiziert die Diperoxokomplexe als die bei weitem elektrophilsten Oxidantien.

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist erstens die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Epoxidierung von Olefinen mit Diperoxokomplexen des Mimoun-Typs $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ als Katalysatoren. Zweitens sollen Möglichkeiten zur Katalysator-optimierung aufgezeigt werden.

Etwa die Hälfte der vier Millionen Tonnen Propylenoxid, die die Chemische Industrie jährlich produziert, wird immer noch nach dem Chlorhydrin-Prozess gewonnen, trotz der hohen Kosten und der geringen Umweltverträglichkeit dieses Verfahrens.¹ Ein immenser Forschungsaufwand konzentriert sich deshalb auf die Entwicklung neuer Methoden zur Epoxidierung von Olefinen.² Das etablierte Verfahren für die Ethylenoxidation an Silberoberflächen ist auf alkylsubstituierte Alkene nicht anwendbar, weil die allylischen C-H-Bindungen bevorzugt oxidiert werden.³ Für eine Lösung dieses Chemoselektivitätsproblems ist der Einsatz von Übergangsmetallverbindungen in der homogenen Katalyse prädestiniert. Mit der Entwicklung des Halcon-Arco-Verfahrens⁴ rückten Diperoxokomplexe der 5.,⁵ 6.,^{6,7} und 7.⁸ Gruppe als Oxidantien für Olefine in den Mittelpunkt der Forschung.

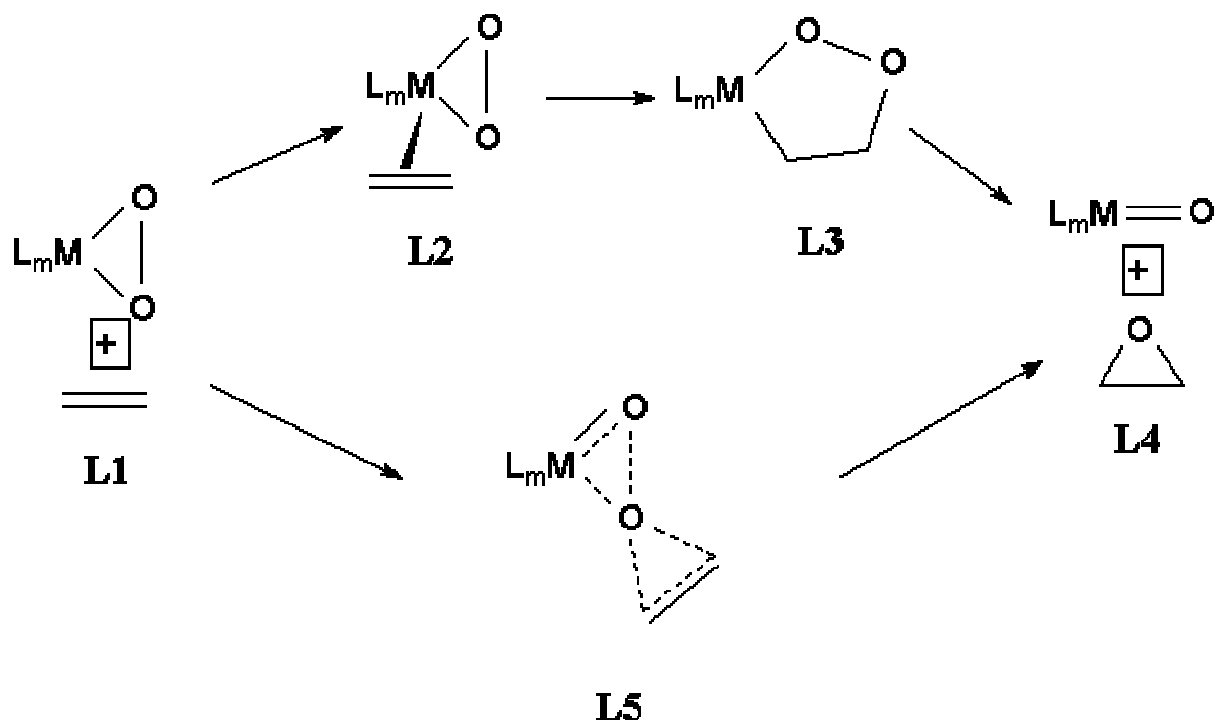
Eine erfolgreiche Strategie zur Epoxidierung von Olefinen wurde kürzlich von der BASF patentiert:⁹ Diperoxokomplexe des Molybdäns $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{LL}']$ (z.B.: $\text{L} = \text{OPR}_3$, $\text{R} = \text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$), abgeleitet von Mimouns Pionierarbeit ($\text{L} = \text{hmpa}$, $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$),¹⁰ wurden von Sundermeyer und Wahl¹¹ für die Katalyse in einem Zweiphasensystem maßgeschneidert. Diese Arbeit¹¹ und die Patente der BASF⁹ umfassen auch die analogen Wolframkomplexe und verschiedene tensidartige Amin-, Phosphan- und Arsanoxide als Liganden. In Schema Z-1 ist das Modell für den katalytischen Prozess der Olefinepoxidierung veranschaulicht. In der wässrigen Phase erfolgt die Perhydrolyse der Molybdäntrioxidverbindung. Beim Übertritt in die Chloroformphase erfolgt die Koordination des amphiphilen Phosphanoxidliganden an das Metallzentrum. Hier kommt der aktive Katalysator $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ ¹² mit dem Olefin in Kontakt, doch der weitere Verlauf der Reaktion ist im Detail unklar. Die Aufklärung des Mechanismus ist äußerst wichtig für die Katalysatorenforschung, weil man bei Kenntnis der einzelnen Reaktionsschritte diese optimieren kann und weil die Entwicklung neuer Katalysatoren rationalisiert und beschleunigt wird.



Schema Z-1. Modell für den Prozess der $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OER}_3)]$ -katalysierten Olefinepoxidierung im Zweiphasensystem.

Um den Mechanismus der Epoxidierung mit Molybdändiperoxokomplexen gibt es eine Jahrzehnte lange Kontroverse.¹³ Am Anfang standen zwei Veröffentlichungen^{14,15} über die stöchiometrische Epoxidierung von Olefinen durch $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{hmpa})]$ (Schema Z-2): 1970 interpretierte Mimoun¹⁴ seine kinetischen Untersuchungen zugunsten eines mehrstufigen Mechanismus. Als ersten Schritt schlug er eine Koordination des Olefins an das Metallzentrum vor (**L2**). Danach erfolge eine Cycloinsertion des koordinierten Olefins in eine Metall-Sauerstoff-Bindung des Peroxoliganden, wobei ein Metalla-2,3-dioxolan entstehe (**L3**). Diese Metallacyclen konnten für späte Übergangsmetalle isoliert werden.¹⁶ Es schließe sich als

letzter Schritt des Mechanismus eine Cycloextrusion des Oxirans aus dem Metalladioxolan an (**L4**). Zwei Jahre später schlug Sharpless¹⁵ einen konzertierten Mechanismus vor (**L1**→**L5**→**L4**). Für die Bildung eines intermediären Olefinkomplexes **L2** nach dem Mimoun-Mechanismus ist sowohl eine *Substitution* des Phosphanoxidliganden durch das Olefin, als auch eine *Addition* des Olefins denkbar. Diese wichtige Unterscheidung wurde in bisherigen Diskussionen oft nicht vorgenommen, was Verwirrung in der Literatur stiftete. Mimoun favorisiert die Substitution,¹⁷ wogegen Arakawa an die Addition glaubt.¹⁸ Trotz weiterer theoretischer¹⁹ und experimenteller²⁰ Arbeiten dauert die Kontroverse bis heute an. Kürzlich wurde der Mechanismus der katalytischen Olefinepoxidierung mit [MoO(O₂)₂(L-L')] (L-L' = 3-Pyrazolylpyridin-N,N'-Liganden) in wässriger Phase durch Thiels²¹ kinetische Untersuchungen beleuchtet. Da die Reaktion in Gegenwart von *tert*-Butylhydroperoxid erfolgt, das an das Metallzentrum koordinieren kann, sind die Ergebnisse weder auf die stöchiometrische Epoxidierung,¹⁰ noch auf die Epoxidierung im Zweiphasensystem⁹ durch Verbindungen des Typs [MoO(O₂)₂(OPR₃)] übertragbar. Rösch²² und Wu²³ untersuchten kürzlich den Mechanismus der Epoxidierung durch Methyltrioxorhenium(VII)- (MTO)-Verbindungen^{8a-c} mithilfe zuverlässiger Dichtefunktionalmethoden. Diese Arbeit²² und Espensons²⁴ kinetische Studien stützen einen konzertierten Sharpless-Mechanismus für das MTO-System. Eine aktuelle DFT-Studie von Rösch²⁵ befasst sich mit der Epoxidierung von Olefinen mit η²-Peroxo- sowie Alkyl- und Hydroperoxotitan(IV)-Verbindungen. In einer neuen experimentellen und theoretischen Arbeit von Kühn und Rösch²⁶ wurde der Einfluss von N-Liganden auf die Reaktivität von Methyl-diperoxo-orhenium(VII)-Verbindungen bei der Olefinepoxidierung untersucht. Trotz der großen Bedeutung des neuen molybdänkatalysierten Verfahrens der BASF für die Chemische Industrie ist der Mechanismus der Epoxidierung durch Diperoxo-komplexe des Typs [MoO(O₂)₂(OPR₃)] noch nicht geklärt.



Schema Z-2. Von Mimoun (oberer Weg, *via* L_2 und L_3) und Sharpless (*via* Übergangszustand L_5) postulierte Reaktionsmechanismen für die Epoxidierung von Olefinen mit $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$.

Die Aufklärung von Reaktionsmechanismen zählt zu den Stärken der Theoretischen Chemie. Die *geometrische Struktur* von Übergangszuständen, die experimentell nur schwer oder überhaupt nicht zugänglich ist, kann mithilfe moderner quantenchemischer Methoden berechnet werden. Das erste Ziel dieser Arbeit ist deshalb die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Olefinepoxidierung durch Molybdändiperoxokomplexe $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ des Mimoun-Typs. Zweitens soll die Untersuchung der *elektronischen Struktur* des Übergangszustands für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit einer geeigneten Analyse-methode neue Erkenntnisse für die Steuerung der Reaktivität und die Optimierung des Katalysators liefern.

Die Arbeit ist wie folgt strukturiert. Die eingesetzten Methoden werden im nachfolgenden Teil *Methoden* erläutert und im Teil *Verwendete Methoden* zusammengefasst. Im sich anschließenden Teil *Projekte* werden die Ergebnisse in vier Kapiteln diskutiert. Projekt 1 besteht aus einer systematischen Studie der Strukturen und Energien von Molybdänperoxoverbindungen des Typs $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}\text{L}_m]$. Dort sollen schon erste Schlüsse auf die Eigenschaften des Katalysators und auf die Möglichkeit einer Koordination von Olefinen an die Peroxover-

bindungen gezogen werden. In Projekt 2 werden die Zwischenstufen und Übergangszustände für die von Mimoun und Sharpless postulierten Mechanismen berechnet. Außerdem wird die elektronische Struktur des Übergangszustands für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt analysiert. Aus dieser Analyse wird dann in Projekt 3 auf Möglichkeiten der Steuerung der Reaktivität durch das Metallzentrum, Liganden und Substituenten am Olefin geschlossen. Im abschließenden Projekt 4 wird auf der Basis aktueller theoretischer Arbeiten über Epoxidierungen eine quantenchemische Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreagentien vorgeschlagen. Die vier Kapitel des Projektteils sind in folgende Abschnitte gegliedert: Zusammenfassung, Zielsetzung, Diskussion der Ergebnisse, ergänzendes Material und Literatur.

Literatur

- 1 Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry* Wiley-VCH: New York, 1997.
- 2 (a) Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431. (b) Drago, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 186. (c) Strukul, G. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant* Kluwer: Dordrecht, 1992. (d) Simándi, L. I. *Catalytic activation of dioxygen by metal complexes* Kluwer: Dordrecht, 1992, Kap. 3.
- 3 (a) Barteau, M. A.; Madix, R. J. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*; King, D. A.; Woodruff, D. P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1982; p. 95. (b) Van Santen, R. A. Kuipers, H. P. C. E. *Adv. Catal.* **1987**, 35, 265. (c) Satchler, W. M. H.; Backx, C.; Van Santen, R. A. *Catal. Rev.* **1981**, 23, 127.
- 4 Koller, J. US 3.350.422 **1967**; US 3.351.635 **1967**.
- 5 (a) Butler, A.; Clague, M. J.; Meister, G. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 625 und darin zit. Lit. (b) Conte, V.; Di Furia, F.; Moro, S. *J. Mol. Catal.* **1997**, 120, 93.
- 6 (a) Neumann, R.; Cohen, M. *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1738. (b) Bösing, M.; Nöh, A.; Loose, I.; Krebs, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7252 und darin zit. Lit.
- 7 Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 569.
- 8 (a) Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Herrmann, W. A. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3197 und darin zit. Lit. (b) Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Marz, D. W. *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 30, 1638. (c) Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Scherer, W.; Rauch, M. *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1157. (d) Adam, W.; Mitchell, C. M. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 785. (e) Herrmann, W. A.; Marz, D. W.; Wagner, W.; Kuchler, J. G.; Weichselbaumer, G.; Fischer R. W. (Hoechst AG) DE 3.902.357, **1989**; EP 90101439.9, **1990**.
- 9 (a) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) DE 195.33.331.4, **1995**. (b) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) WO 10054, **1995**.
- 10 Mimoun, H.; Seree de Roch, I. Sajus, L. *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1969**, 1481.
- 11 Wahl, G.; Kleinhenz, D.; Schorm, A.; Sundermeyer, J.; Stowasser, R.; Rummey, C.; Bringmann, G.; Fickert, C.; Kiefer, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3237.
- 12 Referenz 11 enthält theoretische und experimentelle Hinweise darauf, dass eine dinucleare, ($\mu_2, \eta^1: \eta^2$ -O₂)-verbrückte Spezies [MoO(O₂)₂(OPR₃)₂] ebenfalls als aktiver Katalysator eine Rolle spielen kann.

- 13 Sundermeyer, J. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1144.
- 14 Mimoun, H.; Sere de Roch, I.; Saju, L. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37.
- 15 Sharpless, K. B.; Townsend, J. M.; Williams, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295.
- 16 Diese Metallacyclen konnten für späte Übergangsmetalle isoliert werden: (a) Mimoun, H. *Pure & Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2389. (b) Sheldon, R. A.; Van Doorn, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 115. (c) Ugo, R. *Engelhard Industries Technical Bulletin*, Vol. XI, No. 2, 1971, 45. (d) Broadhurst, M. J.; Brown, J. M.; John, R. A. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 47.
- 17 Mimoun, H. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 734.
- 18 Arakawa, H.; Moro-Oka, Y.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, *47*, 2958.
- 19 (a) Arcoria, A.; Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A.; Di Furia, F.; Modena, G. *J. Mol. Catal.* **1983**, *18*, 177. (b) Jacobson, S. E.; Muccigrosso, D. A.; Mares, F. *J. Org. Chem.* **1979**, *14*, 921. (c) Amato, G.; Arcoria, A.; Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A. *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 165. (d) Talsi, E. P.; Shalyaev, K. V.; Zamaraev, K. I. *J. Mol. Catal.* **1993**, *83*, 347.
- 20 (a) Bach, R. D.; Wolber, G. J.; Coddens, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6098. (b) Jørgensen, K. A.; Hoffmann, R. *Acta Chem. Scand. B* **1986**, *40*, 411. (c) Salles, L.; Piquemal, J.-Y.; Thouvenot, R.; Minot, C.; Brégeault, J.-M. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 375.
- 21 (a) Thiel, W. R.; Priermeyer, T. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *16*, 1737. (b) Thiel, W. R. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 575. (c) Thiel, W. R. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 449. (d) Thiel, W. R.; Eppinger, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696.
- 22 Gisdakis, P.; Antonczak, S.; Köstlmeier, S.; Herrmann, W. A.; Rösch, N. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2211.
- 23 Wu, Y. D.; Sun, J. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1752.
- 24 (a) Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9243. (b) Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3969. (c) Tan, H.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 467.
- 25 Yudanov, I. V.; Gisdakis, P.; Di Valentin, C.; Rösch, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *5*, 3603.
- 26 Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Roesky, P. W.; Herdtweck, E.; Scherer, S.; Gisdakis, P.; Yudanov, I. V.; Di Valentin, C.; Rösch, N. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3603.

Methoden

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten quantenchemischen Methoden. Der Schwerpunkt liegt dabei nicht auf mathematischen Herleitungen, sondern auf einer zusammenfassenden Darstellung. Für eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen wie Postulate der Quantenmechanik, Born-Oppenheimer-Näherung, Hartree-Fock-Verfahren und SCF-Techniken sei auf die Lehrbücher¹⁻⁴ verwiesen. Das Kapitel ist in drei Teile gegliedert: Im ersten Teil werden ausgewählte *Dichtefunktionalmethoden* von den Anfängen der Theorie bis hin zu modernen Funktionalen beschrieben, die insbesondere im letzten Jahrzehnt in der Theoretischen Chemie eine herausragende Bedeutung erlangt haben. Der zweite Teil *Änderung der Kernkoordinaten* befasst sich mit Verfahren zur Geometrieoptimierung von Molekülen und Übergangszuständen, mit der Berechnung der Schwingungsfrequenzen und Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE) sowie mit der Methode der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC). Im dritten Teil werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methoden zur *Analyse der elektronischen Struktur* vorgestellt, die Natural-Bond-Orbital-Methode (NBO) und die Charge-Decomposition-Analysis (CDA).

Dichtefunktionalmethoden

Grundlagen und Klassifizierung. Die Grundidee der Dichtefunktionaltheorie (DFT)⁵⁻⁸ ist die Berechnung der elektronischen Energie E (und anderer Eigenschaften) von Molekülen als Funktional der Elektronendichte $\rho(r)$. Dieser Ansatz ist aufgrund des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems⁹ (1964) gerechtfertigt: Die Elektronendichte bestimmt das externe Potential eindeutig und damit den Hamilton-Operator, der wiederum die Wellenfunktion und somit alle Moleküleigenschaften als Erwartungswerte entsprechender Operatoren bestimmt. Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem kann entweder mithilfe des Variationsprinzips⁹ oder mithilfe der *cusp condition*¹⁰ für den sphärischen Durchschnittswert $\bar{\rho}(r_a)$ im Abstand $r_a = 0$ vom Kern a bewiesen werden:

$$\frac{\partial \ln \bar{\rho}}{\partial r_a}(r_a = 0) = -2Z_a$$

Dabei bestimmt ρ den Durchschnittswert $\bar{\rho}$, die Kernladungszahl Z_a , den Ortsvektor R_a des jeweiligen Kernes und damit den vollständigen Hamilton-Operator des Systems, die Wellenfunktion und die Moleküleigenschaften. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem⁹ erlaubt die Anwendung des Variationsprinzips auf Dichtefunktionale, beschränkt aber die Theorie auf den jeweils niedrigsten elektronischen Zustand einer gegebenen Symmetrie, obwohl die *cusp condition* auch allgemein für elektronisch angeregte Zustände gilt.

Das Funktional E für die elektronische Energie setzt sich wie folgt zusammen:

$$E[\rho(r)] = E_T + E_V + E_J + E_X + E_C$$

Die einzelnen Beiträge sind: kinetische Energie der Elektronen E_T , Kern-Elektron-Anziehung E_V , Elektron-Elektron-Abstoßung E_J , Austauschenergie E_X als Folge des Antisymmetrieprinzips für Fermionen und Korrelationsenergie E_C als Differenz zwischen der exakten Energie und der Hartree-Fock-Energie.¹ Die Werte der fünf Beiträge zur *absoluten* Energie eines Ne-Atoms betragen 129, -312, 66, -12 bzw. -0.4 au.⁸

E_V und E_J sind die klassischen Coulomb-Funktionale:

$$E_V = \sum_a Z_a \int \frac{\rho(r)}{|r - R_a|} dr$$

$$E_J = \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2$$

Als Dichtefunktionalmethoden in einer weiteren Interpretation werden auch solche Methoden bezeichnet, in denen E_T , E_X und / oder E_C Orbitalfunktionale $E[\{\chi_i(x)\}]$ sind ($\{\chi_i(x)\}$ sind Spinorbitale als Funktionen von Raum- und Spinkoordinate x). Damit ist auch die Hartree-Fock-Methode^{11,12} im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie beschreibbar:

$$E_T = E_T^{H28} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \chi_i^*(x) \nabla^2 \chi_i(x) dx$$

$$E_X = E_X^{F30} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \iint \frac{\chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_2) \chi_j(x_1) \chi_i(x_2)}{|r_1 - r_2|} dx_1 dx_2$$

$$E_C = 0$$

Nach der erweiterten Definition der DFT-Methoden lassen sich diese in folgende vier Gruppen einteilen.⁸ (i) HF- und Post-HF-Methoden, wie beispielsweise Konfigurationswechselwirkung (CI),¹ Møller-Plesset-Störungstheorie (MP),¹³ Coupled-Cluster-Verfahren (CC).¹⁴ $E_T = E_T^{H28}$, $E_X = E_X^{F30}$, E_C ist ggf. ebenfalls ein Orbitalfunktional. (ii) Dichtefunktional-Hartree-Fock-Hybridmethoden. $E_T = E_T^{H28}$, E_X und E_C sind Linearkombinationen aus Orbitalfunktionalen und reinen Dichtefunktionalen. (iii) Kohn-Sham-Methoden. $E_T = E_T^{H28}$, E_X und E_C sind reine Dichtefunktionale. (iv) Reine DFT-Methoden. E_T , E_X und E_C sind reine Dichtefunktionale.

Dichtefunktionalrechnungen werden in der Praxis mithilfe von Kohn-Sham-Orbitalen durchgeführt,¹⁵ die als Linearkombination atomzentrierter Basisfunktionen (LCAO) ausgedrückt und in Analogie zum bei der Hartree-Fock-Methode eingesetzten Self-Consistent-Field-Verfahren (SCF) iterativ bestimmt werden.¹⁶ Die Berücksichtigung von E_C gleichzeitig mit den anderen Funktionalen ist der Hauptgrund für die Rechenzeiteffizienz der DFT-Methoden. Der wesentliche Nachteil der Dichtefunktionalmethoden besteht darin, dass keine eindeutige Vorschrift für die analytische Form von E_T , E_X und E_C oder zur systematischen Verbesserung dieser Funktionalen existiert. Im folgenden werden drei Ansätze zur Entwicklung bzw. Kombination von Funktionalen kurz vorgestellt. *Erstens* die aus dem homogenen Elektronengas abgeleiteten Funktionalen, *zweitens* gradientenkorrigierte Dichtefunktionale und *drittens* die bereits erwähnten Hybridfunktionalen.

Das homogene Elektronengas. Das homogene Elektronengas⁵ ist ein unendlich großer, mit unendlich vielen Elektronen gefüllter Raum. Die Elektronendichte ist konstant, und das System ist aufgrund einer zusätzlichen homogenen, positiven Ladungsverteilung elektroneutral. 1927, kurz nach Veröffentlichung der Schrödinger-Gleichung,¹⁷ entwickelten Thomas und Fermi⁵ mithilfe des Modells des Teilchens im Kasten ein Funktional für die kinetische Energie der Elektronen im homogenen Elektronengas:

$$E_T^{TF27} = \text{const} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr$$

Das Funktional besticht durch die ästhetische Herleitung und seine einfache Form, erweist sich jedoch für Molekülberechnungen als unbrauchbar. Dirac¹⁸ berechnete 1930 ein entsprechendes Austauschfunktional:

$$E_X^{D30} = -\text{const} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr$$

Die Korrelationsenergie für das homogene Elektronengas wurde von Ceperley und Alder¹⁹ mithilfe von Quanten-Monte-Carlo-Verfahren bestimmt. Vosko, Wilk und Nusair²⁰ brachten diese Ergebnisse auf eine analytische Form (E_C^{VWN80}).

Gradientenkorrigierte Funktionale. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die auf dem homogenen Elektronengas basierenden Funktionale allein nicht zur genauen Berechnung von Moleküleigenschaften geeignet sind. Inhomogenitäten der Elektronendichte werden häufig durch Einbeziehung des Dichtegradienten $\nabla\rho(r)$ in den Integranden F berücksichtigt:

$$E = \int F(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr$$

Einige gradientenkorrigierte Funktionale sind: Von Weizsäckers²¹ Funktional E_T^{W35} , aufbauend auf E_T^{TF27} , Perdew's²² Korrelationsfunktional E_C^{P86} , aufbauend auf E_C^{VWN80} , und das Austauschfunktional E_X^{SK71} von Sham und Kleinman,²³ aufbauend auf E_X^{D30} . Becke²⁴ entwickelte eine Modifikation E_X^{B88} von E_X^{SK71} , die für kleine Dichtegradienten gegen E_X^{SK71} konvergiert und für große Dichtegradienten das korrekte asymptotische Verhalten des Austauschpotentials für weite Abstände vom Kern wie E_X^{F30} zeigt. E_X^{B88} enthält einen Parameter, der durch Reproduktion von E_X^{F30} der Edelgasatome (He-Rn) bestimmt wurde. Beckes Austauschfunktional wird beispielsweise in Kombination mit E_T^{H28} und E_C^{P86} in der BP86-Methode sehr erfolgreich eingesetzt. Besonders bewährt hat sich auch das

Korrelationsfunktional E_C^{LYP88} von Lee, Yang und Parr,²⁵ beispielsweise in der Hybridmethode B3LYP (siehe unten). Dieses Funktional basiert auf einem Ausdruck von Colle und Salvetti²⁶ für die Korrelationsenergie. E_C^{LYP88} enthält vier Parameter, die durch Reproduktion von Daten des Heliumatoms erhalten wurden.

Dichtefunktional-Hartree-Fock-Hybridmethoden. In den Hybridmethoden wird E_X und E_C , zusammengefasst zu $E_X + E_C$, als Linearkombination aus Orbitalfunktionalen und reinen Dichtefunktionalen ausgedrückt. Diesem Ansatz liegt das Konzept der adiabatischen Verknüpfung zugrunde, bei der ein Parameter λ im Integranden F die Elektron-Elektron-Wechselwirkung einschaltet:²⁷

$$E_X + E_C = \int_{\lambda=0}^1 F(\lambda) d\lambda$$

Dabei bedeutet $\lambda = 0$ keine und $\lambda = 1$ eine vollständige Wechselwirkung. In die Linearkombination $E_X + E_C$ verschiedener Funktionale geht auch E_X^{F30} ein. Ein sehr erfolgreicher Ansatz ist die B3LYP-Methode mit einem 3-Parameter-Hybridfunktional:²⁸

$$(E_X + E_C)^{B3LYP} = (1-a)E_X^{D30} + aE_X^{F30} + bE_X^{B88} + (1-c)E_C^{VWN80} + cE_C^{LYP88}$$

Die Parameter a , b und c wurden durch Reproduktion von Atomisierungsenergien, Ionisationspotentialen, Protonenaffinitäten und absoluten Energien von Molekülen aus Atomen der ersten und zweiten langen Periode bestimmt. Als Funktional für die kinetische Energie wird in den Hybridmethoden E_T^H ²⁸ verwendet.

Basissätze und Pseudopotentiale. Wie die Molekülorbitale bei *ab initio* Methoden können Kohn-Sham-Orbitale in einem atomzentrierten Basissatz $\{\phi_i\}$ entwickelt werden. Auch bei den Dichtefunktionalmethoden werden meistens Gauß-Funktionen ϕ_i^{GTO} eingesetzt:

$$\phi_i^{GTO} = \text{const } Y_{l,m}(\theta, \varphi) e^{-\zeta r^2}$$

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ sind Kugelflächenfunktionen, θ , φ und r sind räumliche Polarkoordinaten bezüglich des entsprechenden Atomkerns, l und m sind die Bahndrehimpulsquantenzahl bzw. die magnetische Bahndrehimpulsquantenzahl, und ζ ist der Exponent. Der Vorteil der Gauß-Funktionen liegt in der effizienten Berechnung der 3- und 4-Zentrenintegrale, da ein Produkt zweier Gauß-Funktionen wieder eine Gauß-Funktion ist.

Häufig verwendet wird der von Pople entwickelte Standardbasissatz 6-31G(d).²⁹ Dieser Basissatz ist kontrahiert, d.h. er besteht aus starren Linearkombinationen mehrerer primitiver Gauß-Funktionen zu jeweils einer Slater-Funktion (Exponentialterm: $e^{-\zeta r}$). Dadurch wird insbesondere die *cusp condition* für die Elektronendichte an den Kernen berücksichtigt. Die Flexibilität des Basissatzes 6-31G(d) für die Berechnung von Molekülen wird durch je zwei kontrahierte Gauß-Funktionen für die s- und p-Orbitale im Valenzbereich (*valence double zeta, split valence*) und durch die Augmentierung mit einem Satz d-Polarisationsfunktionen ((d) oder *) an den Nicht-H-Atomen erreicht. Außerdem können diffuse Funktionen (+)³⁰ hinzu gefügt werden, um die Ergebnisse für anionische Verbindungen zu verbessern und den Basissatzsuperpositionsfehler zu verringern. Zur Berechnung bestimmter Moleküleigenschaften und bei Verwendung spezieller Methoden sind besondere Basissätze erforderlich.⁴

Weil die zahlreichen Rumpfelektronen in schweren Atomen die chemische Bindung kaum beeinflussen, ist für diese Atome der Einsatz von Pseudopotentialen besonders rechenzeitökonomisch. Ein Pseudopotential ist ein effektives Kernpotential (*effective core potential*, ECP), das alle Rumpfelektronen repräsentiert, während die Valenzelektronen in den Basissatz einbezogen werden. Pseudopotentiale bieten auch eine elegante Möglichkeit zur Berücksichtigung relativistischer Effekte. Die Einteilung der Elektronen in Core- und Valenzelektronen ist willkürlich; für Übergangsmetallverbindungen haben sich *small core* Pseudopotentiale bewährt.³¹ Für Molybdän beispielsweise werden die 4s- und 4p-Orbitale ebenfalls dem Valenzbereich zugeordnet.

Zwei der am häufigsten verwendeten ECP sind die Pseudopotentiale von Hay und Wadt³² sowie von Stoll und Preuss.³³ Die Generierung der ECP nach Hay und Wadt erfolgt in

folgenden Schritten: (i) Für das jeweilige Atom wird eine numerische Hartree-Fock- bzw. in der 5. und 6. Periode eine skalarrelativistische Hartree-Fock-Rechnung durchgeführt. (ii) Die Valenzorbitale werden durch knotenlose Pseudoorbitale ersetzt, die in der Valenzregion des Atoms möglichst gut mit den numerischen Orbitalen übereinstimmen. (iii) Die Coreelektronen werden durch ein numerisches Pseudopotential ersetzt, mit dem die Pseudoorbitale möglichst gut reproduziert werden. (iv) Die numerischen Pseudopotentiale werden an Gauß-Funktionen gefittet. (v) Die numerischen Pseudoorbitale werden an Gauß-Funktionen gefittet. Die ECP von Stoll und Preuss unterscheiden sich von den Hay-Wadt-Potentialen in Schritt (ii) der Prozedur: Bei jenen wird die Priorität nicht auf die Form der Pseudoorbitale, sondern auf die Reproduktion atomarer Anregungsenergien gesetzt. Pseudopotentiale versagen insbesondere dann, wenn außer den skalarrelativistischen Effekten andere relativistische Effekte eine bedeutende Rolle spielen und wenn eine genaue Beschreibung der Wellenfunktion in Kernnähe erforderlich ist.

Änderung der Kernkoordinaten

Geometrieoptimierung. Die elektronische Energie eines A -atomigen Moleküls mit je drei Translations- und Rotationsfreiheitsgraden ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung³⁴ eine Funktion von $3A-6$ Koordinaten. Weil die elektronische Energie als potentielle Energie in die Schrödinger-Gleichung für die Kerne eingeht, wird sie als Potentialfläche bezeichnet. Interessant sind insbesondere die sogenannten stationären Punkte der Potentialfläche, für die der Gradient verschwindet: Das globale Minimum und ggf. lokale Minima der Potentialfläche entsprechen den Gleichgewichtsgeometrien der Moleküle, wogegen Sattelpunkte erster Ordnung Übergangszustände chemischer Reaktionen sind. Die Stärken der Theoretischen Chemie liegen in der Berechnung dieser Punkte mithilfe von Gradientenoptimierungstechniken in einem iterativen Verfahren, d.h. ausgehend von einer Startgeometrie in mehreren Optimierungszyklen. Das Verfahren ist beendet, sobald die Optimierung konvergiert ist: Mögliche Konvergenzkriterien sind die Änderung der Energie oder Geometrie zwischen zwei Zyklen sowie der Betrag des Gradienten. Für in der vorliegenden Arbeit nicht tangierte, kompliziertere Systeme aus mehreren Molekülen³⁵ ist die Berechnung des globalen Minimums mithilfe der Gradientenverfahren nicht mehr rechenzeitökonomisch, und es bedarf alternativer Optimierungsstrategien.

Die Gradientenoptimierungsverfahren lassen sich in zwei Hauptklassen einteilen:³⁶ Methoden *erster Ordnung* verwenden die Gradienten des aktuellen Optimierungszyklus und früherer Zyklen. Der Einsatz dieser Verfahren erweist sich oft als ineffizient, und Übergangszustände können nur durch Interpolation berechnet werden. Für Bereiche auf der Potentialfläche in der Nähe eines stationären Punktes haben sich Methoden *zweiter Ordnung* bewährt. Die elektronische Energie wird in der harmonischen Näherung in einer Taylor-Reihe zweiter Ordnung entwickelt (Newton-Raphson-Ansatz, NR):

$$E(X) = E(X_0) + \nabla E(X_0)^T \Delta X + \frac{1}{2} \Delta X^T \nabla \nabla^T E(X_0) \Delta X$$

mit $\Delta X = X - X_0$, dem Gradienten $\nabla E(X)$ und der Hesse-Matrix $\nabla \nabla^T E(X)$.³⁷ Richtungsableitung nach X ergibt:

$$\nabla E(X) = \nabla E(X_0) + \nabla \nabla^T E(X_0) \Delta X$$

Die Berechnung der Kernkoordinatenänderung $\Delta X = X - X_0$ in einem Optimierungszyklus erfolgt aufgrund der optimistischen Annahme, dass der stationäre Punkt in diesem Schritt erreicht wird ($\nabla E(X) = 0$):

$$\Delta X = -(\nabla \nabla^T E(X_0))^{-1} \nabla E(X_0)$$

Für eine diagonalisierte Hesse-Matrix gilt eine analoge Formel. Die Struktur und die Berechnung der Hesse-Matrix können sich bei den NR-Verfahren als schwierig erweisen: Ist ein Eigenwert der Hesse-Matrix Null, so wird der Optimierungsschritt unendlich groß. Ein falsches Krümmungsverhalten der Potentialfläche kann zur Optimierung eines stationären Punktes führen, der nicht von Interesse ist. Dieses Problem kann durch den Einsatz von *level shifted* Verfahren entschärft werden.⁴ Da die Berechnung der Hesse-Matrix für große Systeme aufwändig ist, wird diese oft nicht oder nicht in jedem Optimierungszyklus berechnet, sondern mithilfe der erhaltenen Informationen über die Struktur der Potentialfläche angenähert bzw. aufgefrischt (Pseudo-Newton-Raphson-Verfahren). Ausgeklügelte *updating schemes* wurden entwickelt.³⁸

Frequenzrechnungen. Schwingungsfrequenzen werden insbesondere im Anschluss an eine Geometrieoptimierung berechnet, um den stationären Punkt der Potentialfläche als Minimum ($i = 0$), Übergangszustand ($i = 1$) oder Punkt höherer Ordnung ($i > 1$) zu charakterisieren, wobei i die Zahl der imaginären Frequenzen ist. Bei Übergangszuständen gibt der zur imaginären Frequenz gehörige Eigenvektor die Richtung der Reaktionskoordinate an. Frequenzrechnungen werden auch bei der Geometrieoptimierung, zur Identifizierung von Molekülen durch Vergleich der berechneten und experimentellen Schwingungsspektren sowie zur Korrektur der berechneten Energien bezüglich der Nullpunktsschwingung eingesetzt.

Ausgangspunkt für eine Frequenzrechnung ist die Schrödinger-Gleichung für die Kerne, welche als potentielle Energie das quadratische Glied einer Taylor-Entwicklung der elektronischen Energie um den stationären Punkt enthält (harmonische Näherung):

$$\left(-\sum_j \frac{1}{2m_j} \frac{\partial^2}{\partial X_j^2} + \frac{1}{2} \Delta X^T \nabla \nabla^T \Delta X \right) \psi = W \psi$$

Diese Gleichung kann in 3A Schrödinger-Gleichungen für einen harmonischen Oszillator transformiert werden. Für den Vergleich mit experimentellen Schwingungsspektren müssen die auf diese Weise berechneten Frequenzen aufgrund des Dissoziationsproblems in der harmonischen Näherung und beispielsweise beim RHF-Verfahren mit einem Faktor kleiner 1 skaliert werden.³⁹ Die Berechnung der Nullpunktsschwingungsenergie (*zero point energy*, ZPE) erfolgt mithilfe der Zustandssumme für die Oszillatoren mit realen Frequenzen bei $T = 0$.

$$ZPE = N_A \sum_i \frac{h \nu_i}{2}$$

Intrinsische Reaktionskoordinate (IRC). Die von Fukui⁴⁰ entwickelte IRC-Methode wird nach der Geometrieoptimierung eines Übergangszustands eingesetzt, um dessen Verknüpfung mit zwei Minima auf der Potentialfläche über einen *Minimal Energy Path* zu beweisen. Außerdem ermöglicht die IRC einen detaillierten Einblick in den Ablauf asynchroner Reaktionen.

Mathematisch wird die Methode durch die IRC-Gleichung beschrieben:

$$m_a \dot{R}_a = -\nabla_a E$$

Der *Impuls* $m_a \dot{R}_a$ wird damit an den negativen Gradienten gekoppelt, wogegen bei den Moleküldynamikmethoden (MD) die *Kraft* $m_a \ddot{R}_a$ mit dem negativen Gradienten gleich gesetzt wird. Die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinate erfolgt durch Diskretisierung der IRC-Gleichung, beginnend mit dem Übergangszustand, entlang beider Richtungen der Reaktionskoordinate. Eine Möglichkeit hierfür ist die Gonzales-Schlegel-Methode,⁴¹ bei der die neue Bewegungsrichtung jeweils aufgrund einer Optimierung auf einer Potentialsphäre berechnet wird.

Analyse der elektronischen Struktur

Natural-Bond-Orbital-Methode (NBO). Zwei zentrale Ziele der NBO-Methode von Weinhold und Reed⁴² sind die Berechnung wenig basissatzabhängiger atomarer Partiaalladungen und die Bestimmung der Lewis-Struktur eines Moleküls aus der Wellenfunktion.

Ausgangspunkt der Analyse ist die reduzierte Dichtematrix D erster Ordnung.⁵ Die Durchführung erfolgt in mehreren Stufen. (i) Die Einzentrenblöcke D_{AA} werden diagonalisiert, was zu den nichtorthogonalen *pre*-NAOs führt. (ii) Die stark besetzten *pre*-NAOs werden untereinander so orthogonalisiert, dass die stark besetzten Orbitale möglichst erhalten bleiben (besetzungsgewichtete, symmetrische Orthogonalisierung, OWSO). (iii) Die schwach besetzten Orbitale der einzelnen Zentren werden zu den stark besetzten Orbitalen orthogonalisiert (Schmidt-Orthogonalisierung). (iv) Die schwach besetzten Orbitale werden untereinander orthogonalisiert. Die so erhaltenen Orbitale werden als natürliche Atomorbitale (NAOs) bezeichnet. Die Summation über die Orbitalbeiträge, die zu einem Atom gehören, ergeben die Partiaalladungen.

Die Bestimmung der natürlichen Bindungorbitale (NBOs) erfolgt ebenfalls in mehreren Schritten: (v) NAOs in den Einzentrenblöcken mit Besetzungszahlen größer 1.999

werden als Rumpforbitale identifiziert und entfernt. (vi) NAOs in den Einzentrenblöcken mit Besetzungszahlen größer 1.900 werden als freie Elektronenpaare identifiziert und entfernt. (vii) Die Zweizentrenblöcke D_{AB} werden diagonalisiert. NBOs werden durch hohe Besetzungszahlen identifiziert. Gegebenenfalls kann auch nach Dreizentrenbindungen gesucht werden. (viii) Die NBOs werden als Linearkombination der NAOs berechnet.

Problematisch bei der Methode ist die Berechnung der NAOs aus den *pre*-NAOs,⁴³ weil stark besetzte *pre*-NAOs anders berücksichtigt werden als schwach besetzte *pre*-NAOs. Die Methode ist damit ungeeignet, zu entscheiden, ob d-Orbitale in hypervalenten Hauptgruppenverbindungen bzw. p-Orbitale in Übergangsmetallverbindungen echte Valenzorbitale oder Polarisationsfunktionen sind.⁴⁴

Charge-Decomposition-Analysis (CDA). Die CDA wurde von Dapprich und Frenking⁴⁵ als quantenchemische Interpretation des Dewar-Chart-Duncanson-Modells⁴⁶ entwickelt und hauptsächlich auf Übergangsmetallkomplexe angewandt.⁴⁷ In jüngster Zeit wurde das Potenzial der CDA für die Analyse metallaanaloger pericyclischer Reaktionen erkannt, insbesondere der Addition von Übergangsmetalloxiden an C=C-Doppelbindungen.⁴⁸

Die CDA ist auf kanonische, natürliche und Kohn-Sham-MOs anwendbar. Für ein Molekül bzw. einen Übergangszustand (DA) werden zwei Fragmente *Donor* (D) und *Akzeptor* (A) definiert. Die MOs von DA werden als Linearkombination der MOs der beiden Fragmente (FOs) in der Geometrie von DA berechnet. Wir definieren (i) als Donierung d die Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen des Donors und unbesetzten Orbitalen des Akzeptors, (ii) als Rückdonierung b (für *back donation*) die Wechselwirkung zwischen unbesetzten Orbitalen des Donors und besetzten Orbitalen des Akzeptors, (iii) als repulsive Polarisation r die Wechselwirkung zwischen besetzten Orbitalen beider Fragmente und (iv) als Restterm Δ die Wechselwirkung zwischen unbesetzten Orbitalen beider Fragmente. Für die Donierung d gilt beispielsweise:

$$d = \sum_i^{MOs(DA)} d_i = \sum_i^{MOs(DA)} \sum_k^{occ.FOs(D)} \sum_n^{vac.FOs(A)} m_i c_{ki} c_{ni} \langle \psi_k | \psi_n \rangle$$

Dabei sind ψ_k und ψ_n die Fragmentorbitale (FOs), m_i die Besetzungszahlen und c_{ki} und c_{ni} die Entwicklungskoeffizienten. Summiert wird über die besetzten FOs k des Donors D, die unbesetzten FOs n des Akzeptors A sowie die MOs i des Moleküls bzw. Übergangszustands DA. Für b , r und Δ gelten analoge Formeln. Der Δ -Wert gibt an, ob das System gut durch Donor-Akzeptor-Eigenschaften beschrieben wird. Pericyclische Reaktionen können damit aufgrund einer CDA der Übergangszustände als symmetrieeerlaubt oder -verboten eingestuft werden.⁴⁸ Ein Pluspunkt der CDA ist außerdem ein möglicher Einblick in die Beiträge der einzelnen Orbitale zu den Wechselwirkungen.

Literatur

- 1 Szabo A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1989**.
- 2 Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, Prentice-Hall Englewood Cliffs, **1991**.
- 3 Kutzelnigg, W. *Einführung in die theoretische Chemie, Band 1 und 2*, VCH, Weinheim, **1975**.
- 4 Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley: New York, 1999.
- 5 Parr, R.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press: New York, 1989.
- 6 Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651.
- 7 Bartolotti, L. J.; Flurchick, K., In: *Reviews in Computational Chemistry*, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds., VCH Publishers: New York, 1996, Vol. 7.
- 8 Gill, P. M. W., in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 1, p. 678, Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L.; Kollmann, P. A.; Clark, T.; Schaefer, H. F.; Gasteiger, J.; Schreiner, P. R.; Eds, Wiley-VCH: Chichester, 1998.
- 9 Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- 10 Davidson, E. R. *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press: New York, 1976.
- 11 Hartree, D.R. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, 24, 89.
- 12 Fock, V. *Z. Physik* **1930**, 61, 161.
- 13 Møller C.; Plesset, M. S. *Phys.Rev.* **1934**, 46, 618.
- 14 (a) Cizek, J. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256. (b) Cizek, J. *Adv. Chem. Phys.* **1966**, 14, 35. (c) Bartlett, R. J. *J.Phys.Chem.* **1989**, 93, 1697. (d) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 479.
- 15 Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- 16 (a) Roothaan, C.C. *Rev.Mod.Phys.* **1951**, 23, 69. (b) Hall, G.G. *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1951**, 205, 541.
- 17 Schrödinger, E. *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361.
- 18 Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, 26, 376.

-
- 19 Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.
- 20 Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- 21 Von Weizsäcker, C. F. *Z. Physik* **1935**, 96, 431.
- 22 (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 7406.
- 23 (a) Sham, L. J., in *Computational Methods in Band Theory*, Marcus, P. J.; Janak, J. F.; Williams, A. R., Eds.; Plenum: New York, 1971. (b) Kleinman, L.; Lee, S. *Phys. Rev. B*. **1988**, 37, 785.
- 24 Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098.
- 25 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, 37, 785.
- 26 (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8822. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 7406.
- 27 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 1053.
- 28 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- 29 (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257. (b) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 939.
- 30 Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 294.
- 31 Frenking, G.; Antes, I.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp A.; Vyboishchikov, S. F. *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Eds.; VCH: New York, **1996**, Vol. 8.
- 32 (a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270. (b) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284. (c) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- 33 (a) Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 866. (b) Igel-Mann, G.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys* **1988**, 65, 1321. (c) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123. (d) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys* **1991**, 74, 1245. (e) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys* **1993**, 80, 1431.
- 34 Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys.* **1927**, 84, 457.

- 35 Ein Beispiel ist das Solvatationsproblem: Siehe z. B. Deubel, D. V., Diplomarbeit, Universität Erlangen, 1997.
- 36 Bei selten verwendeten Methoden *nullter Ordnung* wird nur die Energie an mehreren Punkten der Potentialfläche berechnet.
- 37 In dieser vereinfachten Schreibweise setzt sich ∇ aus den verschiedenen Operatoren ∇_a für die Atomkerne $a = 1, \dots, A$ zusammen: $\nabla = \begin{pmatrix} \nabla_1 \\ \dots \\ \nabla_A \end{pmatrix}$, $\nabla_a = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x_a} \\ \frac{\partial}{\partial y_a} \\ \frac{\partial}{\partial z_a} \end{pmatrix}$. Analoges
- gilt für die Koordinaten X : $X = \begin{pmatrix} X_1 \\ \dots \\ X_A \end{pmatrix}$, $X_a = \begin{pmatrix} x_a \\ y_a \\ z_a \end{pmatrix}$
- 38 Siehe z. B.: (a) Broyden, C. G. *J. Math. Appl.* **1970**, 6, 222. (b) Fletcher, R. *Comp. J.* **1970**, 13, 170. (c) Goldfarb, D. *Math. Comp.* **1970**, 24, 647. (d) Shanno, D. F. *J. Optim. Theory Appl.* **1985**, 46, 87.
- 39 Grev, R. S.; Janssen, C.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5128 und darin zit. Lit.
- 40 Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 4161. (b) Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363.
- 41 (a) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 2154. (b) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5523. (c) Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5853.
- 42 (a) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899. (b) Weinhold, F.; in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Vol. 3, p. 1792, Schleyer, P. v. R.; Allinger, N. L.; Kollmann, P. A.; Clark, T.; Schaefer, H. F.; Gasteiger, J.; Schreiner, P. R.; Eds, Wiley-VCH: Chichester, 1998.
- 43 Maseras, F.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 195, 500.
- 44 Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, im Druck.
- 45 Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9352. Die CDA kann mithilfe des Programms CDA 2.1 (Dapprich, S.; Frenking, G. *CDA 2.1*, Universität Marburg, 1994) durchgeführt werden, das *via* ftp.chemie.uni-marburg.de/pub/cda verfügbar ist.
- 46 (a) Dewar, J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, c71. (b) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.

-
- 47 (a) Dapprich, S.; Frenking, G. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 383; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 354. (b) Pidun, U.; Frenking, G. *Organometallics* **1995**, *14*, 5325. (c) Ehlers, A. W.; Dapprich, S.; Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 105. (d) Pidun, U.; Frenking, G. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 269. (e) Dapprich, S.; Frenking, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 4547. (f) Frenking, G.; Dapprich, S.; Köhler, K. F.; Koch, W.; Collins, J. R. *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 1245. (g) Frenking, G.; Pidun, U. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1653. (h) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1428. (i) Vyboishchikov, S. F.; Frenking, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1439.
- 48 (a) Pidun, U.; Boehme, C.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, *108*, 3008; *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2817. (b) Deubel, D. V.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2021.

Verwendete Methoden

Zur Geometrieoptimierung wurde die gradientenkorierte Dichtefunktionalmethode B3LYP eingesetzt, d. h. Beckes Drei-Parameter-Hybrid-Funktional (B3)¹ in Verbindung mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (LYP).² An den Metallatomen wurden (für Mo, W und Re relativistische) *small core* Pseudopotentiale (ECP) von Hay und Wadt³ in Kombination mit einem Valenzbasissatz {441/2111/N1} (N = 4 für Cr, N = 3 für Mo, N = 2 für W und Re) verwendet. An den anderen Atomen wurde der Basissatz 6-31G(d) verwendet.⁴ Diese Kombination wird als Basissatz II bezeichnet.⁵ Frequenzen und unskalierte Energiebeiträge der Nullpunktsschwingung (ZPE) wurden ebenfalls auf B3LYP/II-Niveau berechnet. Stationäre Punkte der Potentialfläche wurden durch die Zahl der imaginären Frequenzen charakterisiert, wobei Minima keine und Übergangszustände genau eine imaginäre Frequenz aufweisen. Die Stabilität der Wellenfunktion für die Übergangszustände wurde überprüft.⁶ Die Übergangszustände wurden mithilfe der Methode der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC)⁷ untersucht. *Single point* Energien wurden auf B3LYP-Niveau unter Verwendung derselben ECP berechnet. Dabei wurde an den Metallatomen ein Valenzbasissatz eingesetzt, der dem vollständig dekontrahierten und mit einem sphärischen Satz f-Funktionen⁸ mit den Exponenten $\zeta = 1.941$ für Cr, 1.043 für Mo, 0.823 für W und 0.869 für Re augmentierten Basissatz II entspricht. An den anderen Atomen wurde der Basissatz 6-31+G(d) verwendet.⁹ Diese Kombination wird als Basissatz III+ bezeichnet.¹⁰ Soweit nichts anderes vermerkt, beziehen sich alle Geometrien auf das Niveau B3LYP/II und alle Energien auf das Niveau B3LYP/III+//B3LYP/II. Die hier verwendeten Methoden wurden bereits zur Aufklärung der Mechanismen anderer Oxidationsreaktionen erfolgreich eingesetzt.¹⁰ Dabei konnten experimentelle Aktivierungsenergien und Molekülgeometrien aus Kristallstrukturen gut reproduziert werden.¹⁰ Die Berechnung der relativen Energien mit der Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Methode und einer störungstheoretischen Näherung für die Dreifachanregungen (CCSD(T)) führte dabei praktisch zu den gleichen Ergebnissen.^{10,11} Alle quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94¹² und 98¹³ durchgeführt. Die elektronische Struktur ausgewählter Moleküle und Übergangszustände wurde mithilfe der Natural-Bond-Orbital-Methode (NBO)¹⁴ von Weinhold und Reed analysiert. Zur Untersuchung von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen wurde die Charge-Decomposition-Analysis (CDA)¹⁵ von Dapprich und Frenking eingesetzt. Die CDA-Rechnungen wurde mithilfe des Programms CDA 2.1¹⁶ durchgeführt.

Literatur

- 1 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- 2 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- 3 Hay, P.J.; Wadt, W.R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- 4 (a) Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939. (b) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- 5 Frenking, G.; Antes, I.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Vyboishchikov, S. F. *Reviews in Computational Chemistry*; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd, Eds.; VCH: New York, 1996, Vol. 8, p. 63.
- 6 (a) Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3045. (b) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047.
- 7 Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- 8 Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
- 9 Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- 10 Deubel, D. V.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2021.
- 11 Pidun, U.; Boehme, C.; Frenking, G. *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, *108*, 3008; *Angew. Chem. Int Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2817.
- 12 Gaussian 94: Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomberts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, I.; Stewart, J. J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- 13 Gaussian 98 (Revision A.1): Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Milliam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomberts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T. A.; Al-Laham, M. A.;

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

- 14 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- 15 Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9352.
- 16 CDA 2.1, Dapprich, S.; Frenking, G., Marburg, 1994. Das Programm ist verfügbar via [ftp.chemie.uni-marburg.de/pub/cda](ftp://ftp.chemie.uni-marburg.de/pub/cda).

Projekt 1: Strukturen und Energien von Molybdänperoxoverbindungen des Typs $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}\text{L}_m]$

Zusammenfassung

Die Strukturen der Oxo- und Peroxoverbindungen $\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}$, $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}\text{L}]$ ($\text{L} = \text{OPH}_3$) und $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}\text{LL}']$ ($\text{L} = \text{OPH}_3$, $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$) ($n = 0 - 3$) sowie der Ethylenkomplexe $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ und $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ($n = 1, 2$) wurden optimiert und im Detail untersucht. Die Berechnung der Dissoziationsenergien zeigt, dass der Phosphanoxidlignand in $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)]$ viel stärker an das Metallzentrum gebunden ist als der Ethylenligand in $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Eine Substitution des OPH_3 -Liganden als erster Schritt eines Mechanismus der Mo-katalysierten Epoxidierung ist deshalb sehr unwahrscheinlich. Überraschenderweise konnte für $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ebenfalls eine Struktur als Minimum auf der Energiefläche identifiziert werden; die Dissoziation des Ethylenliganden aus diesem Komplex verläuft leicht exotherm. Sowohl die Monoperoxoverbindung $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$ als auch analoge Methyltrioxorhenium(VII)-Verbindungen sind dagegen nicht in der Lage, Ethylen am Metallzentrum zu koordinieren. Eine CDA-Analyse der Ethylenkomplexe zeigt, dass die Metall-Ethylen-Bindung fast ausschließlich auf einer Ladungsdonierung vom Liganden zum Metall beruht. Die berechneten Reaktionsenergien für die Perhydrolyse der Trioxokomplexe mit Wasserstoffperoxid erklären die bemerkenswerte Stabilität der Diperoxokomplexe $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$: Die Perhydrolyse der ersten Peroxofunktion von $[\text{MoO}_3(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ist weniger exotherm als die der zweiten, während die Perhydrolyse der dritten Peroxofunktion endotherm verläuft.

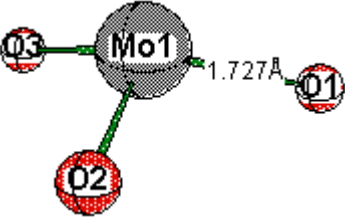
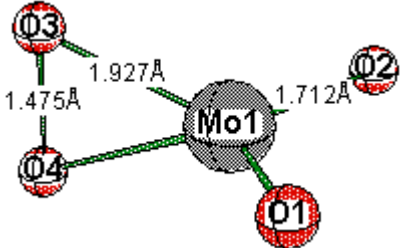
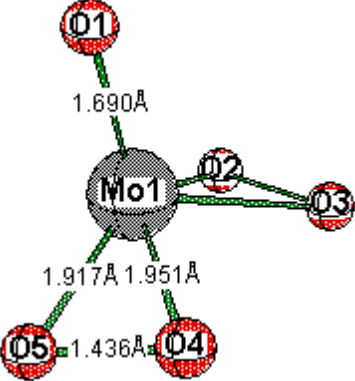
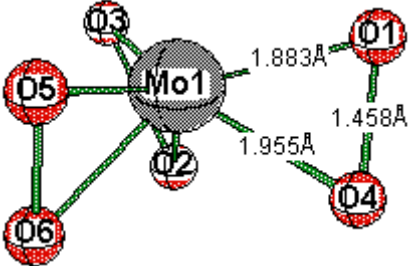
Zielsetzung

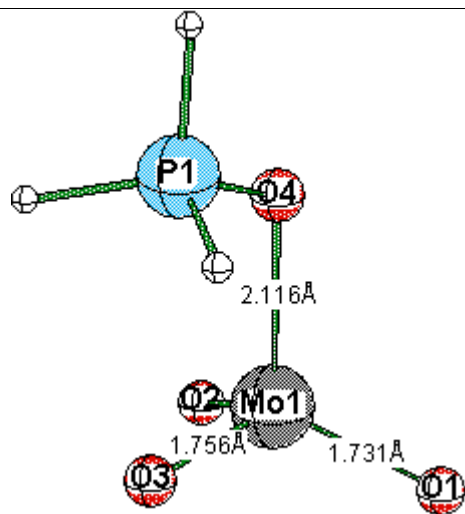
Molybdänperoxokomplexe des Typs $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{R} = n\text{-dodecyl}$) wurden als Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen patentiert,¹ die Rolle der verschiedenen Peroxoverbindungen im katalytischen Prozess ist jedoch bislang kaum verstanden. Die Perhydrolyse einer Molybdäntrioxidverbindung $[\text{MoO}_3\text{L}_m]$ könnte prinzipiell zu drei Peroxiden $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}\text{L}_m]$ ($n = 0 - 2$) führen. Besonders stabil scheinen nur die Diperoxokomplexe $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{LL}']$ zu sein, für die Kristallstrukturanalysen vorliegen.² Analoge Mono- und Triperoxokomplexe dieser Art sind bisher nicht isoliert und strukturell charakterisiert worden.³ Um der rätselhaften Stabilität der Diperoxokomplexe auf die Spur zu kommen, wurde eine systematische Studie der Strukturen und Energien von Oxo- und Peroxoverbindungen des Typs $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}\text{L}_m]$ ($n = 0 - 3$) durchgeführt. Weil das Molekül $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ nicht selbst katalytisch aktiv ist, sondern seine dehydratisierte Spezies $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$,^{4,5} wurde auch der Einfluss der Liganden $\text{L} = \text{OPR}_3$ und $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$ auf die thermodynamische Stabilität der Komplexe untersucht.

Unklar ist außerdem, ob Olefine an d^0 -Metallzentren koordinieren und Komplexe des Typs $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ und $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ gebildet werden können. Nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (DCD)⁶ gibt es in solchen Komplexen keine Rückdonierung vom Metallzentrum zum Olefin. Dieser Komponente wird jedoch üblicherweise ein wichtiger, wenn nicht dominierender Anteil der Metall-Olefin-Bindung zugeschrieben. Eine Koordination des Olefins an $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ wird als Zwischenstufe bei der Epoxidierung diskutiert,⁴ wobei oft nicht klar herausgestellt wurde, ob der Phosphanoxidligand dabei dissoziiert (*Substitution*)⁷ oder am Metallzentrum koordiniert bleibt (*Addition*).⁸ Rösch⁹ schloss für die analogen Methyltrioxorhenium(VII)-Verbindungen eine Koordination von Ethylen an das Metallzentrum aus. Deshalb stehen Untersuchungen zur Stabilität der Olefinkomplexe $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ und $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ($n = 1, 2$) im Mittelpunkt dieser Studie.¹⁰ Die Analyse der elektronischen Struktur der Ethylenkomplexe erfolgt mithilfe der Charge-Decomposition-Analysis (CDA),¹¹ einer quantenchemischen Interpretation des DCD-Modells.

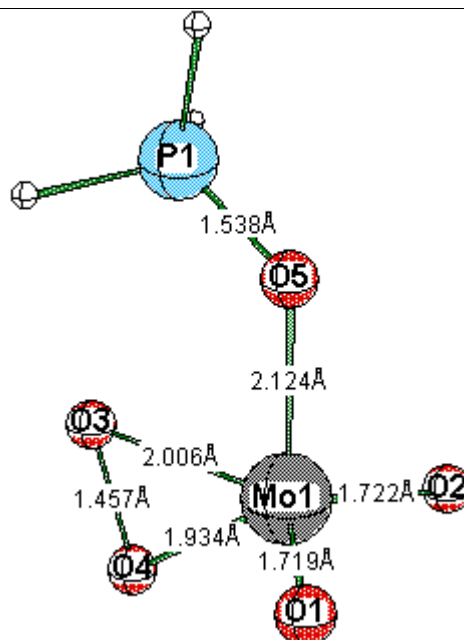
Geometrien und Dissoziationsenergien

Abbildung 1-1 zeigt die berechneten Geometrien für die Verbindungen $\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}$ (**1** - **4**), $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)]$ (**5** - **8**), $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (**9** - **12**) mit $n = 0 - 3$ und $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**13** - **14**) $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**15**) mit $n = 1, 2$. Alle dargestellten Strukturen sind Minima auf der Potentialfläche. In Tabelle 1-1 sind die berechneten Energien aufgeführt. Tabelle 1-2 enthält die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) für die Liganden OPH_3 , H_2O , and C_2H_4 .

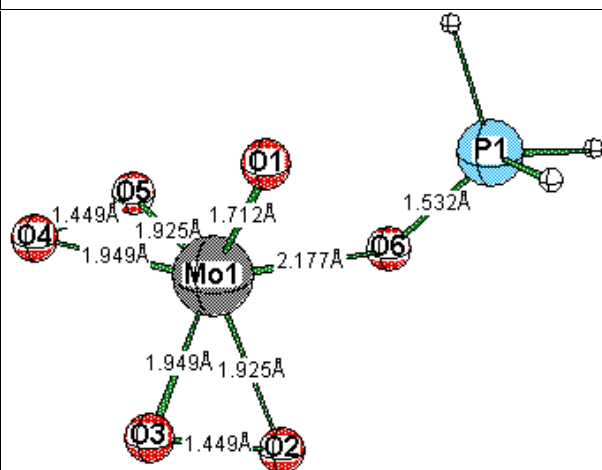
	
<p style="text-align: center;">1 C_{3v}</p>	<p style="text-align: center;">2 C_{2v}</p>
	
<p style="text-align: center;">3 C_s</p>	<p style="text-align: center;">4 C_3</p>



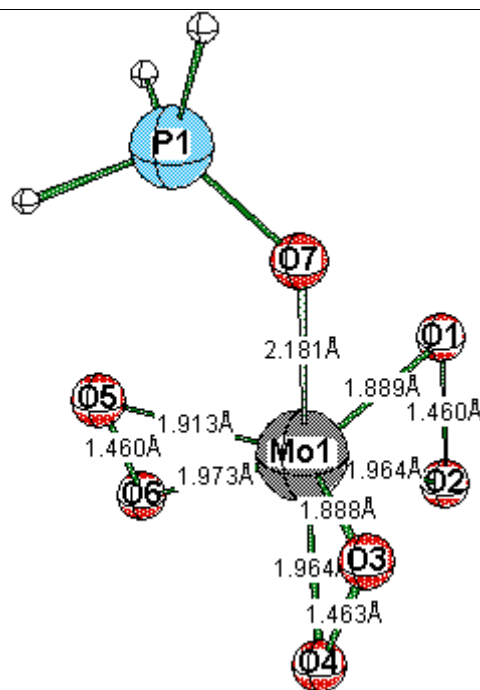
5
 C_s



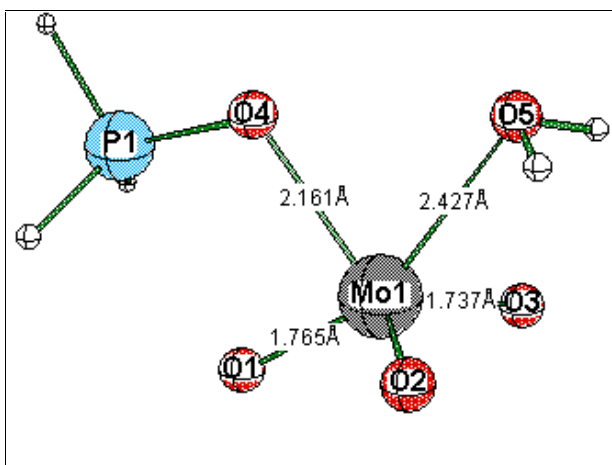
6
 C_1



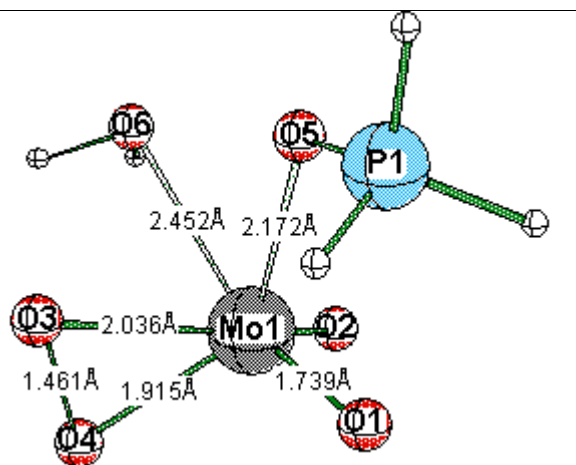
7
 C_1



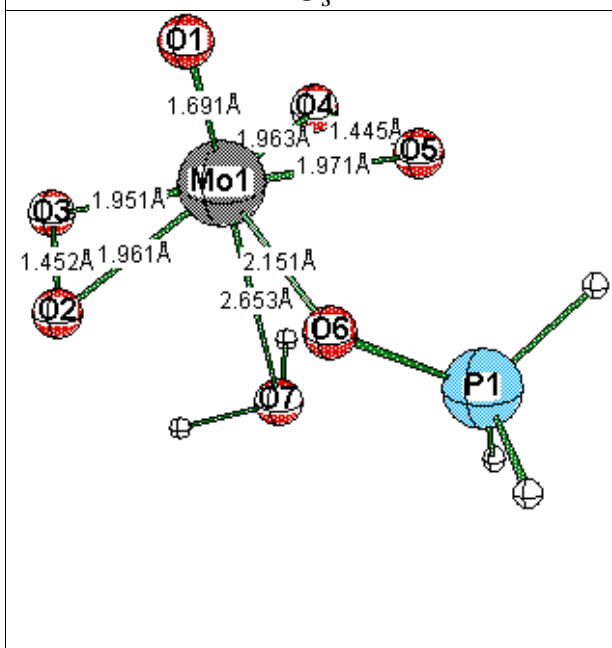
8
 C_1



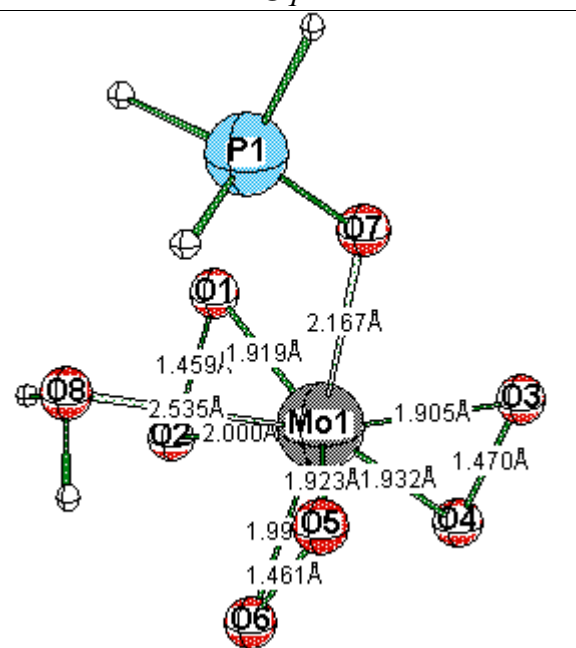
9a
C_s



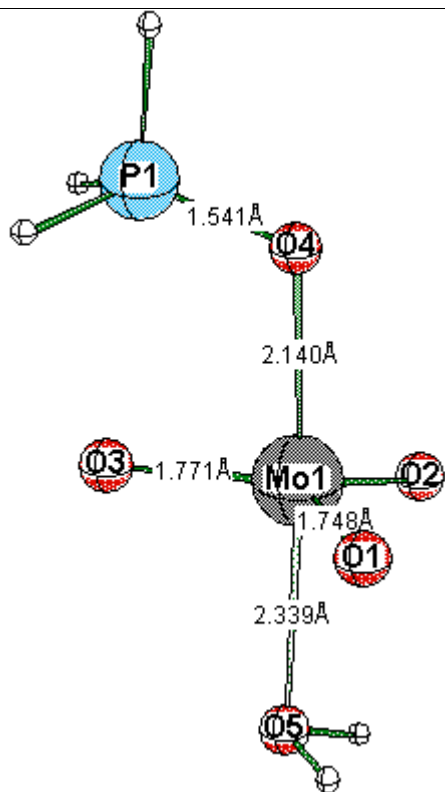
10a
C₁



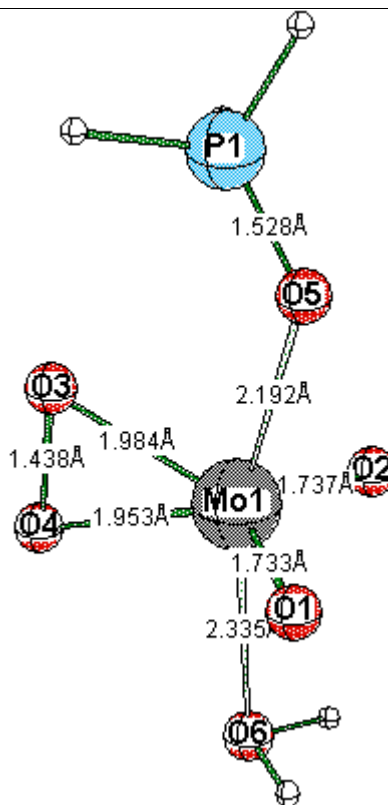
11a
C₁



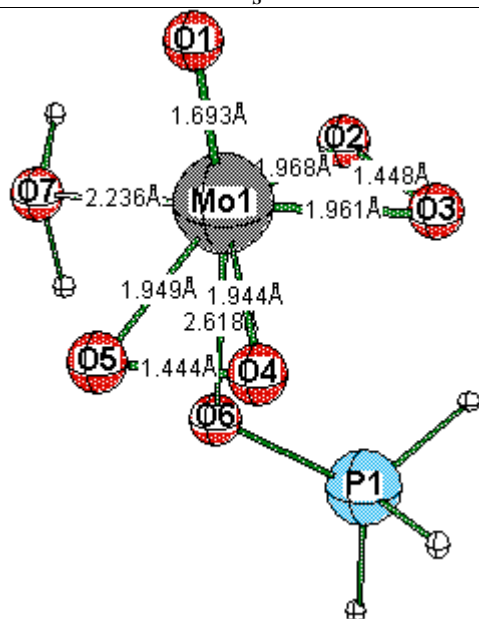
12a
C₁



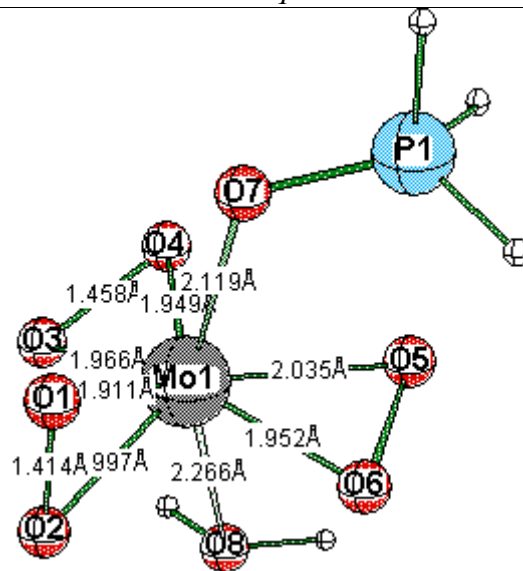
9b
 C_s



10b
 C_1



11b
 C_1



12b
 C_1

<p style="text-align: center;">13 C_s</p>	<p style="text-align: center;">14a C_1</p>
<p style="text-align: center;">14b C_1</p>	<p style="text-align: center;">15 C_1</p>
<p style="text-align: center;">OPH₃ C_{3v}</p>	<p style="text-align: center;">H₂O C_{2v}</p>

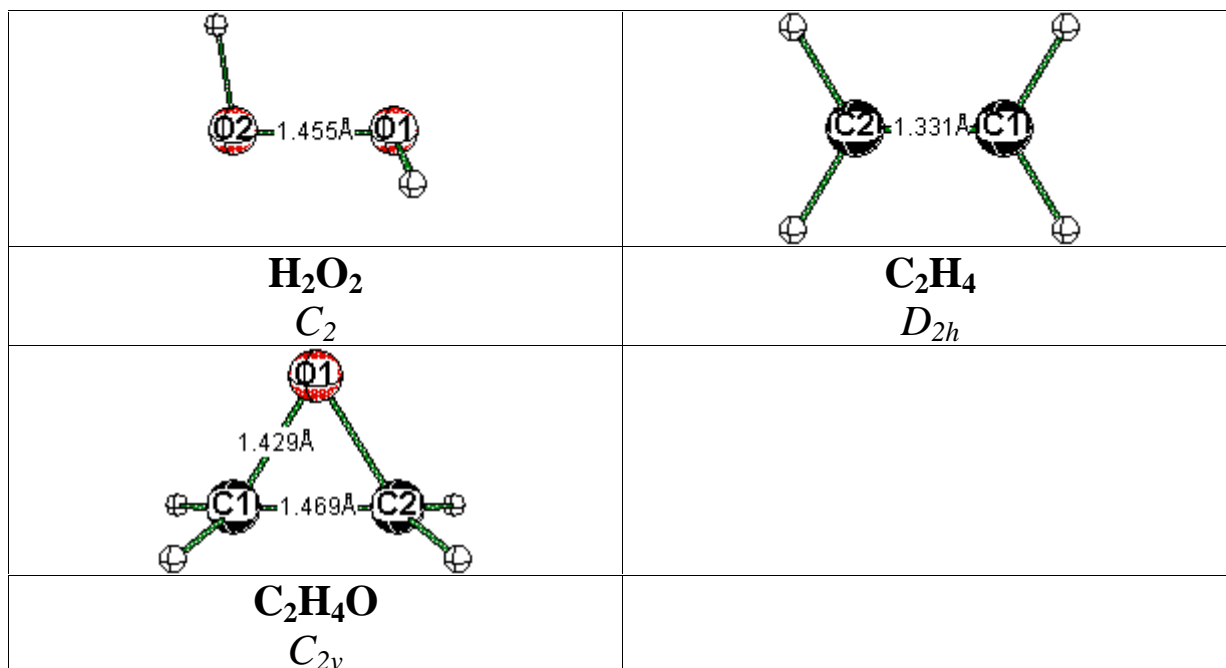


Abbildung 1-1. Optimierte Molekülgeometrien (B3LYP/II).

Tabelle 1-1. Berechnete Gesamtenergien $E_{tot}(\text{II})$ (B3LYP/II) und $E_{tot}(\text{III}+)$ (B3LYP/III+//B3LYP/II) [au], relative Energien $E_{rel}(\text{III}+)$ [kcal/mol], Nullpunktsenergien ZPE (B3LYP/II) [kcal/mol] und Zahl i der imaginären Frequenzen der optimierten Strukturen.

Molekül	Nr.	Sym.	$E_{tot}(\text{II})$	$E_{tot}(\text{III}+)$	$E_{rel}(\text{III}+)$	ZPE	i
MoO ₃	1	<i>C_{3v}</i>	-293.21568	-293.25703		5.5	0
MoO ₂ (O ₂)	2	<i>C_{2v}</i>	-368.37261	-368.41651		7.1	0
MoO(O ₂) ₂	3	<i>C_s</i>	-443.52628	-443.56833		9.5	0
Mo(O ₂) ₃	4	<i>C₃</i>	-518.63464	-518.67881		10.9	0
[MoO ₃ (OPH ₃)]	5	<i>C_s</i>	-711.65545	-711.70490		26.9	0
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)]	6	<i>C₁</i>	-786.80163	-786.85112		28.8	0
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)]	7	<i>C₁</i>	-861.94379	-861.99294		30.8	0
[Mo(O ₂) ₃ (OPH ₃)]	8	<i>C₁</i>	-937.04962	-937.09972		32.3	0
[MoO ₃ (OPH ₃)(H ₂ O)]	9a	<i>C_s</i>	-788.09182	-788.14730	0.0	42.9	0
[MoO ₃ (OPH ₃)(H ₂ O)]	9b	<i>C_s</i>	-788.08601	-788.14139	3.7	42.8	0
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)(H ₂ O)]	10a	<i>C₁</i>	-863.22646	-863.28224	0.0	44.7	0
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)(H ₂ O)]	10b	<i>C₁</i>	-863.23367	-863.28901	-4.2	45.0	0
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)(H ₂ O)]	11a	<i>C₁</i>	-938.38047	-938.43613	0.0	47.0	0
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)(H ₂ O)]	11b	<i>C₁</i>	-938.37192	-938.42761	5.3	46.9	0
[Mo(O ₂) ₃ (OPH ₃)(H ₂ O)]	12a	<i>C₁</i>	-1013.47931	-1013.53438	0.0	48.7	0
[Mo(O ₂) ₃ (OPH ₃)(H ₂ O)]	12b	<i>C₁</i>	-1013.48291	-1013.53597	-1.0	49.2	0
[MoO ₂ (O ₂)(C ₂ H ₄)]	13	<i>C_s</i>	-447.00450	-447.04900		41.6	0
[MoO(O ₂) ₂ (C ₂ H ₄)]	14a	<i>C₁</i>	-522.14730	-522.19157	0.0	43.6	0
[MoO(O ₂) ₂ (C ₂ H ₄)]	14b	<i>C₁</i>	-522.14668	-522.19053	0.7	43.6	0
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)(C ₂ H ₄)]	15	<i>C₁</i>	-940.52822	-940.57915		64.7	0
OPH ₃		<i>C_{3v}</i>	-418.35367	-418.36350		19.6	0
H ₂ O		<i>C_{2v}</i>	-76.40702	-76.42114		13.3	0
H ₂ O ₂		<i>C₂</i>	-151.52976	-151.54515		16.5	0
C ₂ H ₄		<i>D_{2h}</i>	-78.58582	-78.59165		32.1	0
C ₂ H ₄ O		<i>C_{2v}</i>	-153.78333	-153.79281		36.2	0

Tabelle 1-2. Berechnete Stabilisierungsenergien (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol]. ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) in Klammern.

Reaktion	Energie
MoO ₃ (1) + OPH ₃ → [MoO ₃ (OPH ₃)] (5)	-53.0 (-51.1)
MoO ₂ (O ₂) (2) + OPH ₃ → [MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)] (6)	-44.6 (-42.5)
MoO(O ₂) ₂ (3) + OPH ₃ → [MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)] (7)	-38.3 (-36.7)
Mo(O ₂) ₃ (4) + OPH ₃ → [MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)] (8)	-36.0 (-34.2)
[MoO ₃ (OPH ₃)] (5) + H ₂ O → [MoO ₃ (OPH ₃)(H ₂ O)] (9a)	-13.3 (-10.6)
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)] (6) + H ₂ O → [MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)(H ₂ O)] (10b)	-10.5 (-7.6)
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)] (7) + H ₂ O → [MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)(H ₂ O)] (11a)	-13.8 (-10.8)
[Mo(O ₂) ₃ (OPH ₃)] (8) + H ₂ O → [Mo(O ₂) ₃ (OPH ₃)(H ₂ O)] (12b)	-9.5 (-5.8)
MoO ₂ (O ₂) (2) + C ₂ H ₄ → [MoO ₂ (O ₂)(C ₂ H ₄)] (13)	-25.6 (-23.3)
MoO(O ₂) ₂ (3) + C ₂ H ₄ → [MoO(O ₂) ₂ (C ₂ H ₄)] (14a)	-19.8 (-17.9)
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)] (6) + C ₂ H ₄ → [MoO ₂ (O ₂)(C ₂ H ₄)] (13) + OPH ₃	19.0 (19.2)
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)] (7) + C ₂ H ₄ → [MoO(O ₂) ₂ (C ₂ H ₄)] (14a) + OPH ₃	18.5 (18.8)
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)] (7) + C ₂ H ₄ → [MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)(C ₂ H ₄)] (15)	3.4 (5.2)

Ob das isolierte MoO₃-Molekül eine planare (*D*_{3h}) oder pyramidale Geometrie (*C*_{3v}) aufweist, wurde erst kürzlich wieder diskutiert.¹² Die Rechnungen zeigen, dass die pyramidale Struktur mit einem O-Mo-O-Winkel von 110.0° ein Minimum auf der Potentialfläche ist; die planare Struktur ist ein Übergangszustand mit einer relativen Energie von 7.3 kcal/mol. Die Mo=O-Bindung wird bei der Perhydrolyse des isolierten MoO₃-Moleküls von **1** (1.727 Å) über **2** (1.712 Å) zu **3** (1.690 Å, Abbildung 1-1) deutlich kürzer. Die O-O-Abstände zeigen keinen einheitlichen Trend bei einer Erhöhung der Zahl der Peroxogruppen. Auffallend ist, dass die O-O-Bindungsabstände im Diperoxid MoO(O₂)₂ (**3**) kürzer sind als in Wasserstoffperoxid, wogegen das Monoperoxid **2** längere O-O-Bidungen als H₂O₂ hat. Die O-O-Bindungslängen im Triperoxid **4** entsprechen dem O-O-Abstand in Wasserstoffperoxid. Die Peroxoliganden in **3** und insbesondere **4** haben zwei signifikant unterschiedliche Mo-O-Bindungslängen. Die Peroxoliganden in der *C*_s-symmetrischen Diperoxoverbindung **3** sind in einer charakteristischen Schmetterlingsstruktur angeordnet. Eine *C*_{2v}-symmetrische Struktur mit symmetrischen Peroxoliganden ist kein Minimum auf der Energiefläche und besitzt auf dem B3LYP/II-Niveau eine um 18.0 kcal/mol (B3LYP/II) höhere Energie als **3**.

Die Geometrien der MoO_n(O₂)_{3-n}-Fragmente in [MoO_n(O₂)_{3-n}(OPH₃)] (**5** - **8**) werden durch Koordination des Phosphanoxidliganden im Vergleich zu **1** - **4** nur leicht verändert. Die Bindung des OPH₃-Liganden in **5** - **8** führt meist zu längeren Mo-O-Abständen als in **1** - **4**. Bemerkenswert ist der anomere Effekt¹³ in den Phosphanoxidkomplexen, insbesondere in **5** und **8**. In **5** tritt das freie σ-Elektronenpaar des Sauerstoffatoms im OPH₃-Liganden *via*

negativer Hyperkonjugation¹⁴ mit den antibindenden σ^* - und π^* -Orbitalen der Metall-O(oxo)-Bindungen in Wechselwirkung, die in einer *anti*-Konformation zum freien Elektronenpaar stehen. Dies ist in Abbildung 1-2 schematisch gezeigt. In analoger Weise ist eine Wechselwirkung des freien π -Elektronenpaares mit π^* -Orbitalen der Mo-O(oxo)-Bindungen denkbar. Durch den anomeren Effekt wird die Mo-O3-Bindung in **5** im Vergleich zu den Mo-O1 und Mo-O2-Bindungen aufgeweitet (Abbildung 1-1). Auch in der Geometrie von **8** spiegelt sich die negative Hyperkonjugation besonders markant wider: Hier sind die Mo-O5- und Mo-O6-Bindungen zum Peroxoliganden signifikant verlängert (Abbildung 1-1).

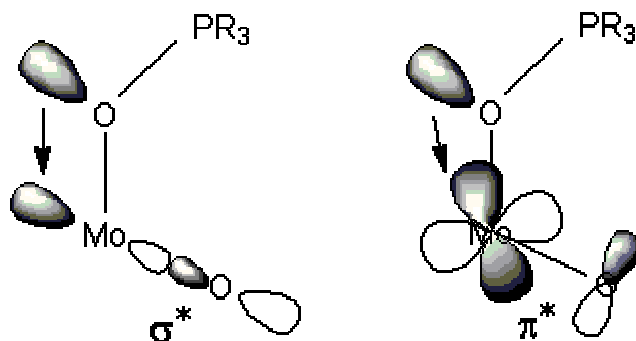


Abbildung 1-2. Schematische Darstellung der negativen Hyperkonjugation (anomerer Effekt) zwischen dem σ lone pair des Sauerstoffatoms der OPR₃-Gruppe und einem σ^* - bzw. π^* -Orbital der Mo-X-Bindung in *anti*-Konformation zum lone pair.

Die Komplexe **5** - **8** weisen hohe Mo-OPH₃ Bindungsenergien auf, die mit zunehmender Zahl der Peroxoliganden von [MoO₃(OPH₃)] (**5**) ($D_0 = 51.1$ kcal/mol) über **6** ($D_0 = 42.5$ kcal/mol) und **7** ($D_0 = 36.7$ kcal/mol) zu **8** ($D_0 = 34.2$ kcal/mol) geringer werden. Folglich sinkt die Lewis-Acidität der Molybdänoxide und -peroxide in der Reihenfolge **1** > **2** > **3** > **4**. Die Bindung eines weiteren Aqualiganden in den Komplexen [MoO_n(O₂)_{3-n}(OPH₃)(H₂O)] (**9** - **12**) führt lediglich zu einer Stabilisierung zwischen 9.5 und 13.8 kcal/mol (Tabelle 1-1). Bemerkenswert ist die etwas stärkere Lewis-Acidität *resp.* Stabilisierung durch einen Aqualiganden von **7** im Vergleich zu **5**, die in Einklang mit experimentellen Messungen der Brönsted-Acidität von Rheniumkomplexen steht: [ReO(O₂)₂(CH₃)(H₂O)] ist acider als [ReO₃(CH₃)(H₂O)].¹⁵ Die Schlussfolgerung „Ein Oxoligand ist ein stärkerer σ - und π -Donor als ein Peroxoligand“¹⁶ ist jedoch aufgrund der berechneten Stabilisierungsenergien (Tabelle 1-2) nicht allgemein gültig, da der Grad der koordinativen Absättigung am Metallzentrum die σ - und π -Donorstärke der Oxo- und Peroxoliganden ebenfalls beeinflusst. Für jeden Komplex **9** - **12** wurden zwei Isomere gefunden. **9**, **10** und **12** haben je ein Isomer mit einer *cis*-

Konfiguration der H₂O- und OPH₃-Liganden (**a**) und eines mit einer *trans*-Konfiguration (**b**). Für Komplex **11** wurden zwei Formen **11a** und **11b** optimiert, beide mit einer *cis*-Anordnung von H₂O und OPH₃. Im stabileren Isomer **11a** steht der Aqualigand *trans* zu Mo=O, während sich in **11b** der OPH₃-Ligand in *trans*-Position zu Mo=O befindet. Interessanterweise ist das *cis*-Isomer **9a** stabiler als **9b**, wogegen für **10** und **12** die *trans*-Formen **10b** und **12b** stabiler sind. Die Energieunterschiede der Konfigurationsisomere sind gering, sie liegen zwischen 1.0 kcal/mol für **12** und 5.3 kcal/mol für **11**.

Die theoretische Vorhersage der größeren Stabilität von **11a** im Vergleich zu **11b** stimmt mit einer Kristallstrukturanalyse von [MoO(O₂)₂(OP(NMe₂)₃)(H₂O)] überein. Auch hier wurde eine *cis*-Anordnung für die hmpa- und H₂O-Liganden gefunden, wobei der Aqualigand die Position *trans* zur Mo=O-Bindung einnimmt. Abbildung 1-3 zeigt einen Vergleich der berechneten Strukturen auf dem B3LYP-Niveau unter Verwendung der Basissätze II und III+ mit der experimentellen Geometrie. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist sehr gut, von zwei Ausnahmen abgesehen. Erstens ist der berechnete Mo-O(H₂)-Abstand wesentlich länger als der experimentelle Wert. Zumindest teilweise ist dies auf Packungseffekte zurückzuführen: Es wurde gezeigt, dass Donor-Akzeptor-Bindungen im Festkörper immer kürzer sind als in der Gasphase und dass diese Verkürzung bei schwachen Bindungen besonders deutlich ausgeprägt ist.¹⁷ Die Mo-OH₂-Bindung in **11a** ist relativ schwach ($D_0 = 10.8$ kcal/mol, Tabelle 1-2). Sie sollte deshalb im Festkörper erheblich kürzer sein. Der zweite signifikante Unterschied zwischen der theoretischen und experimentellen Struktur ist der Mo-O-P-Bindungswinkel. Die Berechnungen ergeben 123.9° und 126.2° auf den beiden Niveaus, während der hmpa-Ligand in der Kristallstruktur fast linear koordiniert (173.9°). Dies wird wahrscheinlich durch den elektronischen Effekt der Aminogruppen des hmpa-Liganden und durch die sterischen Effekte der sperrigen NMe₂-Gruppen verursacht. Eine noch bessere Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Geometrien wird bei Verwendung des größeren Basissatzes III+ für einige, aber nicht alle Strukturparameter erzielt. Die auf B3LYP/III+-Niveau berechneten Energien für die im Basissatz III+ bzw. II optimierten Strukturen unterscheiden sich um lediglich 0.7 kcal/mol.

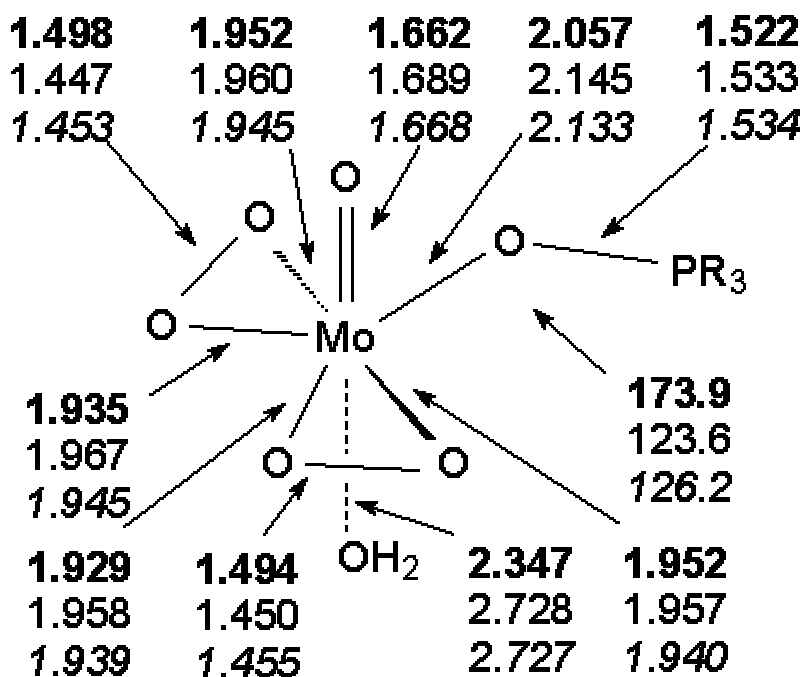


Abbildung 1-3. Vergleich der experimentellen und berechneten Geometrien von $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)(\text{H}_2\text{O})]$. Experimentelle Werte (**fett**, R = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) aus: Le Carpentier, J.-M.; Schlupp, R.; Weiss, R. *Acta Cryst.* **1972**, B28, 1278. Berechnete Geometrien (R = H, **11a**) wurden auf B3LYP/II-Niveau (normaler Text) und B3LYP/III+-Niveau (*kursiv*) optimiert.

Die Geometrien für die Komplexe $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ($n = 1, 2$), in denen Ethylen direkt ans Metallzentrum gebunden ist, wurden ebenfalls optimiert.¹⁸ Drei Strukturen $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**13**) und $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**14a** und **14b**) wurden gefunden (Abbildung 1-1). Die Koordination des Ethylen ändert die Geometrie des $\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}$ -Gerüsts im Vergleich zu **2** und **3** praktisch nicht. Die Komplexe **14** haben eine fast identische Energie und unterscheiden sich durch die Orientierung des Ethylenliganden bezüglich des Oxoliganden. Dieses Ergebnis weicht signifikant von einer Studie der Energiefläche von **14** auf dem Extended-Hückel-Niveau ab:¹⁹ Dort wurde für zwei Rotamere bezüglich der Metall-Ethylen-Bindung eine Energiedifferenz von etwa 15 kcal/mol berechnet, wobei der Metall-Ethylen-Abstand konstant gehalten wurde. Die hier mithilfe gradientenkorrigerter DFT-Methoden berechnete Quasientartung der beiden Konformere **14a** und **14b** ist keine Überraschung: Die Orientierung des Ethylenliganden sollte insbesondere durch π -Bindungsanteile beeinflusst werden, die in den hier untersuchten Ethylenkomplexen praktisch nicht vorhanden sind (siehe unten: *Metall-Ethylen-Bindung in 13 - 15*). Die Dissoziationsenergie für den Ethylenliganden in **13 - 14b** ist nur etwa halb so groß wie die BDE für den OPH_3 -Liganden in **6** und **7** (Tabelle 1-2). Deshalb ist die *Substitution* des Phosphanoxids durch Ethylen ein stark endothermer Prozess.

Weil neben der Substitution auch eine *Addition* des Ethylenliganden an das Metallzentrum als erster Schritt der Epoxidierung diskutiert wird, wurde geprüft, ob Komplexe des Typs $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{OPH}_3)]$ ($n = 1, 2$) existieren können. Dies ist besonders interessant, weil es die analogen Rhenium(VII)-Komplexe $[\text{ReO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Me})]$ ($n = 1, 2$) nicht gibt.⁹ Überraschenderweise konnte für $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{OPH}_3)]$ (**15**) eine Struktur optimiert werden, die ein Minimum auf der Potentialfläche ist. Die Monoperoxoverbindung $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{OPH}_3)]$ existiert dagegen *nicht*. **15** weist eine trigonalbipyramidale Struktur auf, in der die Peroxoliganden und das Ethylen die äquatorialen Positionen besetzen. Der Oxoligand und der OPH_3 -Ligand stehen *trans* zueinander, im Gegensatz zum Komplex $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)]$ (**7**). Obwohl **15** in Bezug auf die Dissoziation des Ethylen instabil ist ($D_0 = 5.2$ kcal/mol, Tabelle 1-2), bleibt die Addition des Olefins als erster Schritt eines Epoxidierungsmechanismus aufgrund der berechneten thermodynamischen Daten möglich. Ein solcher Reaktionspfad wurde für die Methyltrioxorhenium(VII)-verbindungen ausgeschlossen.⁹

Energien der Perhydrolyse- und Epoxidierungsreaktionen

Um Einblicke in die rätselhafte Stabilität der Diperoxokomplexe zu bekommen, wurden die Reaktionsenergien E_0^{20} für die Perhydrolyse der Molybdänoxide mit und ohne Liganden OPH_3 und H_2O durch Wasserstoffperoxid berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1-3 aufgeführt. Die Perhydrolyse von MoO_3 (**1**), die zum Monoperoxid $\text{MoO}_2(\text{O}_2)$ (**2**) führt, ist exotherm mit $E_0 = -23.9$ kcal/mol. Der zweite Perhydrolyseschritt ist ebenfalls thermodynamisch begünstigt, wenn auch etwas weniger stark ($E_0 = -18.2$ kcal/mol). Ein dritter Perhydrolyseschritt von $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ (**3**), die das Triperoxid $\text{Mo}(\text{O}_2)_3$ (**4**) ergibt, verläuft jedoch deutlich endotherm mit $E_0 = +6.6$ kcal/mol.

Tabelle 1-3. Berechnete Perhydrolyse- und Peroxoligandenaustauschenergien (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol]. ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) in Klammern.

Reaktion	Energie
MoO_3 (1) + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_2(\text{O}_2)$ (2) + H_2O	-22.3 (-23.9)
$\text{MoO}_2(\text{O}_2)$ (2) + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}(\text{O}_2)_2$ (3) + H_2O	-17.4 (-18.2)
$\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ (3) + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mo}(\text{O}_2)_3$ (4) + H_2O	8.5 (6.6)
$[\text{MoO}_3(\text{OPH}_3)]$ (5) + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$ (6) + H_2O	-13.9 (-15.2)
$[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$ (6) + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)]$ (7) + H_2O	-11.2 (-12.4)
$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)]$ (7) + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)]$ (8) + H_2O	10.8 (9.1)
$[\text{MoO}_3(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (9a) + $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow [\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (10b) + H_2O	-11.1 (-12.2)

$[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (10b)	+ H ₂ O ₂	→	$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (11a)	+ H ₂ O	-14.5 (-15.6)
$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (11a)	+ H ₂ O ₂	→	$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (12b)	+ H ₂ O	15.2 (14.1)
2 + 2		→	1 + 3		4.8 (5.7)
6 + 6		→	5 + 7		2.8 (2.8)
10b + 10b		→	9a + 11a		-3.4 (-3.3)

Die Perhydrolyse der Phosphanoxidkomplexe $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)]$ durch H₂O₂ weist ein etwas anderes Energieprofil auf als die Perhydrolyse von $\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}$. Die Werte in Tabelle 1-3 zeigen, dass die Perhydrolyse des Trioxids $[\text{MoO}_3(\text{OPH}_3)]$ (**5**) und des Dioxids $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$ (**6**) wiederum thermodynamisch begünstigt sind; die Reaktionsenergien sind jedoch recht ähnlich. Aufgrund der Anwesenheit des OPH₃-Liganden verläuft die Perhydrolyse des Trioxids **5** im Vergleich zu **1** weniger exotherm ($E_0 = -15.2$ kcal/mol). Dies trifft auch für die Folgereaktion **6**→**7** zu ($E_0 = -12.4$ kcal/mol). Die Perhydrolyse von **7**, die das Triperoxid $[\text{Mo}(\text{O}_2)_3(\text{OPH}_3)]$ (**8**) ergibt, bleibt endotherm mit einer Reaktionsenergie von +9.1 kcal/mol.

Die berechneten Reaktionsenergien für die Perhydrolyse der Komplexe $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (**9 - 11**), die zu den Verbindungen **10 - 12** führt, erklären den experimentellen Befund, dass bislang nur für Analoga des Diperoxids **11** Kristallstrukturen erhalten werden konnten. Die Thermodynamik der Perhydrolyse des Trioxids **9** und des Dioxids **10** ist ähnlich wie für **5** und **6** (Tabelle 1-3). Die Perhydrolyse von **10**, die das Diperoxid $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (**11**) ergibt, ist jedoch exothermer ($E_0 = -15.6$ kcal/mol) als die Perhydrolyse von **9** ($E_0 = -12.2$ kcal/mol). Das thermodynamisch begünstigte Perhydrolyseprodukt ist folglich in Anwesenheit der Phosphanoxid- und Aqualiganden der Diperoxokomplex **11**. Eine weitere Perhydrolyse von **11** sollte wieder endotherm verlaufen, mit $E_0 = 14.1$ kcal/mol. Tabelle 1-3 zeigt, dass die „Dismutation“ zweier Moleküle **10** zu je einem Molekül **9** und **11** mit $E_0 = -3.3$ kcal/mol exotherm verläuft, wogegen die Dismutationen von **2** bzw. **6** jeweils endotherme Reaktionen sind.

Die Reaktionsenergien für die Epoxidierung von Ethylen durch verschiedene Peroxokomplexe wurden ebenfalls berechnet (Tabelle 1-4). Diese Werte folgen direkt aus den Perhydrolyseenergien (Tabelle 1-3) und der Reaktionsenergie für die Ethylen-epoxidierung durch Wasserstoffperoxid ($E_0 = -47.5$ kcal/mol). Die Epoxidierung verläuft für alle in Tabelle 1-4 aufgeführten Oxidantien deutlich exotherm. Die Rechnungen zeigen, dass für die Oxidantien $\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}$ (**2 - 4**) der Betrag der Reaktionsenergie mit der Zahl der Peroxogruppen zunimmt. Ein analoger Trend wird für $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)]$ (**6 - 8**) gefunden,

wobei der OPH₃-Ligand den Betrag der Epoxidierungsenergien weiter erhöht. Bemerkenswert sind die Reaktionsenergien für die Komplexe [MoO_n(O₂)_{3-n}(OPH₃)(H₂O)] (**10** - **12**): Die Koordination eines Aqualiganden an **6** und **8** erhöht die Reaktionsenergie betragsmäßig, wogegen die Epoxidierung mit **7** thermodynamisch etwas günstiger ist als die mit **11**. Die Ursache, warum der Diperoxokomplex [MoO(O₂)₂(OPR₃)(H₂O)] (**11**), nicht aber das Monoperoxid **10** oder das Triperoxid **12** als Oxidantien eingesetzt werden, liegt in der thermodynamischen Stabilität von **11**. Die Oxidation von **9** führt aus thermodynamischen Gründen nur zu **11**. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass [MoO(O₂)₂(OPR₃)] (**7**) das aktive Sauerstofftransferreagenz ist,²¹ welches durch Dissoziation von [MoO(O₂)₂(OPR₃)(H₂O)] (**11**) gebildet wird.^{4,5} Die Monoperoxoverbindung [MoO₂(O₂)(OPR₃)] (**6**) spielt dagegen keine Rolle als Oxidans,²² im Gegensatz zu den entsprechenden Wolframmonoperoxokomplexen.²² Die Inaktivität der Molybdänmonoperoxokomplexe kann nicht durch die Thermodynamik der Epoxidierung begründet werden; mögliche Ursachen werden in den Projekten 2 und 3 diskutiert.

Tabelle 1-4. Berechnete Epoxidierungsenergien (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol]. ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) in Klammern.

Reaktion				Energie
MoO ₂ (O ₂) (2)	+ C ₂ H ₄	→ MoO ₃ (1)	+ C ₂ H ₄ O	-26.1 (-23.1)
MoO(O ₂) ₂ (3)	+ C ₂ H ₄	→ MoO ₂ (O ₂) (2)	+ C ₂ H ₄ O	-31.0 (-29.0)
Mo(O ₂) ₃ (4)	+ C ₂ H ₄	→ MoO(O ₂) ₂ (3)	+ C ₂ H ₄ O	-56.9 (-54.9)
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)] (6)	+ C ₂ H ₄	→ [MoO ₃ (OPH ₃)] (5)	+ C ₂ H ₄ O	-34.5 (-32.5)
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)] (7)	+ C ₂ H ₄	→ [MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)] (6)	+ C ₂ H ₄ O	-37.2 (-35.2)
[Mo(O ₂) ₃ (OPH ₃)] (8)	+ C ₂ H ₄	→ [MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)] (7)	+ C ₂ H ₄ O	-59.2 (-56.2)
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)(H ₂ O)] (10b)	+ C ₂ H ₄	→ [MoO ₃ (OPH ₃)(H ₂ O)] (9a)	+ C ₂ H ₄ O	-37.3 (-35.3)
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)(H ₂ O)] (11a)	+ C ₂ H ₄	→ [MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)(H ₂ O)] (10b)	+ C ₂ H ₄ O	-33.9 (-32.9)
[Mo(O ₂) ₃ (OPH ₃)(H ₂ O)] (12b)	+ C ₂ H ₄	→ [MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)(H ₂ O)] (11a)	+ C ₂ H ₄ O	-63.6 (-61.6)
H ₂ O ₂	+ C ₂ H ₄	→ H ₂ O	+ C ₂ H ₄ O	-48.4 (-47.4)

Metall-Ethylen-Bindung in **13** - **15**

Die Metall-Olefin-Bindung in Olefinkomplexen kann durch zwei Grenzstrukturen beschrieben werden, entweder als Metallacyclopropan oder auf Basis von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, bei denen HOMO und LUMO die wichtigsten Orbitale des Olefins sind (Dewar-Chatt-Duncanson-(DCD-) Modell).⁶ Das Metallacyclopropanmodell kommt für die Komplexe **13** - **15** nicht infrage, da die Bindungsdissoziationsenergien nicht sehr hoch liegen (Tabelle 1-2), die C=C-Bindungen im Vergleich zum freien Ethylen kaum aufgeweitet sind

und sich die H-Atome nur leicht aus der Ebene des Olefins wölben (Abbildung 1-1). Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in **13** - **15** sollten jedoch nur in der Richtung $C_2H_4 \rightarrow [Mo]$ auftreten, weil Molybdän in der formalen Oxidationsstufe VI keine d-Elektronen für eine π -Rückbindung $[Mo] \rightarrow C_2H_4$ zur Verfügung stellt.

Die Mo-Ethylen-Bindung in **13** - **15** wurde deshalb mithilfe der Charge-Decomposition-Analysis (CDA) untersucht, die eine quantenchemische Interpretation des DCD-Modells darstellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1-5 aufgeführt. Die Werte für den Restterm Δ , der die Wechselwirkung zwischen den unbesetzten Orbitalen der beiden Fragmente beschreibt, sind praktisch null. **13** - **15** sollten deshalb als Donor-Akzeptor-Komplexe interpretiert werden und nicht als Metallacyclopropane.²³ Die Analyse zeigt, dass eine signifikante σ -Donierung ($C_2H_4 \rightarrow [Mo]$) von besetzten Orbitalen des Ethylen in unbesetzte Orbitale des Metallperoxids zu beobachten ist, wogegen es es praktisch keine π -Rückdonierung ($[Mo] \rightarrow C_2H_4$) gibt.

Tabelle 1-5. CDA-Ergebnisse für die Ethylenkomplexe. $C_2H_4 \rightarrow$ Metallfragment ($[M]$) Donierung d , $C_2H_4 \leftarrow [M]$ Rückdonierung b , $C_2H_4 \leftrightarrow [M]$ repulsive Polarisation r und Restterm Δ . Hauptbeiträge in Klammern.

Molekül	d $C_2H_4 \rightarrow [M]$	b $C_2H_4 \leftarrow [M]$	d/b	r $C_2H_4 \leftrightarrow [M]$	Δ
13	0.358 (0.262) ^a	0.068 (0.043) ^b	5.26	-0.161	-0.017
14a	0.345 (0.214) ^a	0.052 (0.019) ^b	6.63	-0.164	-0.014
14b	0.345 (0.207) ^a	0.049 (0.027) ^c	7.04	-0.164	-0.013
15	0.341 (0.160) ^a	0.061 (0.024) ^d	5.59	-0.179	-0.017

^a HOMO \rightarrow LUMO. ^b LUMO \leftarrow HOMO-6. ^c LUMO \leftarrow HOMO-3. ^d LUMO \leftarrow HOMO-5

Literatur

- 1 (a) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *DE 195.33.331.4*, **1995**. (b) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *WO 10054*, **1995**.
- 2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{hmpa})(\text{H}_2\text{O})]$: Le Carpentier, J.-M.; Schlupp, R.; Weiss, R. *Acta Cryst.* **1972**, B28, 1278.
- 3 Anionische Tri- und Tetraperoxokomplexe des Molybdäns wurden jedoch in alkalischer Lösung nachgewiesen: (a) Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4950. (b) Aubry, J. M.; Bouttemy, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5286. (c) Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5418.
- 4 Mimoun, H.; Seree de Roch, I.; Sajus, L. *Tetrahedron* **1970**, 26, 37.
- 5 Wahl, G.; Kleinhenz, D.; Schorm, A.; Sundermeyer, J.; Stowasser, R.; Rummey, C.; Bringmann, G.; Fickert, C.; Kiefer, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3237.
- 6 (a) Dewar, M.J.S. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1951**, 18, C79. (b) Chatt, J.; Duncanson, L.A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2929.
- 7 Mimoun, H. *Angew. Chem.* **1982**, 94, 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 734.
- 8 Arakawa, H.; Moro-Oka, Y.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, 47, 2958.
- 9 Gisdakis, P.; Antonczak, S.; Köstlmeier, S.; Herrmann, W. A.; Rösch, N. *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2211.
- 10 Phosphanoxid (OPH_3) wurde hier nur als Modellligand für den OPR_3 -Liganden verwendet. Das Tautomer HOPH_2 wurde nicht berücksichtigt.
- 11 Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9352.
- 12 Beattie, I. R. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3295.
- 13 Deslongchamps, P. *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1983.
- 14 Schleyer, P.v.R.; Kos, A. *Tetrahedron*, **1983**, 39, 1141.
- 15 Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Scherer, W.; Rauch, M. *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1157.
- 16 Sundermeyer, J. *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1144.

-
- 17 Jonas, V.; Frenking, G.; Reetz, M.T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741.
- 18 Ebenfalls optimiert wurde die Geometrie für einen Komplex, in dem Ethylen direkt an Molybdäntrioxid koordiniert. Der Komplex $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ist eine Minimum auf der Energiefläche und hat eine starke Mo-C₂H₄-Bindung ($D_0 = 30.6$ kcal/mol). Dieses Ergebnis ist interessant, da OsO₄ keine Ethylenkomplexe bildet. (Veldkamp, A.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4937). Weil $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ für die Epoxidierung keine Rolle spielt, wird diese Verbindung hier nicht weiter diskutiert. Die Strukturen und Stabilitäten von Übergangsmetalloxidkomplexen mit Ethylenliganden sind Gegenstand unserer aktuellen Forschung.
- 19 Jørgensen, K. A.; Hoffmann, R. *Acta Chem. Scand. B* **1986**, *40*, 411.
- 20 Die im Text angegebenen Dissoziationsenergien D_0 und Reaktionsenergien E_0 wurden bezüglich der Nullpunktsschwingung korrigiert.
- 21 Referenz 5 enthält theoretische und experimentelle Hinweise darauf, dass ein $(\mu_2, \eta^1: \eta^2\text{-O}_2)$ -verbrücktes Dimer $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]_2$ ebenfalls als aktives Oxidans eine Rolle spielen kann.
- 22 Amato, G.; Arcoria, A.; Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A. *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 165.
- 23 (a) Frenking, G.; Pidun, U. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1653. (b) Pidun, U.; Frenking, G. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 269. (c) Pidun, U.; Frenking, G. *Organometallics* **1995**, *14*, 5325.

Projekt 2: Mechanismus der Epoxidierung von Ethylen mit $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$

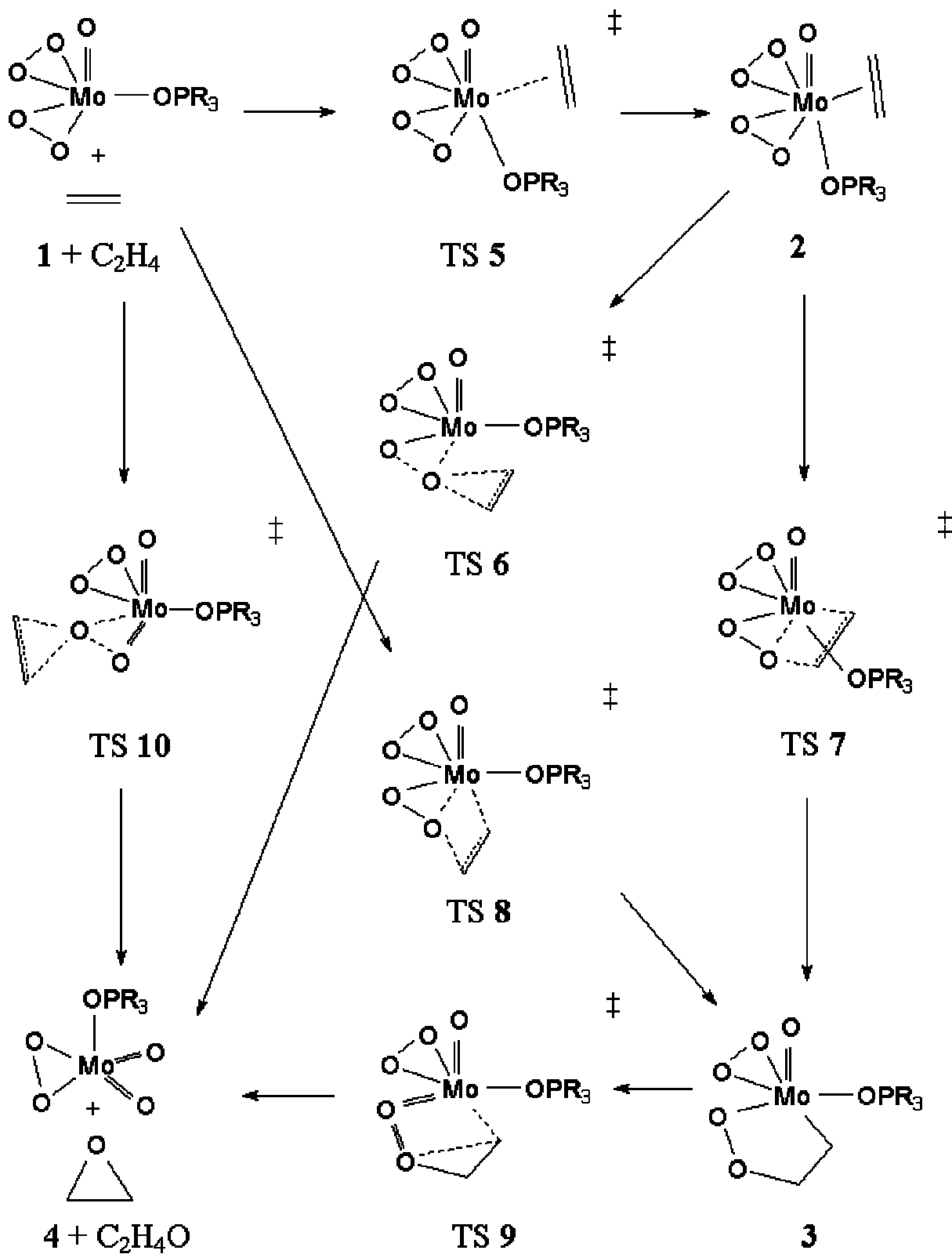
Zusammenfassung

Der Mechanismus der Epoxidierung von Ethylen mit Diperoxokomplexen des Mimoun-Typs $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ wurde durch Dichtefunktionalrechnungen aufgeklärt. Dabei wurden neben den von Mimoun und Sharpless postulierten Mechanismen auch alternative Reaktionspfade berücksichtigt. Die Rechnungen zeigen, dass ein mehrstufiger Mechanismus *via* Metalla-2,3-dioxolan ausgeschlossen werden kann, da der Zerfall des Metallacyclus nicht zum Oxiran, sondern zur Carbonylverbindung führt. Zwei Reaktionen laufen ab: Erstens die endotherme, reversible Koordination des Olefins an das d^0 -Metallzentrum. Zweitens die irreversible Epoxidierung nach dem konzertierten Sharpless-Mechanismus. Dabei wird ein zum Phosphanoxidliganden *trans*-ständiges Sauerstoffatom übertragen. Im Übergangszustand weist das zu übertragende Sauerstoffatom eine *spiro*-Umgebung auf; die Epoxidierung kann topologisch als metallaanaloge [2+1+2]-eingeschnürte Reaktion beschrieben werden. Die Charge-Decomposition-Analysis (CDA) zeigt, dass das Olefin durch das Oxidans elektrophil angegriffen wird.

Zielsetzung

In Projekt 1 wurde die Stabilität von Molybdänperoxokomplexen des Typs $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}\text{L}_m]$ untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass die Diperoxoverbindungen gegenüber den Mono- und Triperoxospezies thermodynamisch stark begünstigt sind. Dieses Resultat stützt die experimentellen Hinweise, dass der Diperoxokomplex $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ im Zweiphasensystem der BASF¹ die katalytisch aktive Spezies für die Olefinepoxidierung ist.² Das Highlight der bisherigen Untersuchungen ist die optimierte Struktur für $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$: Im Gegensatz zu den isoelektronischen Methyloxodiperoxorhenium(VII)-Verbindungen³ bildet die Molybdänspezies einen ungewöhnlichen d^0 -Olefinkomplex, der von Mimoun⁴ und Arakawa⁵ als Intermediat bei der Epoxidierung vorgeschlagen wurde. Aber kann der Olefinkomplex zum Metallacyclus und zum Oxiran weiter reagieren? Bisher sind nur die thermodynamischen Eckpfeiler bekannt, welche in dieser Studie durch ein kinetisches Energieprofil ergänzt werden sollen.

Schema 2-1 zeigt die möglichen Reaktionspfade. Von den Edukten (Diperoxokomplex **(1)** + Olefin) führt der von Sharpless⁶ postulierte, konzertierte Mechanismus über TS **10a** direkt zu den Produkten (Monoperoxokomplex **(4)** + Oxiran). Der erste Schritt des von Mimoun⁴ vorgeschlagenen, dreistufigen Mechanismus ist die Bildung des Olefinkomplexes **(2)** *via* TS **5**. Es schließt sich die Cycloinsertion des koordinierten Olefins über TS **7** an, bei der ein Metalla-2,3-dioxolan **(3)** entsteht. Als letzte Stufe erfolge die Cycloextrusion des Oxirans aus dem Metallacyclus *via* TS **9**. Neben dem Sharpless- und dem Mimoun-Mechanismus haben wir zwei alternative Reaktionspfade berücksichtigt: Erstens könnte ein Sauerstoff auf das *koordinierte* Olefin übertragen werden (TS **6**). Zweitens könnte der Metallacyclus *direkt* aus den Edukten gebildet werden (TS **8**). Für jedes Intermediat und jeden Übergangszustand sollen alle Isomere berücksichtigt werden, die im Folgenden mit **a-f** gekennzeichnet sind. Als Modell für den amphiphilen Phosphanoxidliganden werden OPH_3 und $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ eingesetzt. Wie bisher verwenden wir Ethylen als Modell für das Olefin.



Schema 2-1. Mögliche Reaktionsmechanismen für die Epoxidierung von Ethylen mit $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$.

Der erste Teil dieser Studie enthält eine kurze Zusammenfassung des thermodynamischen Reaktionsprofils. In Projekt 1 wurden einige dieser Ergebnisse bereits diskutiert. Neben den Strukturen (**1** - **4**) werden die analogen Verbindungen *ohne* den Phosphanoxidliganden (**1*** - **4***) untersucht, weil für das *stöchiometrisch-einphasige* System von Mimoun⁷ auch die Dissoziation des Phosphanoxidliganden während der Epoxidierung postuliert wurde.⁸ Die Dissoziation des OPR₃-Liganden hat jedoch keine Relevanz für die Reaktion im *katalytisch-zweiphasigen* System der BASF,¹ da der amphiphile Phosphanoxidligand während der Epoxidierung am Metallzentrum koordiniert bleibt, um den Katalysator in der organischen Phase zu halten.² In *katalytisch-einphasigen* Systemen⁹⁻¹¹ zur Mo-katalysierten Epoxidierung von Olefinen mit Alkylhydroperoxiden als Oxidantien sind andere Reaktionspfade wahrscheinlich. Im zweiten Teil der Studie wird das kinetische Reaktionsprofil mit allen Übergangszuständen (TS **5** - TS **10**) bestimmt. Im dritten Teil wird der elektronische Charakter der Epoxidierung durch eine Charge-Decomposition-Analysis (CDA)¹² des relevanten Übergangszustands untersucht: Die Frage, ob das Olefin durch das Oxidans elektrophil oder nucleophil angegriffen wird, soll Möglichkeiten zur Steuerung der Reaktivität aufzeigen.

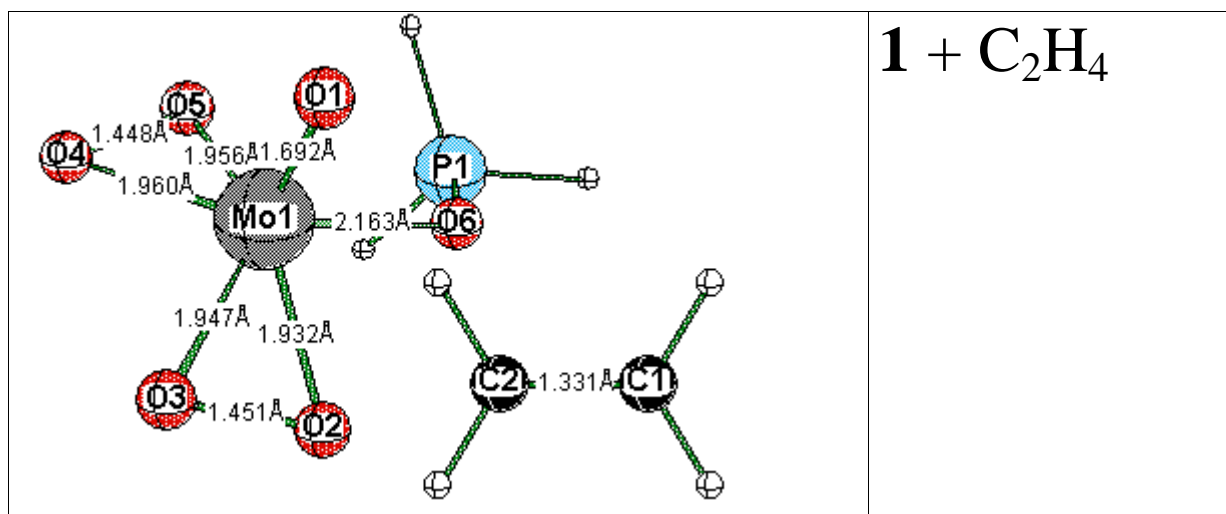
Thermodynamisches Reaktionsprofil

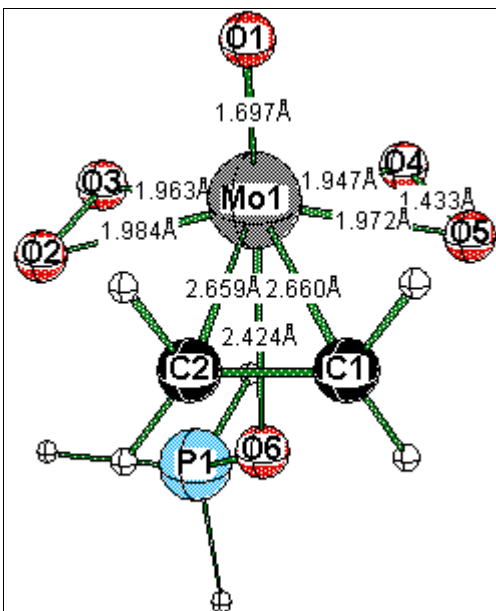
Die optimierten Strukturen der Edukte, mögliche Zwischenstufen und Produkte **1-4** für die Epoxidierung von Ethylen mit [MoO(O₂)₂(OPH₃)] sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Tabelle 2-1 enthält die berechneten relativen Energien. Die Gesamtreaktion (**1**→**4**) verläuft mit -35.2 kcal/mol exotherm. Das thermodynamische Reaktionsprofil für den dreistufigen Mimoun-Mechanismus (**1**→**2**→**3**→**4**) ist in Abbildung 2-2 gezeigt. Das Energieprofil verläuft glatt; es enthält weder thermodynamische Löcher, noch hochenergetische Zwischenstufen. Für den Ethylenkomplex existiert genau eine Struktur **2** mit einer relativen Energie von 5.2 kcal/mol. Der Phosphanoxidligand in **1** nimmt die Position *cis* zum Oxoliganden ein, während er im Ethylenkomplex **2** die *trans*-Position besetzt (Abbildung 2-1). Die Konfiguration von **2** steht im Widerspruch zum Prinzip des thermodynamischen *trans*-Einfluss: Es wäre zu erwarten, dass der schwächere Ethylenligand in **2** in *trans*-Stellung zum Oxoliganden steht. Ein solches Konfigurationsisomer existiert jedoch aufgrund von sterischen Effekten nicht. Beide Isomere des Metallacyclus **3** zeigen die charakteristische Schmetterlingsstruktur des Diperoxokomplex **1** (Abbildung 2-1). In **1** sind die Mo-O(peroxo)-Bindungen *cis* zum Phosphanoxid etwas kürzer als die *trans*-ständigen. Weil die Mo-O-Bindung im Metallacyclus (**3**) aufgrund des HSAB-Konzepts¹³ stärker ist als die Mo-C-Bindung, sollte jene die *cis*-Stellung

zum OPR₃-Liganden bevorzugen. Dies ist tatsächlich der Fall; im stabileren Isomer **3a** ($E_{rel} = -2.5$ kcal/mol) befindet sich die Mo-O-Bindung des Metallacyclus *cis* zum OPH₃-Liganden. Das andere Isomer **3b** ist etwa 10 kcal/mol instabiler.

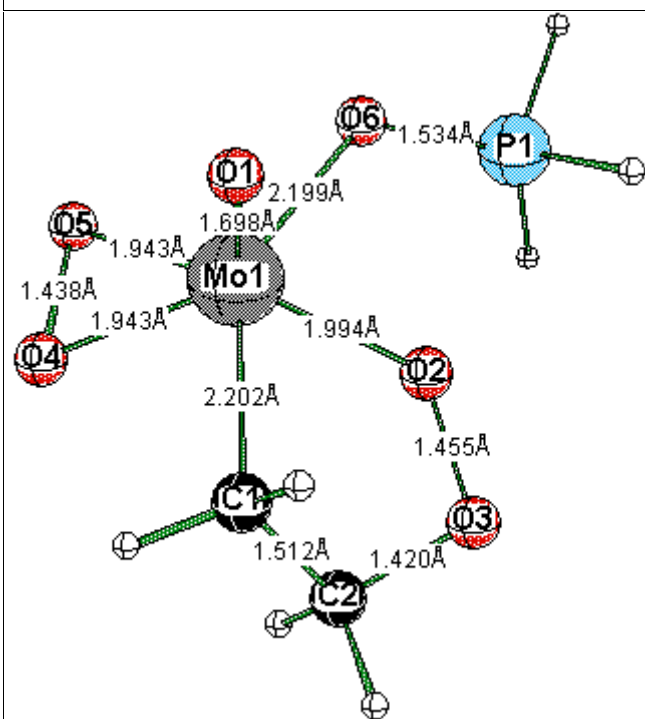
Tabelle 2-1. Berechnete relative Energien E_{rel} (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol] für die Edukte, mögliche Intermediate und Produkte der Ethylenepoxidierung mit [MoO(O₂)₂(OPH₃)] (**1**) und MoO(O₂)₂ (**1***). ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) in Klammern.

Molekül		E_{rel}
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)] + C ₂ H ₄	1 + C ₂ H ₄	0.0 (0.0)
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)(C ₂ H ₄)]	2	3.4 (5.2)
MoO(O ₂)(OPH ₃)-2,3-dioxolan	3a	-6.7 (-2.5)
	3b	4.8 (8.3)
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)] + C ₂ H ₄ O	4 + C ₂ H ₄ O	-37.2 (-35.2)
MoO(O ₂) ₂ + C ₂ H ₄ + OPH ₃	1* + C ₂ H ₄ + OPH ₃	38.3 (36.7)
[MoO(O ₂) ₂ (C ₂ H ₄)] + OPH ₃	2a* + OPH ₃	18.5 (18.8)
	2b* + OPH ₃	19.0 (19.2)
MoO(O ₂)-2,3-dioxolan + OPH ₃	3a* + OPH ₃	21.6 (23.7)
	3b* + OPH ₃	34.1 (35.6)
[MoO ₂ (O ₂)] + C ₂ H ₄ O + OPH ₃	4* + C ₂ H ₄ O + OPH ₃	7.4 (7.3)





2



3a

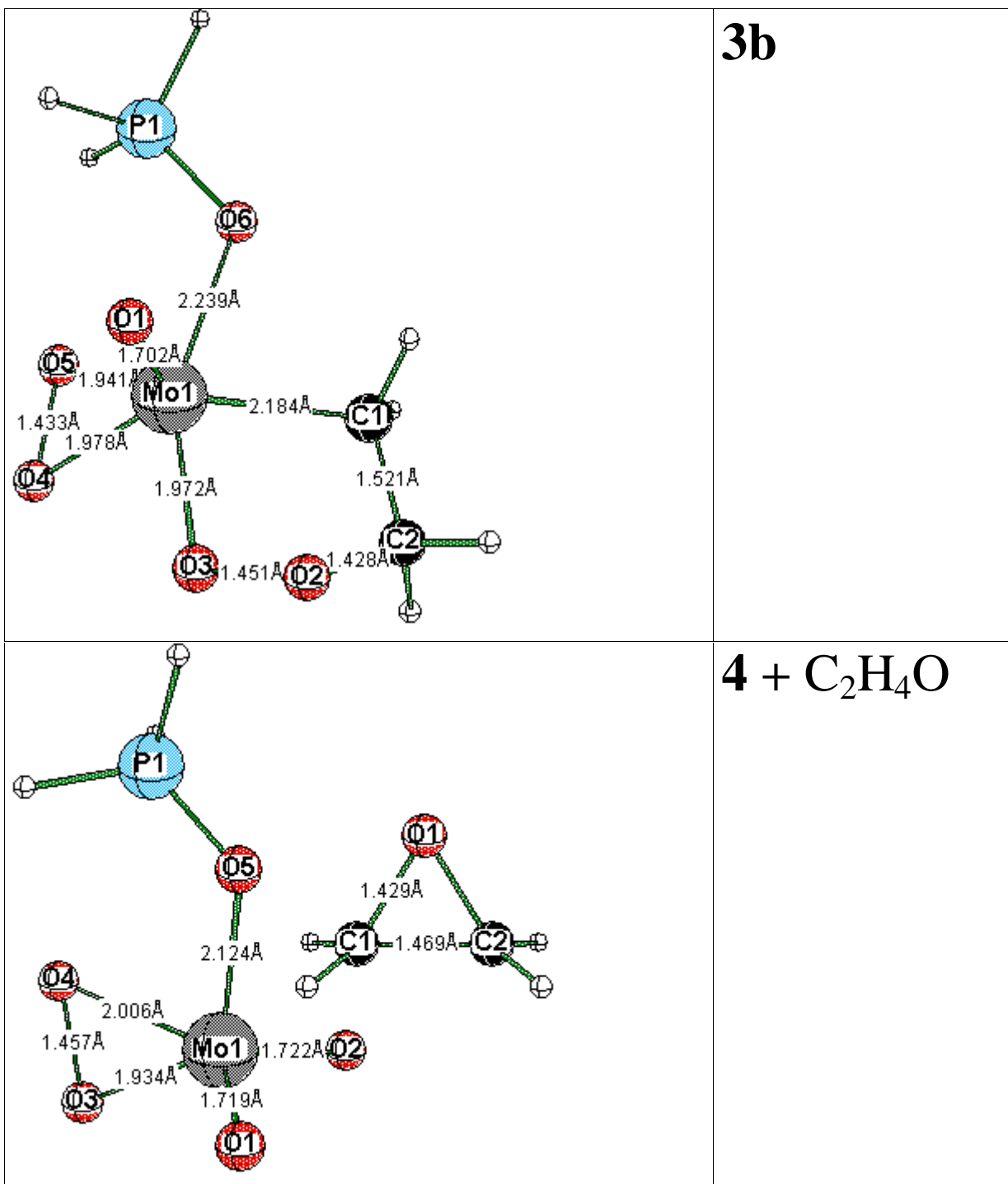


Abbildung 2-1. Optimierte Strukturen für die Moleküle 1 - 4 (B3LYP/II).

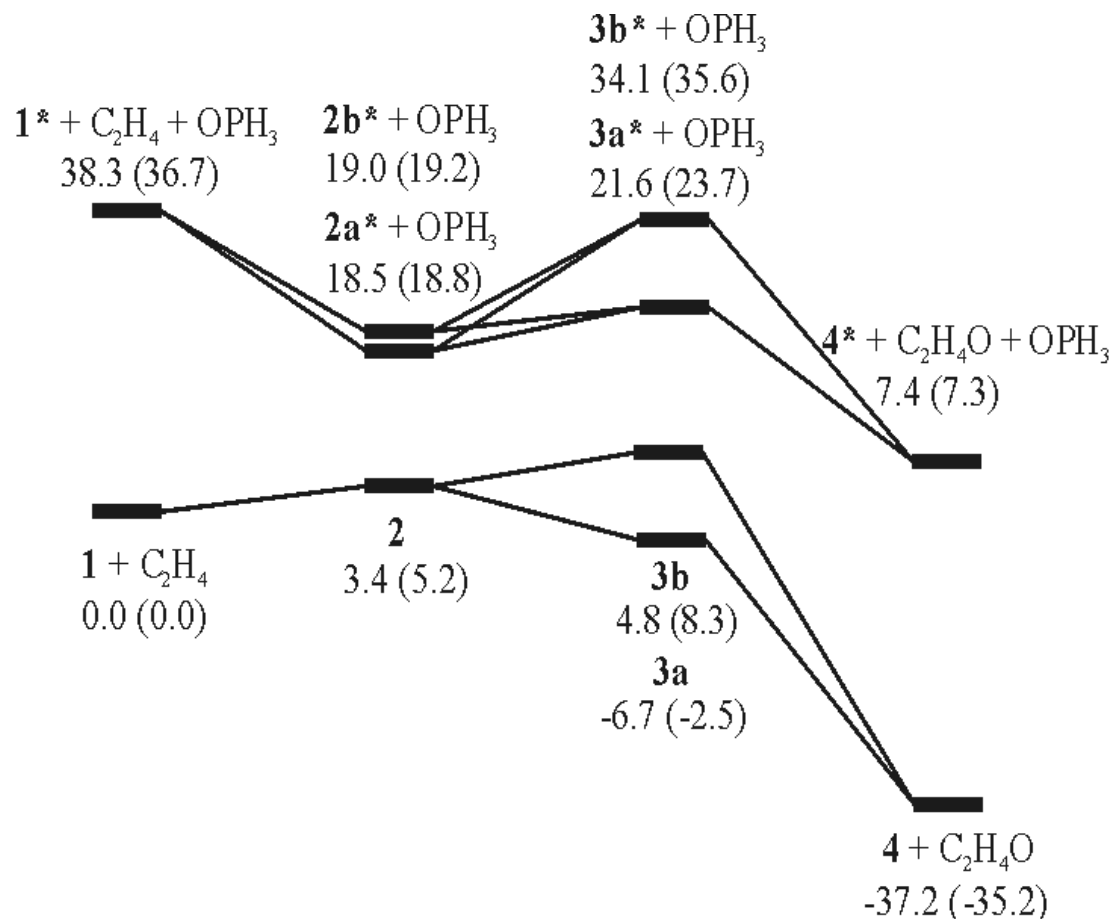


Abbildung 2-2. Berechnetes thermodynamisches Reaktionsprofil (B3LYP/III+// B3LYP/II) für die Epoxidierung von Ethylen mit [MoO(O₂)₂(OPH₃)] (**1**) und [MoO(O₂)₂] (**1***). Alle Energien in kcal/mol, relativ zu (**1** + Ethylen). ZPE-korrigierte Werte in Klammern.

Tabelle 2-1 enthält auch die relativen Energien für die analogen Strukturen **1*-4*** ohne den OPH₃-Liganden. Diese Moleküle wurden untersucht, weil auch die Dissoziation des OPR₃-Liganden während der Epoxidierung vorgeschlagen wurde.⁸ Das Reaktionsprofil in Abbildung 2-2 zeigt klar: **1*-4*** liegen energetisch so hoch, dass sie als Zwischenstufen nicht infrage kommen. Die Kinetik der Reaktion ohne den OPR₃-Liganden wird im Folgenden nicht berücksichtigt; für das Zweiphasensystem der BASF¹ ist sie ohnehin bedeutungslos, da das koordinierende, amphiphile Phosphanoxid den Katalysator während der Epoxidierung in der organischen Phase hält.² In anderen Mo-katalysierten Systemen mit Alkylhydroperoxiden als Oxidantien sind jedoch andere Mechanismen wahrscheinlich.⁹⁻¹¹

Kinetisches Reaktionsprofil

Weil die thermodynamischen Eckpfeiler **1-4** für die Epoxidierung von Ethylen mit $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)]$ noch keinen der in Schema 2-1 gezeigten Mechanismen ausschliessen, erarbeiten wir hier das kinetische Reaktionsprofil. In Abbildung 2-3 ist für die untersuchten Übergangszustände TS **5-TS 10** die optimierte Geometrie des jeweils stabilsten Isomers gezeigt. Tabelle 2-2 enthält die relativen Energien aller Isomere.

Tabelle 2-2. Berechnete relative Energien E_{rel} (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol] für die Ethylenepoxidierung mit Diperoxokomplexen des Mimoun-Typs $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ (R = H: **1**, R = CH₃: **1Me**). ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) in Klammern.

Molekül/ Übergangszustand	E_{rel}		
	R = H	R = CH ₃	
$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)] + \text{C}_2\text{H}_4$	1 + C ₂ H ₄	0.0 (0.0)	1Me + C ₂ H ₄
$[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$	2	3.4 (5.2)	2Me
MoO(O ₂)-2,3-dioxolan	3a	-6.7 (-2.5)	3aMe
	3b	4.8 (8.3)	
$[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPR}_3)] + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	4 + C ₂ H ₄ O	-37.2 (-35.2)	4Me + C ₂ H ₄ O
TS C ₂ H ₄ -Addition	TS 5	5.6 (6.9)	TS 5Me
TS anschließende Oxiranbildung	TS 6	^a	
TS anschließende Cycloinsertion	TS 7	^a	
TS direkte Cycloinsertion	TS 8a	23.7 (25.7)	
	TS 8b	29.6 (32.1)	
	TS 8c	21.5 (23.7)	TS 8cMe
	TS 8d	23.0 (24.9)	
	TS 8e	32.3 (34.4)	
	TS 8f	35.9 (38.0)	
TS Cycloextrusion des Oxiran	TS 9	^a	
TS direkte Oxiranbildung	TS 10a	14.2 (15.2)	TS 10aMe
	TS 10b	23.8 (24.7)	
TS Aldehydbildung	TS 11a	16.3 (16.9)	TS 11aMe
	TS 11b	35.1 (35.8)	
$[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPR}_3)] + \text{CH}_3\text{CHO}$	4 + CH ₃ CHO	-65.1 (-64.2)	4Me + CH ₃ CHO

^a Kein TS gefunden.

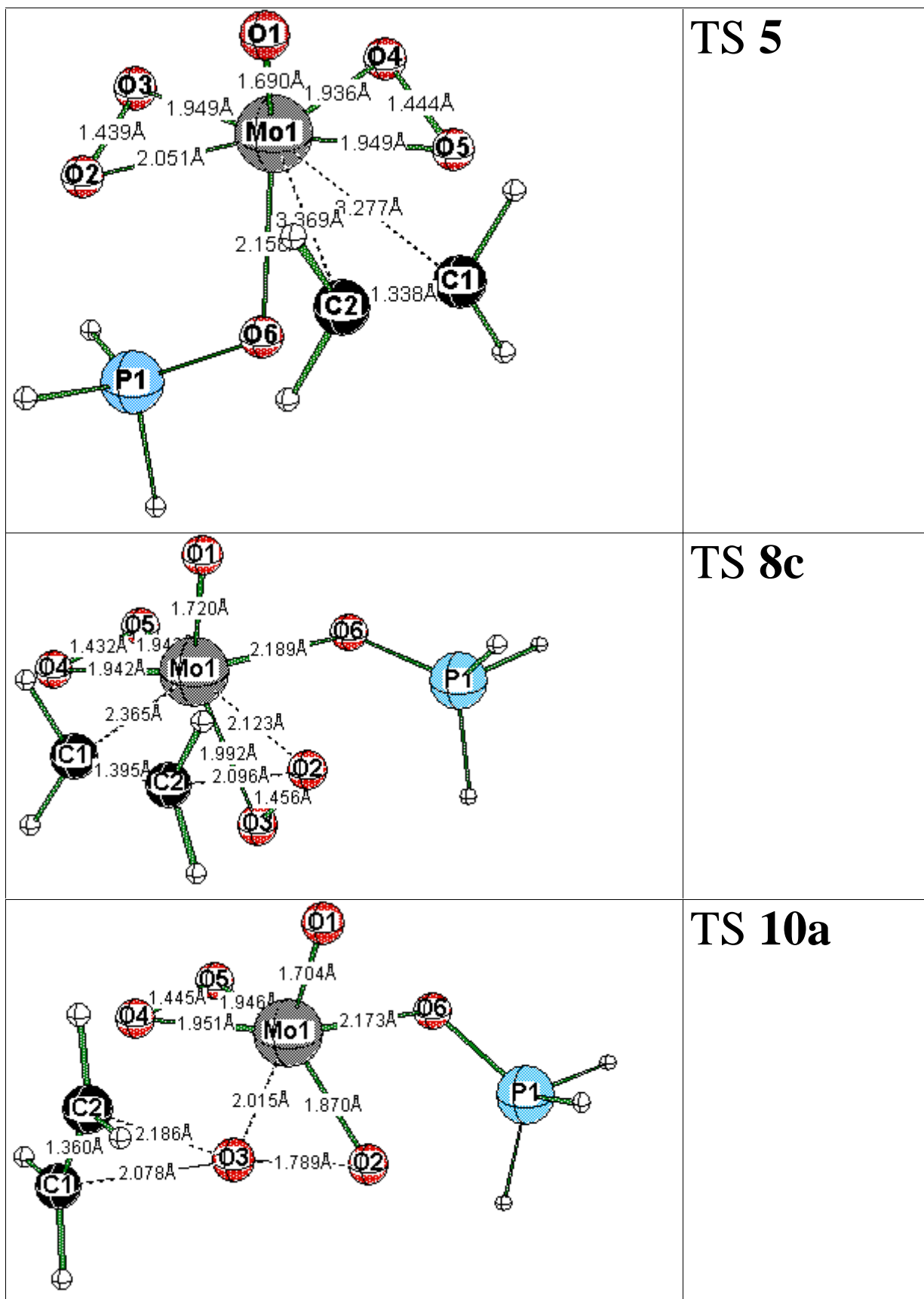
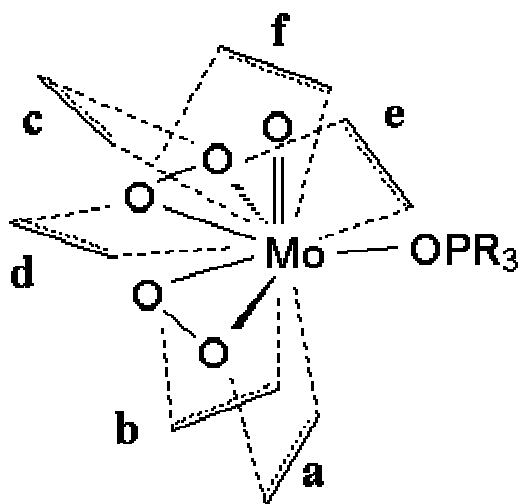


Abbildung 2-3. Optimierte Strukturen für das jeweils stabilste Isomer der Übergangszustände TS 5 - 10 (B3LYP/II).

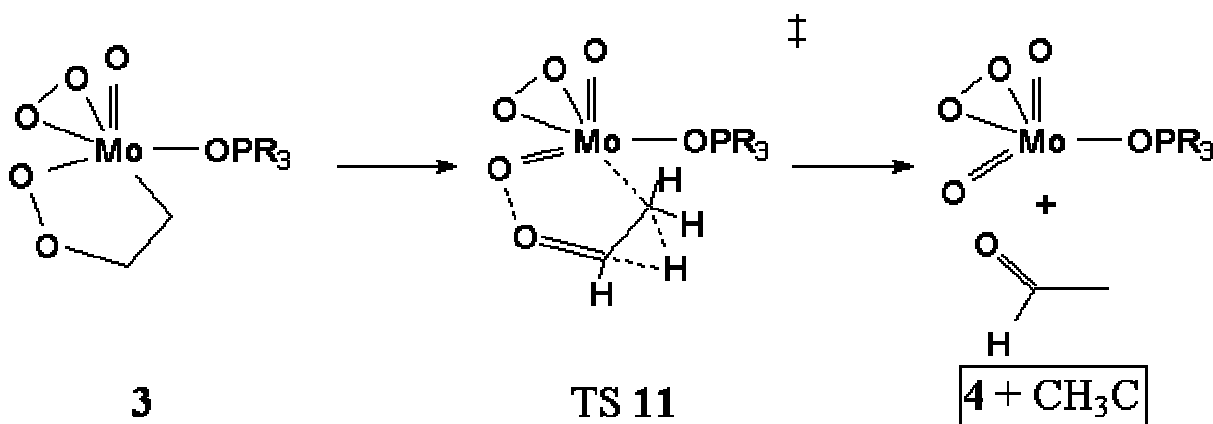
Der erste Schritt des Mimoun-Mechanismus ist die Koordination des Olefins an das d^0 -Metallzentrum ($1 \rightarrow \text{TS } 5 \rightarrow 2$). Obwohl der OPH_3 -Ligand während der Olefin-Koordination von der Position *cis* zum Oxoliganden in die *trans*-Stellung wechselt, liegt die berechnete Aktivierungsenergie (6.9 kcal/mol) nur leicht über der Reaktions-energie für diesen Schritt (5.2 kcal/mol). Damit koordiniert das Olefin reversibel am d^0 -Metallzentrum. Aber kann aus dem Ethylenkomplex (**2**) das Epoxid gebildet werden? Trotz intensiver Versuche konnten keine Übergangszustände **TS 6** und **TS 7** für eine Folgereaktion zum Epoxid bzw. zum Metallacyclus optimiert werden. Angesichts der heute verfügbaren Methoden zur Geometrieoptimierung von Übergangszuständen können wir davon ausgehen, dass diese nicht existieren. Die reversible Bildung des Ethylenkomplex (**2**) aus den Edukten (**1**) führt damit in eine Sackgasse; eine Folgereaktion gibt es nicht.

Der Metallacyclus (**3**) könnte jedoch in einer [2+2]-Insertion des Ethylens in eine Mo-O(peroxo)-Bindung *via* **TS 8** auch direkt aus den Edukten gebildet werden. Die möglichen Angriffe des Olefins auf die Mo-O(peroxo)-Bindungen sind in Schema 2-2 gezeigt. In **a** und **b** erfolgt der Angriff des Ethylen *trans* zum Oxoliganden. Es existieren jedoch vier weitere Isomere **TS 8c-f** für einen Angriff des Olefins *cis* zum Oxoliganden, weil hier eine Peroxofunktion aus der Äquatorialebene heraus gedreht werden muss. **TS 8c** ist das energetisch günstigste Isomer; die Aktivierungsenergie beträgt 23.7 kcal/mol. Die Anwendung der Methode der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC)¹⁴ zeigt, dass keiner der Übergangszustände **TS 8a-f** aus dem Ethylenkomplex **2** entsteht. Die Übergangszustände **TS 8bcd** führen zum Metallacyclus **3a**, die anderen zu **3b**.



Schema 2-2. Angriffsmöglichkeiten des Ethylen bei einer direkten Cycloinsertion in eine Mo-O(peroxo)-Bindung (TS 8).

Der dritte und letzte Schritt des Mimoun-Mechanismus ist die Cycloextrusion des Oxirans aus dem Metallacyclus **3** via TS **9** (Schema 2-1). Ein passender Übergangszustand für den Zerfall des Metallacyclus mit einer vergleichsweise niedrigen relativen Energie (16.9 kcal/mol) konnte optimiert werden. Die IRC-Rechnung ergab aber eine Überraschung: Die Reaktion führt nicht zum Oxiran. Abbildung 2-4 und Schema 2-3 zeigen den gefundenen Übergangszustand (TS **11a**). An die Cycloreversion ist eine sigmatrope Verschiebung gekoppelt: Ein H-Atom wird von der 4- in die 5-Position des Metalla-2,3-dioxolan verschoben; synchron löst sich der Acetaldehyd vom Monoperoxokomplex ab. Weil weder der Aldehyd, noch dessen Folgeoxidationsprodukte für das Mo-katalysierte System experimentell als Nebenprodukte nachgewiesen wurden, schliessen wir, dass der Metallacyclus (**3**) nicht gebildet wird. Wie bereits erwähnt, konnten Metalla-2,3-dioxolane für späte Übergangsmetalle isoliert werden.^{8,15} Der thermische Zerfall dieser Metallacyklen kann interessanterweise nicht nur zur „sigmatropen Cycloreversion“,¹⁶ sondern auch zur C-C-Spaltung^{15b} führen, je nach Metallzentrum, Liganden und Substituenten in 4- und 5-Position.¹⁷



Schema 2-3. Der unerwartete Reaktionspfad für den Zerfall des Metallacyclus.

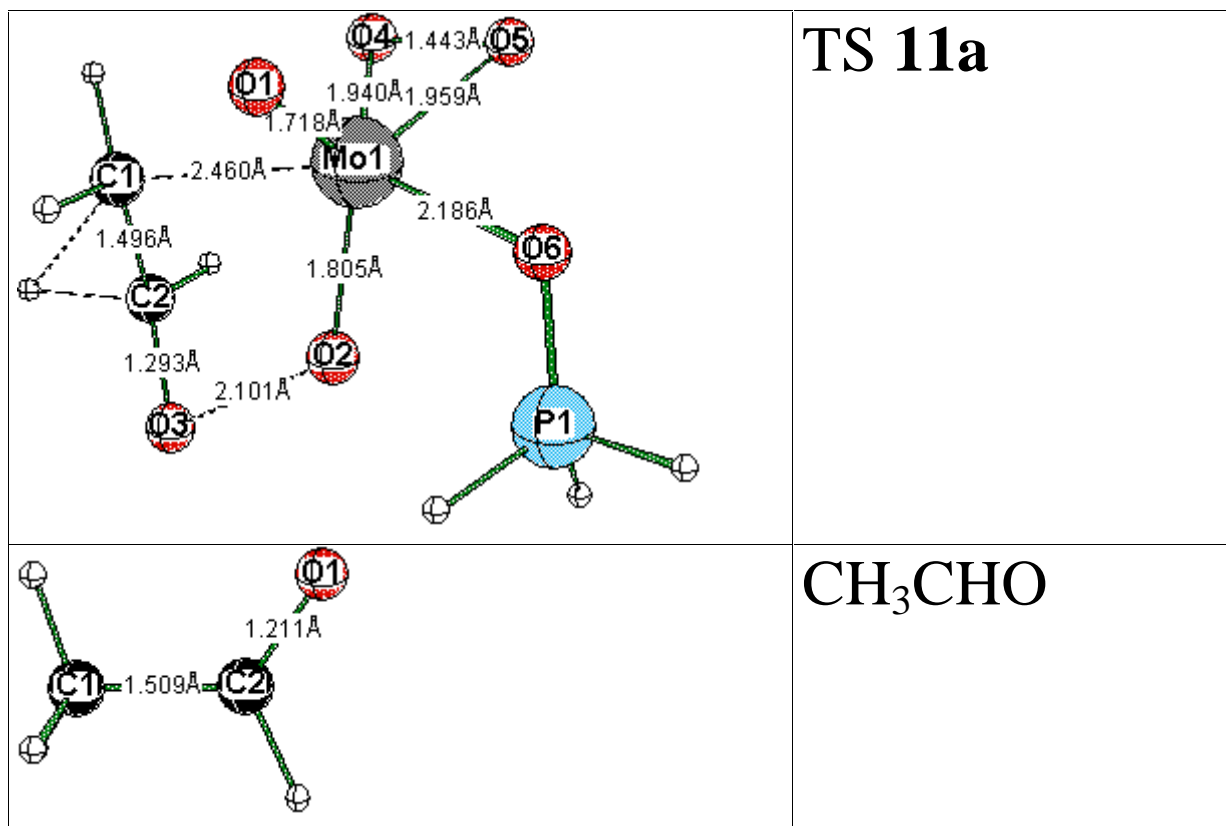


Abbildung 2-4. Optimierte Struktur von TS **11a** und CH₃CHO (B3LYP/II).

Für die Bildung des Epoxids bleibt nur eine Alternative: Der konzertierte Sharpless-Mechanismus (**1**→TS **10**→**4**). Die berechnete Aktivierungsenergie für TS **10a** beträgt 15.2 kcal/mol; das sind 8.5 kcal/mol weniger als für die Bildung des Metallacyclus über TS **8c**. In TS **10a** weist das zu übertragende Sauerstoffatom („Transfersauerstoff“) eine *spiro*-Umgebung auf (Abbildung 2-2). Die beiden Flächen (C1-C2-O3) und (Mo-O2-O3) in **10a** stehen dabei senkrecht aufeinander. Die *spiro*-Struktur ist keine Überraschung, da die Mo-katalysierte Epoxidierung topologisch als [2+1+2]-eingeschnürte Reaktion klassifiziert werden kann,¹⁸ metallaanalog zur Olefinepoxidierung mit Dioxiranen.^{19,20} Interessanterweise wird das zum OPR₃-Liganden *trans*-ständige Sauerstoffatom regiospezifisch angegriffen und übertragen; die Aktivierungsenergie für den Angriff des Olefins auf O2 (TS **10b**) liegt um 9.5 kcal/höher als TS **10a**. Auch in TS **10b** hat der Transfersauerstoff eine *spiro*-Umgebung. Die synperiplanare Konformation des Phosphanoxidliganden zum O2-O3-Peroxoliganden in TS **10a** ist kein Zufall, weil der anomere Effekt²¹ die Spaltung der Mo-O3-Bindung unterstützt (siehe Projekt 1).

Abbildung 2-5 zeigt zusammenfassend das berechnete Energieprofil für die bislang diskutierten Mechanismen der Ethylenepoxidierung mit [MoO(O₂)₂(OPH₃)] (**1**). Vom Mi-

moun-Mechanismus bleibt der erste Schritt übrig, die ungewöhnliche Koordination des Olefins an das d^0 -Metallzentrum von **1**. Die Bildung des Olefinkomplex (**2**) führt jedoch in eine Sackgasse, da Folgereaktionen zum Metalla-2,3-dioxolan (**3**) oder zum Oxiran unterbleiben. Die direkte Bildung des Metallacyclus (**3**) über TS **8** ist energetisch ungünstig. Der Zerfall von **3** führte nicht zum Epoxid, sondern über TS **11** zum Aldehyd. Die Epoxidierung erfolgt konzertiert nach dem Sharpless-Mechanismus *via* TS **10a**.

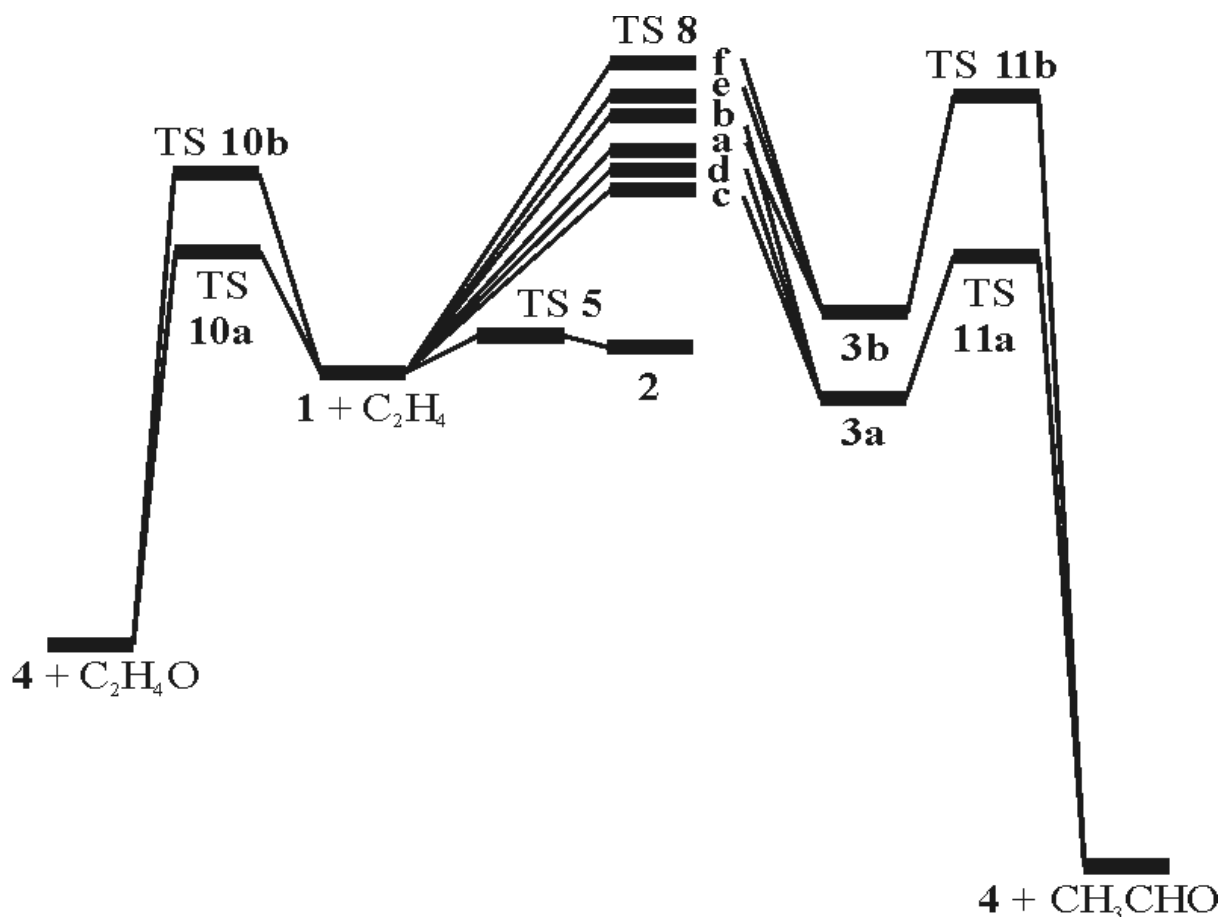
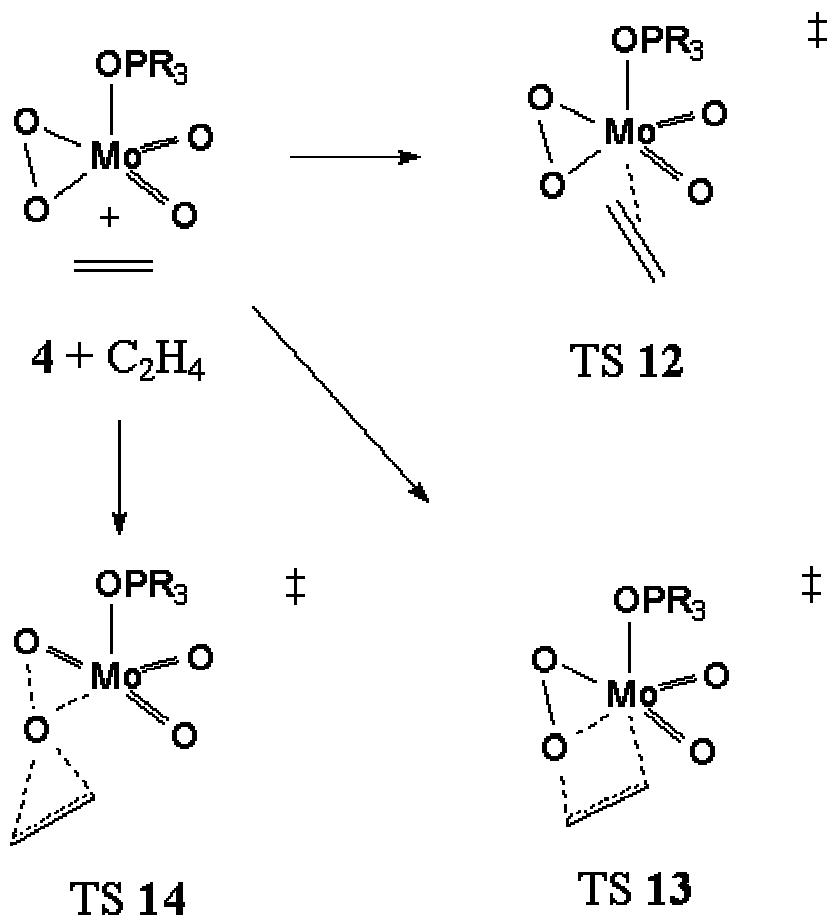


Abbildung 2-5. Berechnetes kinetisches Reaktionsprofil für die Epoxidierung von Ethylen mit $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)]$ (**1**).

Im Zweiphasensystem der BASF werden amphiphile Phosphanoxide des Typs $\text{OP}(n\text{-dodecyl})_3$ als Liganden eingesetzt. Wir müssen uns die Frage stellen, wie gut das einfache OPH_3 -Modell die Reaktivität des wirklichen Katalysators beschreiben kann. Deshalb haben wir für **1** bis TS **11** auch das verbesserte Modell $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ für den Phosphanoxidliganden eingesetzt; aus rechenzeitökonomischen Gründen konnte jeweils nur das stabilste Isomer berücksichtigt werden. Die relativen Energien dieser Strukturen **1Me** - TS **11aMe** sind ebenfalls in Tabelle 2-2 aufgeführt. Während die Thermodynamik der Gesamtreaktion praktisch gleich

bleibt, wird die Kinetik durch die Methylsubstituenten erheblich beeinflusst: Alle relativen Energien der Übergangszustände und Zwischenstufen werden erhöht. Die mit +5.5 kcal/mol größte Änderung ist für die relative Energie des Ethylenkomplexes (**2**) zu beobachten. Dies ist nicht verwunderlich, da die Ethylen-Molybdän-Bindung in **2** praktisch keine Rückbindungsanteile im Sinne des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells²² aufweist (Projekt 1). Die Methylgruppen in **2Me** erhöhen die Elektronendichte am Metallzentrum und schwächen damit die Donierung vom Ethylen-HOMO in die leeren d-Orbitale des Metallatoms. Die Aktivierungsbarriere für die konzertierte Epoxidierung *via* TS **10a** wird durch das verbesserte Modell um 2.3 kcal/mol erhöht (E_{rel} für TS **10aMe**: 17.5 kcal/mol). Qualitativ ändert sich durch den Einsatz des OP(CH₃)₃-Modells an den Schlussfolgerungen für den Mechanismus der Epoxidierung nichts.

Bei der Epoxidierung des Olefins mit der Diperoxoverbindung (**1**) entsteht das Oxiran und die Monoperoxospezies [MoO₂(O₂)(OPH₃)] (**4**). Warum sollte nicht auch diese Verbindung **4** als aktives Oxidans eine Rolle spielen? Um dies zu überprüfen, haben wir alle entsprechenden Übergangszustände TS **12-14** optimiert (Schema 2-4). TS **12** entfällt, da Ethylen nicht an **4** koordiniert (Projekt 1). Drei Isomere TS **13a-c** wurden für eine direkte Bildung des Metallacyclus optimiert; das günstigste Isomer TS **13a** hat eine relative Energie von 26.3 kcal/mol. Der Sharpless-Mechanismus ist jedoch wieder bevorzugt: Die Aktivierungsenergien sind für beide regioisomeren Übergangszustände TS **14ab** etwa gleich (17.8 bzw. 18.0 kcal/mol). Diese Aktivierungsbarrieren sind jedoch signifikant höher als TS **10a** für die Epoxidierung mit dem Diperoxokomplex. Der Monoperoxokomplex wird möglicherweise schneller wieder perhydrolysiert als dass er das Olefin epoxidieren kann.



Schema 2-4. Mögliche Reaktionsmechanismen für die Epoxidierung von Ethylen mit $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPR}_3)]$.

Tabelle 2-3. Berechnete relative Energien E_{rel} (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol] für die Übergangszustände der Ethylenepoxidierung mit dem Monoperoxokomplex $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$ (**4**). ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) in Klammern.

Molekül/ Übergangszustand		E_{rel}
$[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)] + \text{C}_2\text{H}_4$	4 + C_2H_4	0.0 (0.0)
TS C_2H_4 -Addition	TS 12	^a
TS direkte Cycloinsertion	TS 13a	24.1 (26.3)
	TS 13b	25.6 (27.4)
	TS 13c	27.0 (29.2)
TS direkte Oxiranbildung	TS 14a	17.0 (17.8)
	TS 14b	17.0 (18.0)

^a Kein TS gefunden.

Elektronische Struktur von TS 10a

Mit dem Mechanismus einer Sauerstofftransferreaktion ist die Frage nach ihrem elektronischen Charakter eng verknüpft: Es geht dabei darum, ob ein Substrat durch das Oxidans elektrophil oder nucleophil angegriffen wird.²³ Daraus kann die für ein rationales Katalysatordesign wichtige Erkenntnis abgeleitet werden, ob eine Erhöhung der Elektronendichte am Reaktionszentrum die Reaktion beschleunigt oder verlangsamt. Experimentelle Sonden wie ρ -Werte aus Hammett-Studien²⁴ und die chemoselektive Oxidation von Thianthren-5-oxid nach Adam²⁵ ermöglichen Zugang zu diesen Informationen; die erhaltenen Parameter sind jedoch stark lösungsmittel- und temperaturabhängig. Unsere Sonde für den elektronischen Charakter der Olefinepoxidierung ist eine quantenchemische: die Charge-Decomposition-Analyse (CDA).¹²

Der für die Epoxidierung von Olefinen durch $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ relevante Übergangszustand TS **10a** wurde mithilfe der CDA untersucht. Ethylen wurde als Donor, das Oxidans als Akzeptor definiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-4 aufgeführt; die wichtigsten Orbitalbeiträge sind in Abbildung 2-6 dargestellt. Der geringe Restterm Δ bestätigt, dass die elektronische Struktur von TS **10a** gut durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beschrieben wird. Dies war aufgrund des Hammond-Postulats²⁶ zu erwarten, da stark exotherme Reaktionen in der Regel über frühe Übergangszustände verlaufen. Wie die Analyse zeigt, ist die Donierung d hauptsächlich eine Wechselwirkung zwischen dem Ethylen-HOMO mit dem LUMO+1 des Oxidans (Abbildung 2-6). Letzteres Orbital entspricht dem σ^* -Orbital O-O-Bindung, die während der Reaktion gespalten wird. Den Hauptbeitrag zur Rückdonierung b liefert die Wechselwirkung des Oxidans-HOMO, einem freien Elektronenpaar des Transfer-sauerstoffatoms, mit dem Ethylen-LUMO. Entscheidend für den elektronischen Charakter der Reaktion ist das Verhältnis d/b der Donierung zur Rückdonierung. Das Ergebnis ist eindeutig: Die Donierung spielt im Übergangszustand die größte Rolle ($d/b = 1.92$), d. h. das Olefin wird durch das Oxidans elektrophil angegriffen. Die Wechselwirkung eines Nucleophils mit dem σ^* -Orbital einer O-O-Bindung und die Parallelen zu klassischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen wurden bereits diskutiert.²⁷ Das CDA-Ergebnis steht in Einklang mit der leichten Erhöhung der Aktivierungsenergie beim Übergang vom OPH_3 - zum $\text{OP}(\text{CH}_3)_3$ -Modell, da die Methylgruppen die Elektronendichte am Reaktionszentrum vergrößern. Erst kürzlich wurde die Epoxidierung mit Molybdänheteropolyoxoperoxokomplexen experimentell und mithilfe von Extended-Hückel-Rechnungen untersucht.²⁸ Die Autoren schließen, dass *ein* C-Atom vom Transfersauerstoff *nucleophil* angegriffen wird. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen in dieser Arbeit (Projekt 1)

sind Extended-Hückel-Studien zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen von Übergangsmetallkatalysierten Epoxidierungen jedoch ungeeignet und die theoretischen Ergebnisse der Studie²⁸ zweifelhaft.

Tabelle 2-4. CDA-Ergebnisse für TS **10a**. $C_2H_4 \rightarrow$ Metallfragment ($[M]$) Donierung d , $C_2H_4 \leftarrow [M]$ Rückdonierung b , $C_2H_4 \leftrightarrow [M]$ repulsive Polarisation r und Restterm Δ . Hauptbeiträge in Klammern.

d	b	d/b	r	Δ
$C_2H_4 \rightarrow [M]$	$C_2H_4 \leftarrow [M]$		$C_2H_4 \leftrightarrow [M]$	
0.223 (0.187) ^a	0.116 (0.063) ^b	1.92	-0.275	-0.005

^a HOMO \rightarrow LUMO+1. ^b LUMO \leftarrow HOMO.

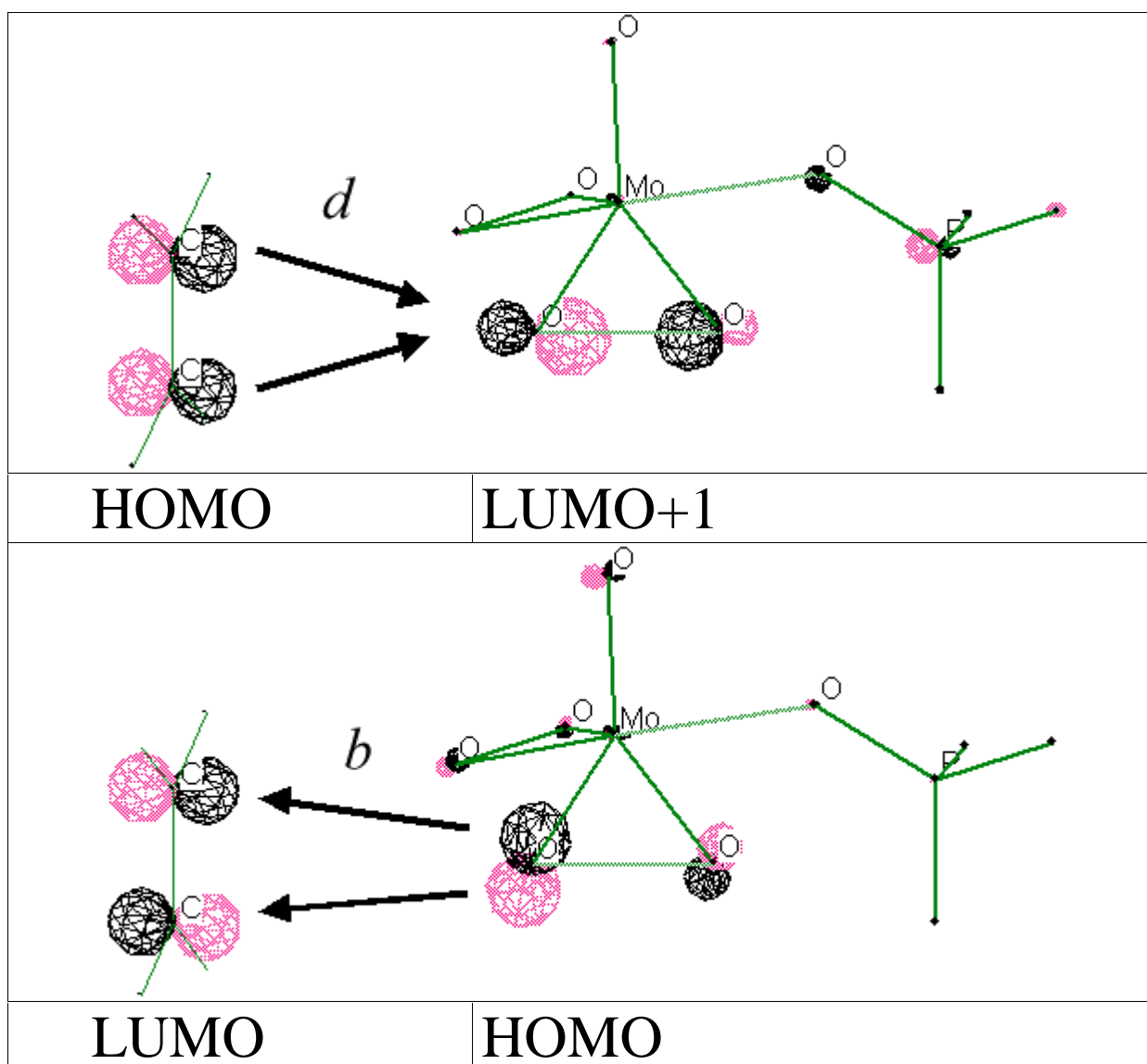


Abbildung 2-6. Dominierende Orbitalwechselwirkungen bei Donierung d und Rückdonierung b in der CDA von TS **10a**.

Das CDA-Ergebnis liefert eine einfache Erklärung, warum weitere Liganden L am Metallzentrum den Sauerstofftransfer inhibieren.⁴ Mimoun⁴ hatte als Ursache vorgeschlagen, dass eine freie Koordinationsstelle für das Ethylen durch einen zusätzlichen Donorliganden blockiert wird. Der tatsächliche Grund für die Inaktivität der Diperoxokomplexe des Typs [MoO(O₂)₂(OPR₃)L] ist eine Erhöhung der Elektronendichte am Reaktionszentrum durch den weiteren Liganden, wodurch die Elektrophilie der Sauerstoffatome an den Peroxoliganden abgesenkt wird.

Aus den hier gewonnenen Erkenntnissen leiten sich zwei Folgeprojekte ab. In Projekt 3 werden sieben Freiheitsgrade des Katalysators systematisch variiert, um Möglichkeiten zur Steuerung der Reaktivität der übergangsmetallkatalysierten Epoxidierung aufzuzeigen. Beim Streifzug durch die Literatur fällt außerdem auf, dass die Übergangszustände von Epoxidierungen mit anderen Sauerstofftransferreagentien wie Dioxiranen^{19,20} und organische Persäuren²⁹⁻³¹ sehr ähnliche Strukturen haben. In Projekt 4 wird deshalb die CDA als quantenchemische Sonde eingesetzt, um den elektronischen Charakter dieser Reaktionen zu bestimmen.

Ergänzendes Material

Tabelle 2-5 enthält die berechneten absoluten Energien für alle optimierten Strukturen.

Tabelle 2-5. Berechnete Gesamtenergien E_{tot} (II) (B3LYP/II) und E_{tot} (III+) (B3LYP/III+//B3LYP/II) [au], Nullpunktsenergien ZPE (B3LYP/II) [kcal/mol] und Zahl i der imaginären Frequenzen der optimierten Strukturen.

Molekül/ TS	Nr.	Sym.	E_{tot} (II)	E_{tot} (III+)	ZPE	i
MoO(O ₂) ₂	1*	C_s	-443.52628	-443.56833	9.5	0
[MoO(O ₂) ₂ (C ₂ H ₄)]	2a*	C_1	-522.14730	-522.19157	43.6	0
	2b*	C_1	-522.14668	-522.19053	43.6	0
MoO(O ₂)-2,3-dioxolan	3a*	C_1	-522.14504	-522.18672	45.5	0
	3b*	C_1	-522.12532	-522.16682	44.9	0
MoO ₂ (O ₂)	4*	C_{2v}	-368.37261	-368.41651	7.1	0
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)]	1	C_1	-861.94379	-861.99294	30.8	0
[MoO(O ₂) ₂ (OPH ₃)(C ₂ H ₄)]	2	C_1	-940.52822	-940.57915	64.7	0
MoO(O ₂)(OPH ₃)-2,3-dioxolan	3a	C_1	-940.54720	-940.59505	67.0	0
	3b	C_1	-940.52940	-940.57689	66.4	0
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)]	4	C_1	-786.80163	-786.85112	28.8	0
TS C ₂ H ₄ -Addition	TS 5	C_1	-940.52542	-940.57560	64.2	1

TS direkte Cycloinsertion	TS 8a	C_1	-940.49691	-940.54675	64.9	1
	TS 8b	C_1	-940.48906	-940.53743	65.4	1
	TS 8c	C_1	-940.50034	-940.55030	65.1	1
	TS 8d	C_1	-940.49680	-940.54789	64.8	1
	TS 8e	C_1	-940.48465	-940.53311	65.0	1
	TS 8f	C_1	-940.47870	-940.52744	65.0	1
TS direkte Oxiranbildung	TS 10a	C_1	-940.50766	-940.56203	63.9	1
	TS 10b	C_1	-940.49141	-940.54660	63.8	1
TS Aldehydbildung	TS 11a	C_1	-940.50458	-940.55868	63.5	1
	TS 11b	C_1	-940.47537	-940.52869	63.6	1
TS direkte Cycloinsertion	TS 13a	C_1	-865.35476	-865.40433	63.1	1
	TS 13b	C_1	-865.35215	-865.40184	62.7	1
	TS 13c	C_1	-865.34999	-865.39965	62.7	1
TS direkte Oxiranbildung	TS 14a	C_1	-865.36076	-865.41563	61.6	1
	TS 14b	C_1	-865.36016	-865.41558	61.9	1
[MoO(O ₂) ₂ (OP(CH ₃) ₃)]	1Me	C_1	-979.95041	-980.00142	85.1	0
[MoO(O ₂) ₂ (OP(CH ₃) ₃)(C ₂ H ₄)]	2Me	C_1	-1058.52698	-1058.57853	118.7	0
Mo-2,3-dioxolan	3aMe	C_1	-1058.54741	-1058.59690	120.9	0
[MoO ₂ (O ₂)(OPH ₃)]	4Me	C_1	-904.81064	-904.86087	83.0	0
TS C ₂ H ₄ -Addition	TS 5Me	C_1	-1058.52336	-1058.57573	118.1	1
TS direkte Cycloinsertion	TS 8cMe	C_1	-1058.49893	-1058.55043	118.9	1
TS direkte Oxiranbildung	TS 10aMe	C_1	-1058.51032	-1058.56656	118.0	1
TS Aldehydbildung	TS 11aMe	C_1	-1058.50696	-1058.56291	117.6	1
OPH ₃		C_{3v}	-418.35367	-418.36350	19.6	0
C ₂ H ₄		D_{2h}	-78.58582	-78.59165	32.1	0
C ₂ H ₄ O		C_{2v}	-153.78333	-153.79281	36.2	0
CH ₃ CHO		C_s	-153.82719	-153.83721	35.0	0

Literatur

- 1 (a) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *DE 195.33.331.4*, **1995**. (b) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *WO 10054*, **1995**.
- 2 Wahl, G.; Kleinhenz, D.; Schorm, A.; Sundermeyer, J.; Stowasser, R.; Rummey, C.; Bringmann, G.; Fickert, C.; Kiefer, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237. Diese Arbeit enthält auch theoretische und experimentelle Hinweise auf ein ($\mu_2, \eta^1: \eta^2$ -O₂)-verbrückte, dinucleare Spezies [MoO(O₂)₂(R₃PO)]₂, die ebenfalls als aktiver Katalysator eine Rolle spielen kann.
- 3 Gisdakis, P.; Antonczak, S.; Köstlmeier, S.; Herrmann, W. A.; Rösch, N. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2211.
- 4 Mimoun, H.; Seree de Roch, I.; Sajus, L. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37.
- 5 Arakawa, H.; Moro-Oka, Y.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, *47*, 2958.
- 6 Sharpless, K. B.; Townsend, J. M.; Williams, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295.
- 7 Mimoun, H.; Seree de Roch, I. Sajus, L. *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1969**, 1481.
- 8 Mimoun, H. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 734.
- 9 Koller, J. US 3.350.422 **1967**; US 3.351.635 **1967**.
- 10 (a) Sheldon, R. A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Hermann, W. A., Eds.; VCH: Weinheim, 1996, Band 1, S. 441. (b) Sheldon, R. A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *253*, 367. (c) Chong, A. O.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1587.
- 11 (a) Thiel, W. R.; Priermeyer, T. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *16*, 1737. (b) Thiel, W. R. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 575. (c) Thiel, W. R. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 449. (d) Thiel, W. R.; Eppinger, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696.
- 12 Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- 13 Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- 14 Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363.
- 15 (a) Mimoun, H. *Pure & Appl. Chem.* **1981**, *53*, 2389. (b) Sheldon, R. A.; Van Doorn, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 115. (c) Ugo, R. *Engelhard Industries Technical Bulletin*, Vol. XI, No. 2, 1971, 45. (d) Broadhurst, M. J.; Brown, J. M.; John, R. A. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 47.

- 16 Mimoun, H.; Perez-Machirant, M. M.; Seree de Roch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5437.
- 17 Mechanistische Untersuchungen zu Bildung und Zerfall von Metallacyclen *später* Übergangsmetalle sind Gegenstand unserer aktuellen Forschung.
- 18 (a) Herges, R. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 261. (b) Herges, R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 91.
- 19 (a) Bach, R. D.; Owensby, A. L.; Andres, J. L.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7031 (b) Bach, R. D.; Andres, J. L.; Owensby, A. L.; Schlegel, H. B.; McDouall, J. J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7207. (c) Houk, K. N.; Liu, J.; DeMello, N. C.; Condroski, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10147. (d) Jenson, C.; Liu, J.; Houk, K. N.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12982. (e) Liu, J.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8565.
- 20 Adam, W.; Curci, R.; D'Accolti, L.; Dinoi, A.; Fusco, C.; Gasparrini, F.; Kluge, R.; Paredes, R.; Schulz, M.; Smerz, A. K.; Veloza, L. A.; Weinkötz, S.; Winde, R. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 105 und darin zit. Lit.
- 21 (a) Deslongchamps, P. *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1983; (b) Schleyer, P. v. R.; Kos, A. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141.
- 22 (a) Dewar, J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, c71. (b) Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- 23 Das elektrophilie und nucleophile Verhalten von Oxenoiden $M(\eta^2\text{-OOR})$ wurde von Boche diskutiert: (a) Boche, G.; Bosold, F.; Lohrenz, J. C. W. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1161. (b) Boche, G.; Möbus, K.; Harms, K.; Marsch, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2770. (c) Boche, G.; Möbus, K.; Harms, K.; Lohrenz, J. C. W.; Marsch, M. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 604.
- 24 (a) Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96. (b) Hoffmann, R. W. *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Stuttgart: Thieme, 1976. (c) Henzlik, R. P.; Shearer, G. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 51. (d) Oxidation von Arylsulfiden: Muray, R. W.; Jeyaraman, R.; Pillay, M. K. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 746. (e) Baumstark, A. L.; Vasquez, P. C. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3437. (f) Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9243.
- 25 (a) Adam, W.; Haas, W.; Sieker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5020. (b) Adam, W.; Haas, W.; Lohray, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6203. (c) Adam, W.; Golsch, D.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1177.
- 26 Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
- 27 Curci, R.; Edwards, J. O. In *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*; Strukul, G., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1992.

- 28 Salles, L.; Piquemal, J.-Y.; Thouvenot, R.; Minot, C.; Brégeault, J.-M. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 375.
- 29 (a) Plesnicar, B.; Tasevski, M.; Azman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 743. (b) Bach, R. D.; Owensby, A. L.; Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2338. (c) Yamabe, S.; Kondou, C.; Minato, T. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 616. (d) Singleton, D. A.; Mereigan, S. R.; Liu, J.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3385; (e) Bach, R. D.; Estévez, C. M.; Winter, J. E.; Glukhovtsev, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 680. (f) Bach, R. D.; Glukhovtsev, M. N.; Gonzalez, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9902.
- 30 (a) Swern, D. *Organic Peroxides*; Swern, D. Ed.; Wiley: New York, 1970, Kap. 6, S. 113. (b) Boillon, G.; Lick, C.; Shank, K. *The Chemistry of Peroxides*; Patai, S. Ed.; Wiley: New York, 1983, Kap. 10, S. 287.
- 31 Bach, R. D.; Glukhovtsev, M. N.; Canepa, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 775.

Projekt 3: Optimierung des Katalysators für die Olefinepoxidierung

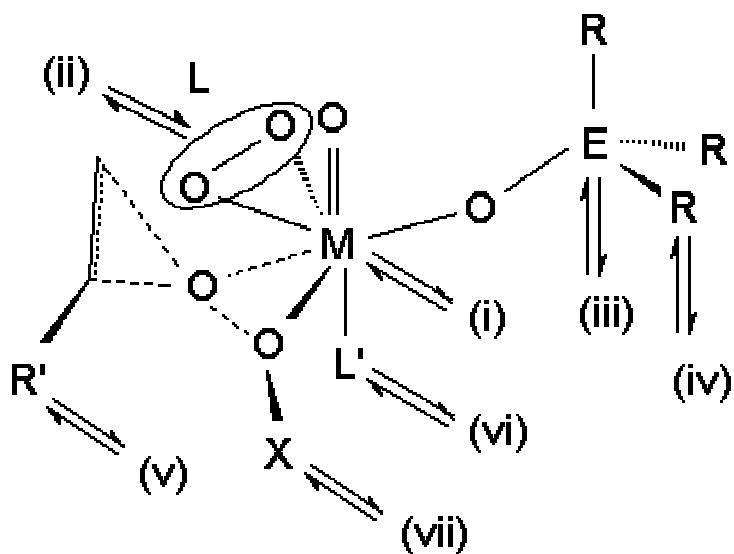
Zusammenfassung

Die Steuerung der Reaktivität der Epoxidierung von Olefinen C_2H_3R' mit Peroxokomplexen des Typs $[MOL(OOX)(OER_3)L']$ wurde durch Variation der sieben Freiheitsgrade $M = \{Cr, Mo, W\}$, $L = \{O_2, O\}$, $E = \{N, P, As\}$, $R = \{H, CH_3, C_2H_5\}$, $R' = \{H, CH_3, CF_3, CH=CH_2, C_6H_5\}$, $L' = \{\square, H_2O, H_2O_2, OH, OOH\}$ und $X = \{\square, H^+, SiH_3^+\}$ systematisch untersucht. Dabei wurde angenommen, dass die Epoxidierung mit diesen Peroxoverbindungen wie bei $[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$ nach einem konzertierten Mechanismus mit einem metallanalogen eingeschnürten Übergangszustand abläuft und dass das zum OER_3 -Liganden *trans*-ständige Sauerstoffatom regiospezifisch übertragen wird. Die Ergebnisse wurden für die drei in der Praxis eingesetzten Systeme *stöchiometrisch-einphasig*, *katalytisch-zweiphasig* (BASF) und *katalytisch-einphasig* interpretiert. Die Resultate dieser Studie stehen in Einklang mit einem elektrophilen Angriff des Metallperoxids auf das Olefin. Hinweise auf eine dinucleare, $(\mu_2, \eta^1: \eta^2-O_2)$ -verbrückte Verbindung $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]_2$ als eine der katalytisch aktiven Spezies konnten bestätigt werden. Das interessanteste Ergebnis ist die Aktivierung von $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ durch Protonierung an einer Peroxofunktion, die die Aktivierungsenergie von 18 kcal/mol auf 1 kcal/mol absenkt. Die Rechnungen enthüllen auch, dass in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid in der Oxidationszone nach dessen Koordination am Metallzentrum und einem anschließenden inter- oder intramolekularen Protonentransfer weitere Spezies gebildet werden, die ebenfalls als aktive Katalysatoren infrage kommen.

Zielsetzung

In Projekt 2 wurde gezeigt, dass die Epoxidierung von Ethylen mit Molybdändiperoxokomplexen des Typs $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ nach einem konzertierten Mechanismus abläuft, wie er von Sharpless postuliert wurde.¹ Das Transfersauerstoffatom zeigt im Übergangszustand eine *spiro*-Umgebung; dieser kann als metallaanaloger eingeschnürter Übergangszustand² beschrieben werden. Das zum Phosphanoxidliganden *trans*-ständige Sauerstoffatom wird regiospezifisch angegriffen und übertragen. Die Charge-Decomposition-Analysis (CDA)³ ergab, dass eine Ladungsdonierung vom Ethylen-HOMO in das σ^* -Orbital der zu spaltenden O-O-Bindung des Oxidans die dominierende Wechselwirkung im Übergangszustand ist, d. h. das Olefin wird durch das Oxidans elektrophil angegriffen. Die berechnete Aktivierungsenergie beträgt 17.5 kcal/mol ($\text{R} = \text{CH}_3$); die Reduzierung dieser Energiebarriere durch eine Optimierung des Katalysators ist wünschenswert. Deshalb sind die bisherigen Erkenntnisse Ausgangspunkt einer systematischen Studie zur Steuerung der Reaktivität.

Die Reaktivität des Katalysators für die Epoxidierung wird durch folgende sieben Faktoren bestimmt (Schema 3-1): (i) Metallzentrum M, (ii) Oxo- und Peroxoliganden L, (iii) Pnictogen E, (iv) Substituenten R am Pnictogen, (v) Substituenten R' am Olefin, (vi) weitere Liganden L' am Metallzentrum und (vii) Aktivierung der Peroxofunktion durch Brönsted- und Lewis-Säuren X. In diesem Kapitel werden die Aktivierungsenergien der Olefinepoxidierung nach dem konzertierten Sharpless-Mechanismus für ausgewählte Kombinationen (i-vii) berechnet und diskutiert. Die Resultate sind insbesondere für die in der Praxis eingesetzten Systeme zur Mo-katalysierten Epoxidierung von Bedeutung: *stöchiometrisch-einphasig*,⁴ *katalytisch-zweiphasig* (BASF)^{5,6} und *katalytisch-einphasig*.⁷



- (i) M = Cr, Mo, W
- (ii) L = O₂, O
- (iii) E = N, P, As
- (iv) R = H, CH₃, C₂H₅
- (v) R' = H, CH₃, CF₃, CH=CH₂, C₆H₅
- (vi) L' = □, H₂O, OH⁻, H₂O₂, OOH⁻ } dimer
- (vii) X = □, H⁺, SiH₃⁺

Schema 3-1. Möglichkeiten (i-vii) für die Steuerung der Reaktivität der übergangsmetallkatalysierten Epoxidierung von Olefinen.

Diskussion der Ergebnisse

Die berechneten Aktivierungsenergien für insgesamt 28 systematisch ausgewählte Kombinationen (i-vii) sind in den Tabellen 3-1 bis 3-7 aufgeführt. In den Abbildungen werden Edukte mit **R** und Übergangszustände mit **TS** bezeichnet. Für eine Koordination weiterer Liganden L' am Metallzentrum (vi) und für eine Aktivierung der Peroxofunktion durch Lewis- und Brönsted-Säuren X (vii) wurde außerdem die Stabilisierungsenergie durch L bzw. X berechnet. Diese stabilisierten Komplexe werden mit **C** bezeichnet. Die Aktivierungsenergien in Tabelle 3-7 beziehen sich auf die stabilisierten Komplexe **C**.

(i) Einfluss des Metallzentrums M. Mit der Entwicklung des Halcon-Arco-Verfahrens⁸ rückten Diperoxoverbindungen der 5.,⁹ 6.,^{10,11} und 7.¹² Gruppe als Katalysatoren für die Olefinepoxidierung in den Mittelpunkt der Forschung. Methyloxodiperoxorhenium(VII)-Verbindungen des Herrmann-Typs^{12a} wurden bereits von Rösch¹³ mittels Dichtefunktionalmethoden untersucht. Weil die Patente der BASF⁵ neben den Molybdän- auch die Wolframdiperoxokomplexe des Mimoun-Typs²⁶ umfassen, erweitern wir hier unsere Studie auf die gesamte 6. Gruppe.

Die Reaktivität der Diperoxokomplexe $[\text{MO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ in der Triade $\text{M} = \{\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}\}$ lässt sich einfach vorhersagen: Wie bereits erwähnt, ist die wichtigste Wechselwirkung im Übergangszustand der Epoxidierung die Donierung vom Ethylen-HOMO in das σ^* -Orbital der zu spaltenden O-O-Bindung des Oxidans, das dem LUMO+1 des freien Oxidans entspricht (Projekt 2). Die Energie dieses Orbitals sollte die Reaktivität signifikant beeinflussen, da die Epoxidierung als stark exotherme Reaktion über einen frühen Übergangszustand verläuft.¹⁴ Die Energien der Grenzorbitale der Diperoxokomplexe sind in Tabelle 3-1 aufgeführt. Während die energetische Lage des HOMO von $[\text{MO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) für die drei Metalle nahezu konstant ist, steigt die Energie des LUMO+1 innerhalb der Gruppe $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ deutlich an. Am reaktivsten sollten damit die Chromkomplexe sein. Diese These wird durch NBO-Partialladungen¹⁵ gestützt (Abbildung 3-1). Die Ladungen an den Metallzentren in $[\text{MO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ nehmen von Chrom über Molybdän zum Wolfram zu. Die Beträge der negativen Partialladungen an den Atomen der Peroxoliganden steigen in derselben Reihenfolge, und die stark negativ geladenen Sauerstoffatome des Wolframkomplexes sollten deutlich weniger elektrophil und damit weniger reaktiv sein (Tabelle 3-1). Auch das Ham-

mond-Postulat¹⁴ spricht dafür, dass die Chromverbindung am leichtesten oxidieren sollte, wie die berechneten Reaktionsenergien in Tabelle 3-1 zeigen: Die Ethylenoxidation mit der Chromverbindung verläuft deutlich exothermer als mit den anderen beiden Metallen. Diese Vorüberlegungen könnten zum Schluss führen, dass die Aktivierungsenergien für die Olefinepoxidierung in der Reihenfolge Cr < Mo < W zunehmen sollten.

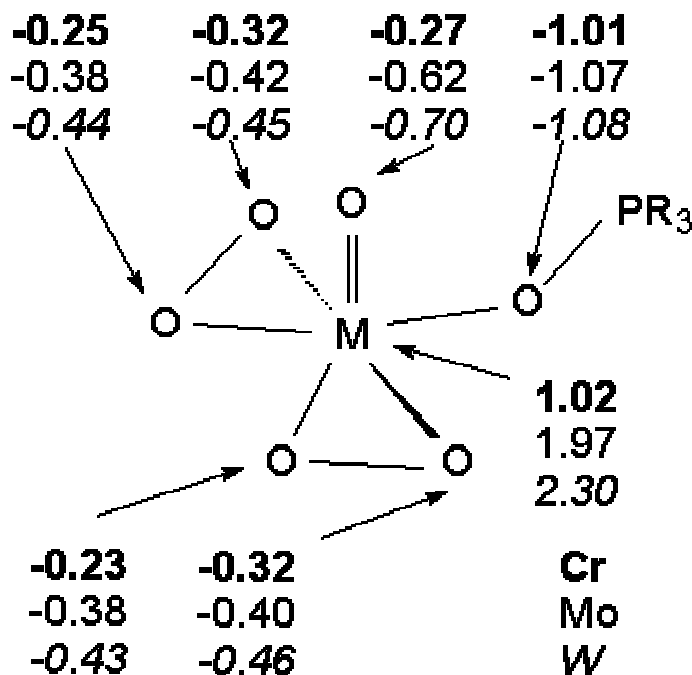


Abbildung 3-1. NBO-Partialladungen für $[MO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$; M = {Cr (**R 2**, fett), Mo (**R 1**, normaler Text), W (**R 3**, kursiv)}.

Tabelle 3-1. Grenzorbinaleenergien [eV] für HOMO und LUMO+1 der Diperoxokomplexe $[MO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$; M = {Mo (**1**), Cr (**2**), W (**3**)}; C(Ethylen)-O- und C-C-Abstände [\AA] in den TS, Verhältnis d/b [1] in der CDA der TS, Reaktionsenergien E_r [kcal/mol] und Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] für die Epoxidierung von Ethylen. Alle Energien auf B3LYP/III+// B3LYP/II-Niveau; ZPE-korrigierte (B3LYP/II) Werte in Klammern.^a

Nr.	M	HOMO	LUMO+1	C1-C2	C1-O	C2-O	d/b	E_r	E_a
1	Mo	-0.220	-0.034	1.362	2.031	2.136	1.76 ^b	-37.2 (-35.4)	16.9 (17.9)
2	Cr	-0.228	-0.082	1.363	2.038	2.091	1.63 ^c	-42.5 (-40.1)	21.8 (23.1)
3	W	-0.225	-0.001	1.361	2.071	2.136	1.86 ^d	-36.9 (-35.0)	14.5 (15.4)

^a Bei den Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen wurde der Basissatz STO-3G an den Methylgruppen verwendet. ^b $d = 0.237$, $b = 0.135$, $r = -0.312$, $\Delta = -0.004$. ^c $d = 0.237$, $b = 0.145$, $r = -0.318$, $\Delta = -0.005$. ^d $d = 0.233$, $b = 0.125$, $r = -0.301$, $\Delta = -0.005$.

Tabelle 3-2. Berechnete (B3LYP/III+// B3LYP/II) Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] für die Epoxidierung von Ethylen mit Diperoxokomplexen des Typs $[\text{MO}(\text{O}_2)_2(\text{OE}(\text{CH}_3)_3)]$; M = {Mo, W}; E = {N, P, As}. ZPE-korrigierte (B3LYP/II) Werte in Klammern.

Nr.	(i) M	(ii) L	(iii) E	(iv) R ^a	(v) R'	(vi) L'	(vii) X	E_a
1	Mo	O ₂	P	CH ₃	H	□	□	16.9 (17.9)
2	Cr	O ₂	P	CH ₃	H	□	□	21.8 (23.1)
3	W	O ₂	P	CH ₃	H	□	□	14.5 (15.4)
4	Mo	O ₂	N	CH ₃	H	□	□	17.8 (18.7)
5	Cr	O ₂	N	CH ₃	H	□	□	22.3 (23.3)
6	W	O ₂	N	CH ₃	H	□	□	15.1 (16.0)
7	Mo	O ₂	As	CH ₃	H	□	□	18.6 (19.6)
8	Cr	O ₂	As	CH ₃	H	□	□	22.0 (22.9)
9	W	O ₂	As	CH ₃	H	□	□	14.4 (15.3)

^a Bei den Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen wurde der Basissatz STO-3G an den Methylgruppen verwendet.

Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Die in Tabelle 3-1 aufgeführten berechneten Aktivierungsenergien der Epoxidierung von Ethylen mit $[\text{MO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ zeigen den folgenden Trend: Cr (23.1 kcal/mol) > Mo (17.9 kcal/mol) > W (15.4 kcal/mol). Traditionelle Werkzeuge der Quantenchemie wie Orbitalenergien und Partiaalladungen zur Vorhersage der Reaktivitäten scheinen hier zu versagen. Das überraschende Ergebnis für die drei Metallperoxide ist damit ein Härtetest für unser Donor-Akzeptor-Modell, die Charge-Decomposition-Analysis (CDA). Die Resultate der CDA sind ebenfalls in Tabelle 3-1 aufgeführt. Sie zeigen, dass der d/b -Wert der CDA und somit die Elektrophilie des Peroxosauerstoffs in der Reihenfolge Cr < Mo < W zunehmen. Weil das Olefin durch das Oxidans elektrophil angegriffen wird, korreliert die Elektrophilie vergleichbarer Sauerstofftransferreagentien mit deren Reaktivität. Die CDA spiegelt damit den Trend für die Reaktivität der Metallperoxide wider; dieser wird auch durch die *Summe* der Partiaalladungen $q(\text{M})+q(\text{O})+q(\text{O})$ an der *gesamten* Metalladioxolan-Gruppe $\text{M}(\text{O}_2)$ des freien Oxidans richtig vorhergesagt (Abbildung 3-1).

Die berechneten C-C- und C-O-Abstände der drei Übergangszustände weisen darauf hin, dass die Epoxidierung mit der Chromverbindung trotz der betragsmäßig größten Reaktionsenergie über einen späteren Übergangszustand verläuft als der Sauerstofftransfer für die beiden anderen Metallperoxide. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zum Hammond-Postulat und kann durch die größere O-Elektrophilie der Wolframverbindung erklärt werden:

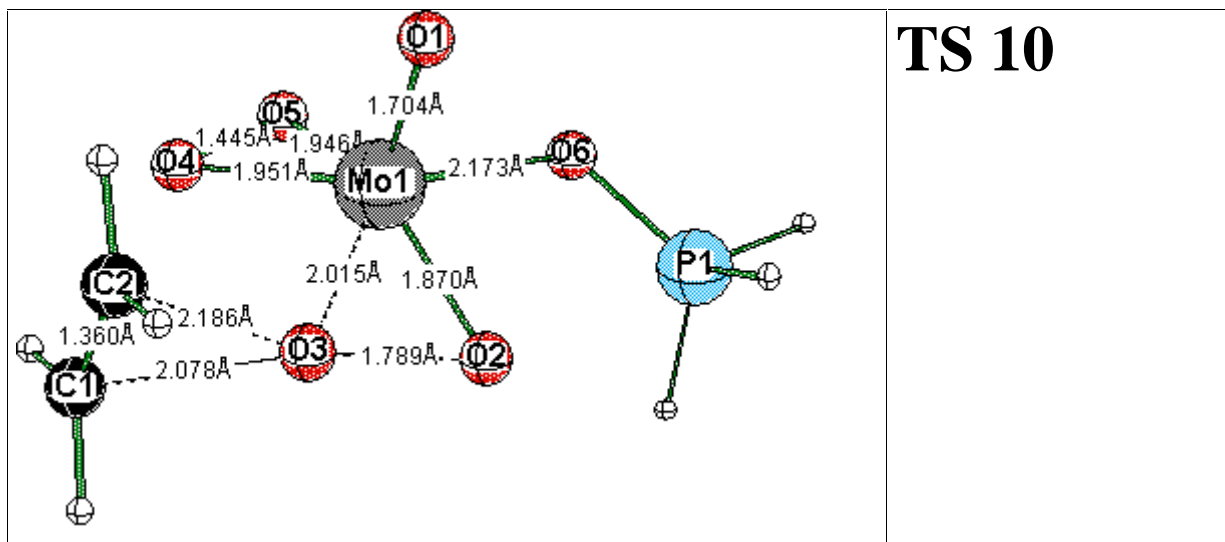
Je elektrophiler das Oxidans ist, desto früher wird der Übergangszustand durchlaufen. Projekt 4 enthält Analysen weiterer Sauerstofftransferreaktionen, die diesen Trend bestätigen werden.

(ii) Reaktivität von Monoperoxokomplexen. Die Epoxidierung von Olefinen mit einem Diperoxokomplex führt zum Oxiran und zum Monoperoxokomplex. Die Monoperoxoverbindung des Molybdäns spielt als aktives Oxidans keine Rolle,¹⁶ wohl aber die des Wolframs.¹⁶ Weil Monoperoxoverbindungen des Typs $[\text{MO}_2(\text{O}_2)(\text{OPR}_3)]$ sich bislang jedem Versuch, isoliert zu werden, erfolgreich entzogen, konnte bislang über die Ursachen der Inaktivität der Molybdänmonoperoxospezies nur spekuliert werden. Zwei Alternativen sind denkbar: *Erstens* könnte eine kinetische Labilität dazu führen, dass die Monoperoxoverbindungen schneller zerfallen als das Olefin zu oxidieren, beispielsweise durch einen intermolekularen Austausch der Peroxoliganden. *Zweitens* könnten die Monoperoxokomplexe einfach weniger reaktiv sein. Letztere Möglichkeit konnte mit den verfügbaren Ressourcen im Rahmen dieser Studie untersucht werden.

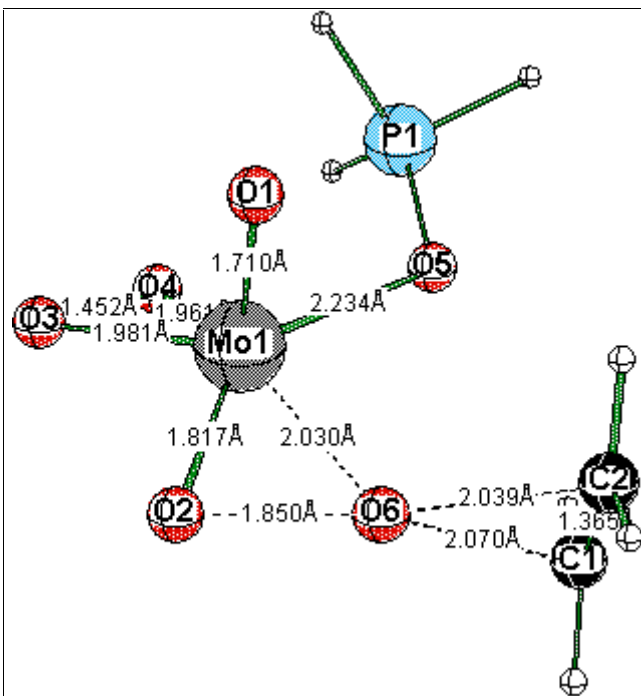
Tabelle 3-3 enthält die berechneten Aktivierungsenergien für die Übergangszustände der Epoxidierung von Ethylen durch Molybdändi- und -monoperoxokomplexe und die Resultate der CDA für diese Übergangszustände. Dabei wurden jeweils beide Regioisomere untersucht, d. h. ein Angriff *cis* bzw. *trans* zum OPR_3 -Liganden, da die Regioselektivität bei den Monoperoxokomplexen bisher unbekannt ist. Im Gegensatz zum *trans*-Angriff wird der *cis*-Angriff in den Abbildungen und Tabellen zusätzlich mit einem **c** gekennzeichnet. Abbildung 3-2 zeigt die optimierten Strukturen der Übergangszustände für die Molybdylperoxide $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)]$ (**TS 10** bzw. **TS 10c**) und $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPH}_3)]$ (**TS 12** bzw. **TS 12c**). Die Ergebnisse für die Diperoxokomplexe belegen, dass das *cis*-ständige Sauerstoffatom weniger elektrophil (**TS 10c**: $d/b = 1.60$) und damit deutlich weniger reaktiv ist ($E_a = 24.7$ kcal/mol) als das *trans*-ständige (**TS 10**: $d/b = 1.92$, $E_a = 15.2$ kcal/mol). Bei den Monoperoxokomplexen scheint dieses einfache Modell zu versagen: Auch hier ist der Sauerstoff *trans* zum Phosphanoxidliganden elektrophiler ($d/b = 2.00$ für **TS 12** gegenüber 1.68 für **TS 12a**, die Aktivierungsenergien sind jedoch für beide fast identisch (17.8 bzw. 18.0 kcal/mol). Der Grund hierfür lässt sich beim Betrachten der Strukturen des Di- und Monoperoxokomplex leicht erkennen (Abbildung 3-3): Während $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ (**R 10**) etwa gleich lange Mo-O(peroxo)-Bindungen aufweist, sind in $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)(\text{OPR}_3)]$ (**R 12**) die zum OPR_3 -Liganden *cis*-ständigen Mo-O(peroxo)-Bindungen stark aufgeweitet. Die Spaltung der Mo-O-Bindung in *cis*-Position wird bereits im Edukt vorweggenommen, was die vergleichsweise hohe Reak-

tivität trotz geringerer Elektrophilie erklärt. Die CDA erfasst diese Effekte natürlich nur partiell, sie spiegelt hauptsächlich die elektronische Struktur der O-O-Bindung wider. Bereits bei anderen Oxidationsreaktionen, die ebenfalls über eingeschnürte Übergangszustände ablaufen, hat Bach¹⁷ vor einer Vorhersage der Aktivierungsenergien allein aufgrund von Parametern der zu spaltenden O-O-Bindung gewarnt.

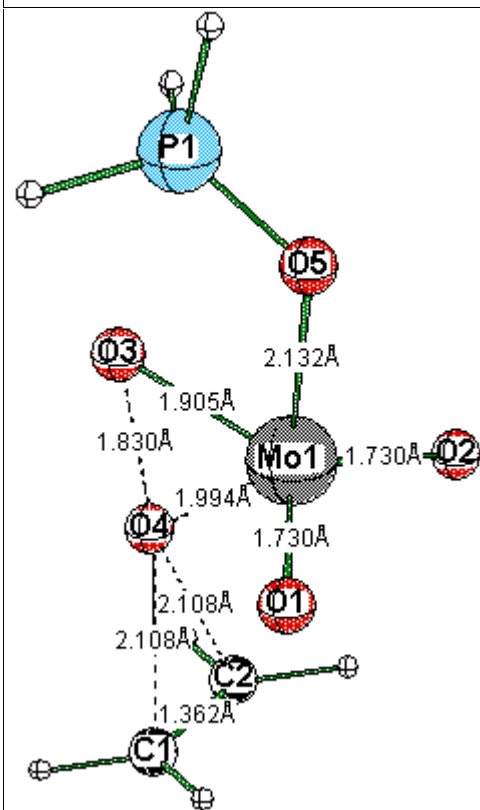
Für Molybdän wird eine deutlich geringere Reaktivität der Monoperoxokomplexe (**R 12**: $E_a = 17.8$ kcal/mol) im Vergleich zu den Diperoxokomplexen (**R 10**: $E_a = 15.2$ kcal/mol) vorhergesagt. Damit ist es wahrscheinlich, dass der Monoperoxokomplex im katalytischen Prozess schneller zur Diperoxospezies zurück oxidiert wird als er das Olefin epoxidiert. Anders sieht es bei Wolfram aus: Die Daten in Tabelle 3-4 zeigen, dass die Aktivierungsenergie für die Monoperoxoverbindung nur um 0.8 kcal/mol über der für die Diperoxoverbindung liegt. Somit sollten beide Wolframspezies als aktive Sauerstoffüberträger eine Rolle spielen.

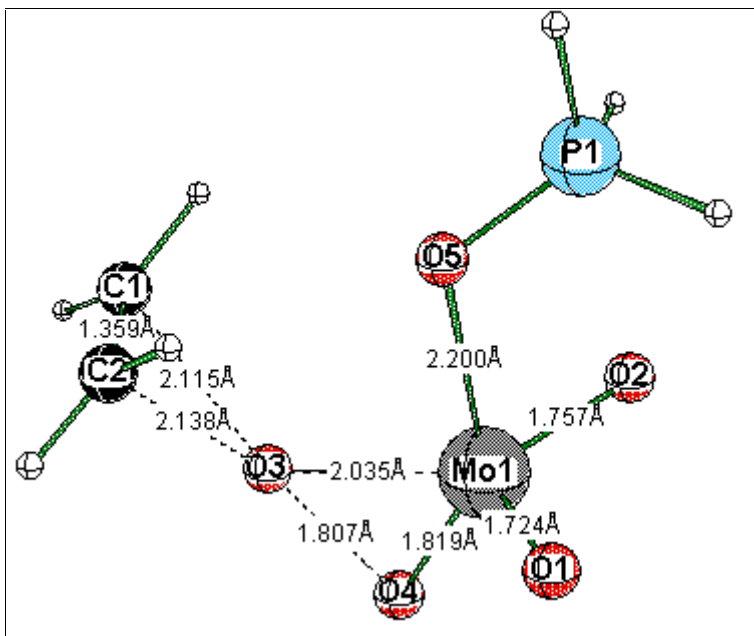


TS 10c



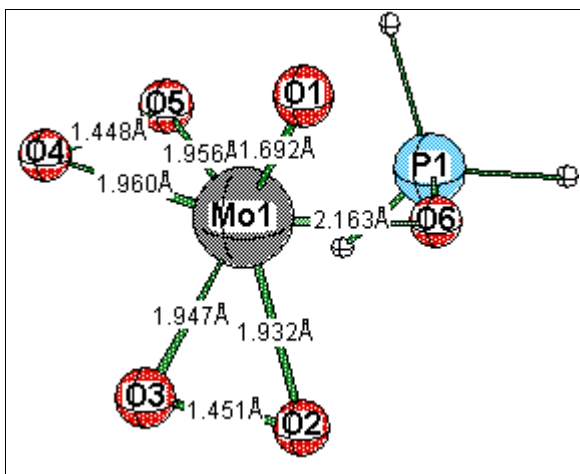
TS 12



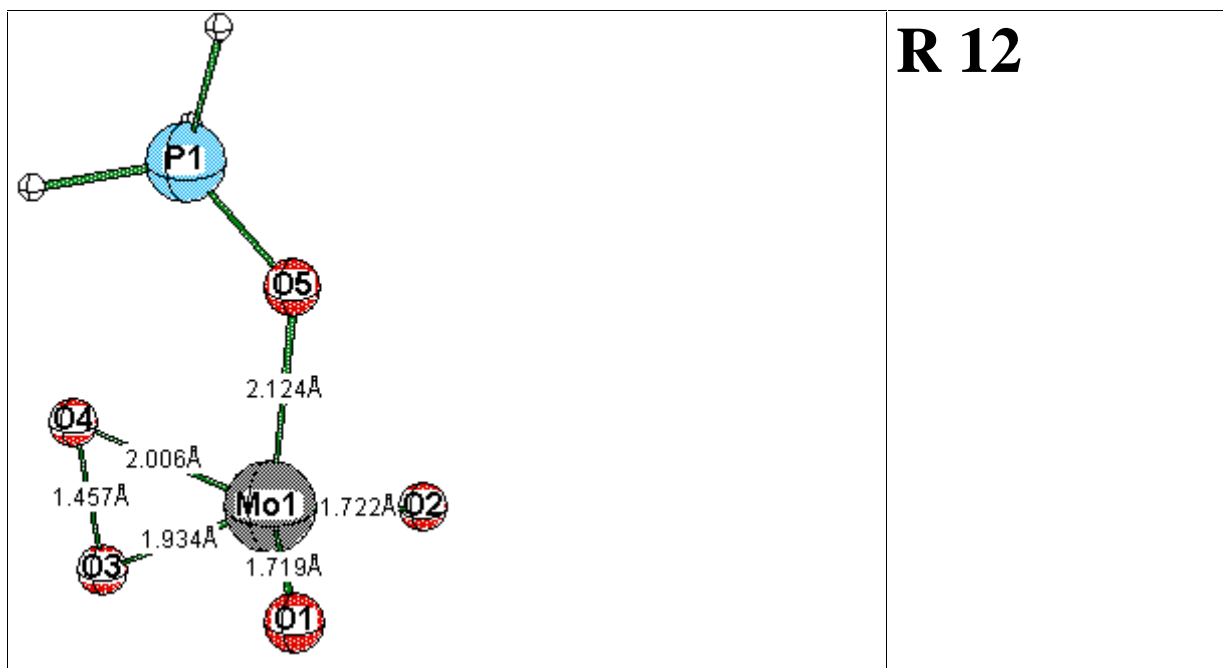


TS 12c

Abbildung 3-2. Optimierte Strukturen für die Übergangszustände **TS 10**, **TS 10c**, **TS 12** und **TS 12c** (B3LYP/II).



R 10



R 12

Abbildung 3-3. Optimierte Strukturen für die Moleküle **R 10** und **R 12** (B3LYP/II).

Tabelle 3-3. Berechnete Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] und CDA-Ergebnisse der Übergangszustände für die Ethylenepoxidierung mit dem Di- und Monoperoxokomplex [MoOL(O₂)(OPH₃)]; L = {O₂ (**R 10**), O (**R 12**)}. Hauptbeiträge in Klammern.

TS ^a	<i>d</i>	<i>b</i>	<i>d/b</i>	<i>r</i>	Δ	E_a
	C ₂ H ₄ →[M]O ₂	C ₂ H ₄ ←[M]O ₂		C ₂ H ₄ ↔[M]O ₂		
TS 10	0.223 (0.187) ^b	0.116 (0.063) ^c	1.92	-0.275	-0.005	14.2 (15)
TS 10c	0.230 (0.214) ^b	0.144 (0.052) ^c	1.60	-0.332	-0.005	23.8 (24)
TS 12	0.230 (0.227) ^b	0.115 (0.065) ^c	2.00	-0.288	-0.004	17.0 (17)
TS 12c	0.208 (0.192) ^b	0.124 (0.065) ^c	1.68	-0.283	-0.005	17.0 (18)

^a Übergangszustände für einen Angriff des Olefins auf ein zum Phosphanoxidliganden *cis*-ständiges Peroxosauerstoffatom wurden mit einem **c** gekennzeichnet. Bei allen anderen untersuchten Übergangszuständen erfolgt der Angriff des Olefins auf ein Sauerstoffatom *trans* zum OPH₃-Liganden. ^b HOMO→LUMO+1. ^c LUMO←HOMO.

Tabelle 3-4. Berechnete (B3LYP/III+// B3LYP/II) Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] für die Epoxidierung von Ethylen mit Molybdän- und Wolframdi- und -monoperoxokomplexen [MOLO₂(OPH₃)]; M = {Mo, W}; L = {O₂, O}. ZPE-korrigierte (B3LYP/II) Werte in Klammern.

Nr. ^a	(i) M	(ii) L	(iii) E	(iv) R	(v) R'	(vi) L'	(vii) X	E_a
10	Mo	O ₂	P	H	H	□	□	14.2 (15.2)
10c	Mo	O ₂	P	H	H	□	□	23.8 (24.7)
11	W	O ₂	P	H	H	□	□	11.9 (12.7)
12	Mo	O	P	H	H	□	□	17.0 (17.8)
12c	Mo	O	P	H	H	□	□	17.0 (18.0)
13	W	O	P	H	H	□	□	12.7 (13.5)

^a Übergangszustände für einen Angriff des Olefins auf ein zum Phosphanoxidliganden *cis*-ständiges Peroxosauerstoffatom wurden mit einem **c** gekennzeichnet. Bei allen anderen Übergangszuständen erfolgt der Angriff des Olefins auf ein Sauerstoffatom *trans* zum OPH₃-Liganden.

(iii) Einfluss des Pnictogenatoms E. Die Patente der BASF⁵ umfassen neben den Phosphanoxiden auch Amin- und Arsanoxide als tensidartige Liganden für die metallkatalysierte Epoxidierung im Zweiphasensystem. Deshalb untersuchen wir hier die Reaktivität der Diperoxoverbindungen [MO(O₂)₂(OE(CH₃)₃)] mit E = {N, P, As}. Tabelle 3-2 enthält die berechneten Aktivierungsenergien für die Metallzentren der Triade M = {Cr, Mo, W}. Für alle drei Metalle zeigt sich derselbe Trend, der bei den Molybdänperoxokomplexen am stärksten ausgeprägt ist: Die Komplexe mit den Phosphanoxidliganden sind etwas reaktiver als die analogen Amin- und Arsanoxidverbindungen. Wegen der geringeren Donorstärke der OPR₃-Liganden im Vergleich zu E = {N, As} ist der Phosphanoxidkomplex O-elektrophiler und reaktiver. Dieses Resultat steht mit semikinetischen Untersuchungen, d. h. Messungen der Olefinumsatzmenge nach einer bestimmten Reaktionszeit, in Einklang.⁶ Überraschenderweise kehrt sich dieser Trend im katalytischen Zweiphasensystem um;⁶ hier sind die Amin- und Arsanoxide die besten Liganden. Der Grund ist ein einfacher: Die Umsatzfrequenzen im katalytischen Zweiphasensystem werden nicht nur durch die intrinsische Reaktivität der Metallperoxide, sondern auch durch ihre Nernst-Verteilung in den beiden Phasen bestimmt. Die Amin- und Arsanoxide können als stärkere Donoren das Metallperoxid nach der Perhydrolyse besser in die organische Phase extrahieren, was den katalytischen Prozess trotz der höheren Aktivierungsbarriere der Epoxidierung infolge der höheren Katalysatorkonzentration in der organischen Phase beschleunigt.

(iv) Einfluss der Substituenten R am Pnictogenoxid. In der Praxis werden amphiphile Pnictogenoxide mit langen Alkylketten *n*-C_kH_{2k+1} als Liganden für die Epoxidierung im Zweiphasensystem eingesetzt.⁶ Die Umsatzfrequenzen hängen stark von der Kettenlänge *k* ab; sie steigen zunächst mit zunehmendem *k* stark an und bleiben ab *k* = 8 konstant.¹⁸ Die entscheidende Frage dabei ist, ob die Kettenlänge die Reaktivität des Peroxokomplex beeinflusst oder nur das Nernst-Verteilungsgleichgewicht des Katalysators in den beiden Phasen. Daher präsentieren wir hier die berechneten Aktivierungsenergien der Epoxidierung von Ethylen mit [MoO(O₂)₂(OPR₃)] für R = {H, CH₃, C₂H₅} (Tabelle 3-5). Beim Übergang vom Phosphanoxid (R = H, *E_a* = 15.2 kcal/mol) zum Trimethylphosphanoxid (R = CH₃ *E_a* = 17.5

kcal/mol) sinkt erwartungsgemäß die Reaktivität, da die Methylgruppen am Phosphoratom die Elektronendichte am Reaktionszentrum erhöhen. Erfreulich ist das Ergebnis für $R = C_2H_5$: Die Aktivierungsenergie steigt lediglich um 0.4 kcal/mol. Längere Alkylketten als $k = 1$ beeinflussen somit nur die Konzentration des Katalysators $[MoO(O_2)_2(OP(n-C_kH_{2k+1}))_3]$ in den beiden Phasen und nicht dessen Reaktivität. Trimethylphosphanoxid ist in den hier durchgeführten Rechnungen ein ausgezeichnetes Modell für den tensid-artigen Liganden.¹⁹

Da Mimoun in seiner Pionierarbeit den hmpa-Liganden eingesetzt hat, untersuchen wir auch die Reaktivität für $R = N(CH_3)_2$. Das Endergebnis dieser aufwändigen Rechnungen liegt noch nicht vor; der bisherige Verlauf der Geometrieoptimierung zeigt, dass die Dimethylaminogruppen des koordinierten hmpa-Liganden die charakteristische Konformation aufweisen, die für Tris(dimethylamino)phosphan und Triaminophosphan gefunden²⁰ und mithilfe eines anomeren Effektes erklärt wurde.²¹

Tabelle 3-5. Berechnete (B3LYP/III+// B3LYP/II) Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] für die Epoxidierung von Ethylen mit $[MO(O_2)_2(OPR_3)]$; $R = \{H, CH_3, C_2H_5\}$. ZPE-korrigierte (B3LYP/II) Werte in Klammern.

Nr.	(i) M	(ii) L	(iii) E	(iv) R	(v) R'	(vi) L'	(vii) X	E_a
10	Mo	O ₂	P	H	H	□	□	14.2 (15.2)
1	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	□	□	16.9 (17.9)
14	Mo	O ₂	P	CH ₃	H	□	□	16.6 (17.5)
15	Mo	O ₂	P	C ₂ H ₅	H	□	□	17.1 (17.9)

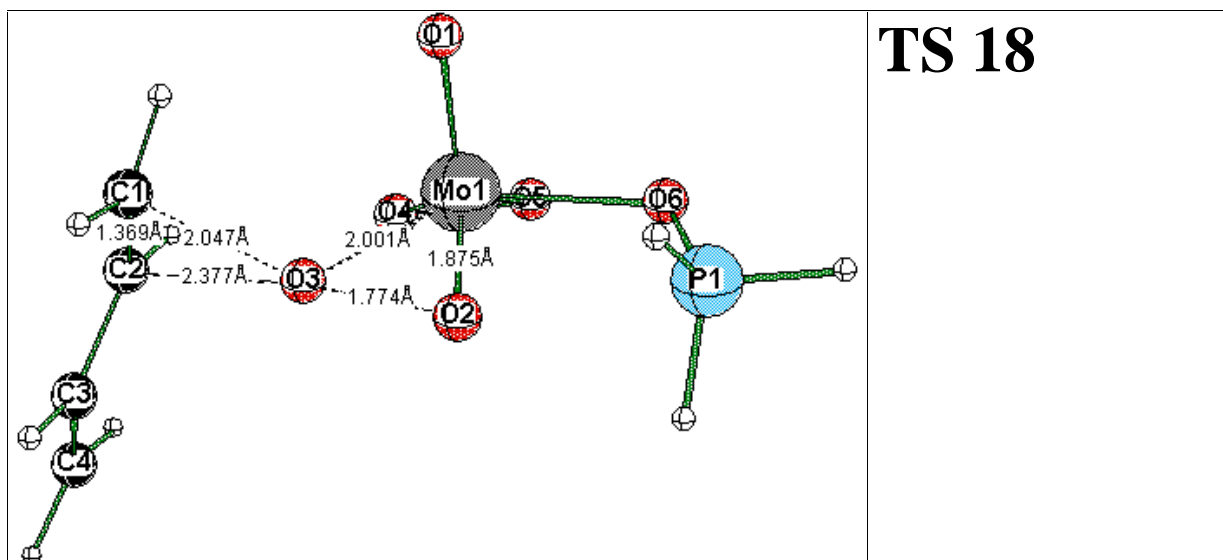
^a Bei den Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen wurde der Basissatz STO-3G an den Methylgruppen verwendet.

(v) Einfluss der Substituenten R' am Olefin. Bisher wurde nur Ethylen in den quantenchemischen Untersuchungen zur homogenkatalysierten Epoxidierung als Modell für das Olefin verwendet. Für die Praxis ist das homogenkatalytische Verfahren für die Ethylenepoxidierung jedoch bedeutungslos. Mit der heterogenkatalytischen Epoxidierung an Silberoberflächen steht für Ethylen eine kostengünstige Methode zur Verfügung.²² Diese ist jedoch wegen Chemoselektivitätsproblemen auf alkylsubstituierte Olefine nicht anwendbar, da die allylischen C-H-Bindungen bevorzugt oxidiert werden.²² Wir erweitern hier unsere Studie der $[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ -katalysierten Epoxidierung auf eine Reihe von Olefinen C_2H_3R' mit den Substituenten $R' = \{H, CH_3, CF_3, CH=CH_2, C_6H_5\}$. Weil Versuche, durch den Einsatz chiraler Phosphanoxidliganden eine Enantiofacialeselektivität der Olefinepoxidierung zu induzie-

ren, nicht zum Erfolg führten,¹⁸ haben wir nur einen der vier diastereomeren Übergangszustände, die beim Angriff des zum Phosphanoxidliganden *trans*-ständigen Sauerstoff der Peroxofunktion möglich sind, willkürlich ausgewählt und für alle Substituenten R' optimiert (Schema 3-1). Da die dominierende Wechselwirkung im Übergangszustand die Donierung vom Olefin-HOMO in das LUMO+1 des Metallperoxids ist, sollten elektronenliefernde Substituenten R' am Olefin dessen HOMO-Energie erhöhen und damit die Reaktion beschleunigen und *vice versa*. Die Prognose trifft zu: Die Aktivierungsenergie ist für 3,3,3-Trifluorpropen (17.2 kcal/mol) größer als für Ethylen (15.2 kcal/mol), während Propylen schneller epoxidiert wird ($E_a = 12.9$ kcal/mol). Mehrere Alkylsubstituenten an der Doppelbindung sollten die Reaktion stärker beschleunigen. Auch die π -Konjugation in Butadien und Styren beschleunigt die Reaktion leicht. Zwar sinken die Koeffizienten der Basissatzorbitale an den C-Atomen im Olefin-HOMO aufgrund der Konjugation, aber die Erhöhung der HOMO-Energie des Olefins kompensiert diesen Effekt.²³ Der in Abbildung 3-4 dargestellte Übergangszustand **TS 18** für *trans*-Butadien zeigt, dass die Epoxidierung von konjugierten C=C-Doppelbindungen stark asynchron verläuft: Die C-O-Bindung am Kohlenstoffatom C1, das zum Vinylsubstituenten in β -Position steht, wird zuerst geknüpft, da dieses Atom den größeren Koeffizienten im HOMO aufweist.²⁴

Tabelle 3-6. Berechnete (B3LYP/III+// B3LYP/II) Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] für die Epoxidierung von Olefinen $\text{CH}_2=\text{CHR}$, $\text{R}' = \{\text{H}, \text{CF}_3, \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\}$, mit $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPH}_3)]$. ZPE-korrigierte (B3LYP/II) Werte in Klammern.

Nr.	(i) M	(ii) L	(iii) E	(iv) R	(v) R'	(vi) L'	(vii) X	E_a
10	Mo	O ₂	P	H	H	□	□	14.2 (15.2)
16	Mo	O ₂	P	H	CF ₃	□	□	16.9 (17.2)
17	Mo	O ₂	P	H	CH ₃	□	□	12.4 (12.9)
18	Mo	O ₂	P	H	CH=CH ₂	□	□	12.6 (7.4)
19	Mo	O ₂	P	H	C ₆ H ₅	□	□	12.0 (12.5)



TS 18

Abbildung 3-4. Optimierte Struktur für den Übergangszustand **TS 18** (B3LYP/II).

(vi) **Einfluss weiterer Liganden L' am Metallzentrum.** Die Epoxidierung von Olefinen mit Diperoxokomplexen des Typs $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$ kann in verschiedenen Systemen erfolgen. Die Pionierarbeit von Mimoun²⁶ wurde *stöchiometrisch-einphasig* in organischer Phase durchgeführt. Die Methode der BASF⁵ zur Epoxidierung ist *katalytisch-zweiphasig*, wobei der Diperoxokomplex in der wässrigen Phase durch Perhydrolyse gebildet wird und in der organischen Phase das Olefin oxidiert. Alle bisher in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beziehen sich auf die Epoxidierung in der organischen Phase in Abwesenheit weiterer Donorliganden. Es gibt jedoch noch ein drittes, *katalytisch-einphasiges* System:⁷ Hier verläuft die Epoxidierung in wässriger Phase in Gegenwart von Wasserstoffperoxid. In einem ähnlichen Katalysatorsystem, das Thiel²⁵ im Detail untersucht hat, werden *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidans und Molybdänverbindungen des Mimoun-Typs mit 3-Pyrazolylpyridin-N,N'-liganden als Katalysatoren eingesetzt. Auch die Olefinepoxidierung mit Methyloxodiperoxorhenium(VII)-Verbindungen des Herrmann-Typs^{12a} erfolgt *katalytisch-einphasig*. In diesen Systemen können Wasser und Wasserstoffperoxid am Metallzentrum koordinieren und die Reaktivität des Katalysators signifikant beeinflussen. Deshalb untersuchen wir hier den Einfluss eines weiteren Liganden $\text{L}' = \{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2\}$ auf die Stabilität und Reaktivität von Diperoxoverbindungen des Typs $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)\text{L}']$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-7 zusammengestellt. Die Koordination von Wasser und Wasserstoffperoxid an $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OP}(\text{CH}_3)_3)]$ verläuft mit -8.6 bzw. -12.6 kcal/mol exotherm. Die Koordination des neuen Liganden erhöht die Elektronendichte am Metallzentrum und an den Peroxoliganden, wodurch die Reaktivität sinken sollte. Für den Komplex **C 23** mit einem zusätzlichen

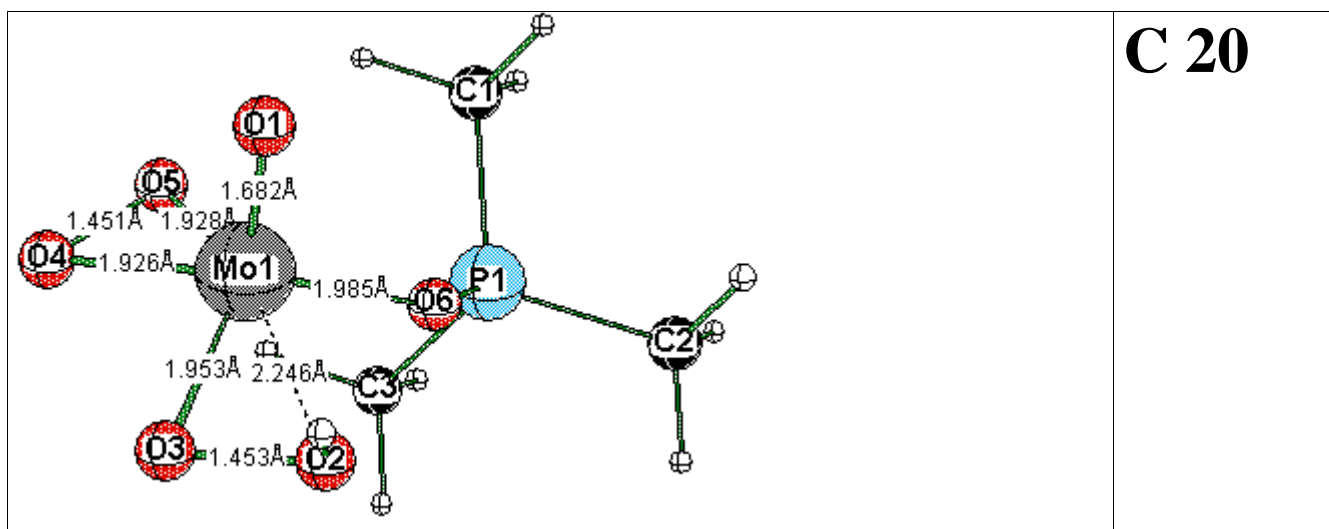
H₂O₂-Liganden konnte kein TS optimiert werden, denn der Olefin-Angriff auf O₃ bewirkt die Dissoziation des Wasserstoffperoxidliganden. Die Erwartung einer Absenkung der Reaktivität für den Aquakomplex **C 22** wird jedoch bestätigt: Die Aktivierungsenergie steigt auf 24.2 kcal/mol. Die vollständige Inhibierung des Molybdänkatalysators durch Koordination eines weiteren Liganden ab einer Donorzahl von etwa 20 *versus* SbCl₅ wurde schon früh erkannt.²⁶ Als Ursache wurde damals fälschlicherweise die Blockierung einer freien Koordinationsstelle für das Olefin angenommen und nicht eine Verminderung der Elektrophilie durch einen weiteren starken Donorliganden. Interessanterweise erhöht die Koordination eines Aqualiganden an Methyloxodiperorhenium(VII) die Aktivierungsenergie der Olefinepoxidierung nur leicht.¹³ In einer aktuellen, experimentellen und theoretischen Studie von Kühn und Rösch²⁷ konnte sogar gezeigt werden, dass Pyridin- und Pyrazolliganden die Re-katalysierte Olefinepoxidierung beschleunigen.

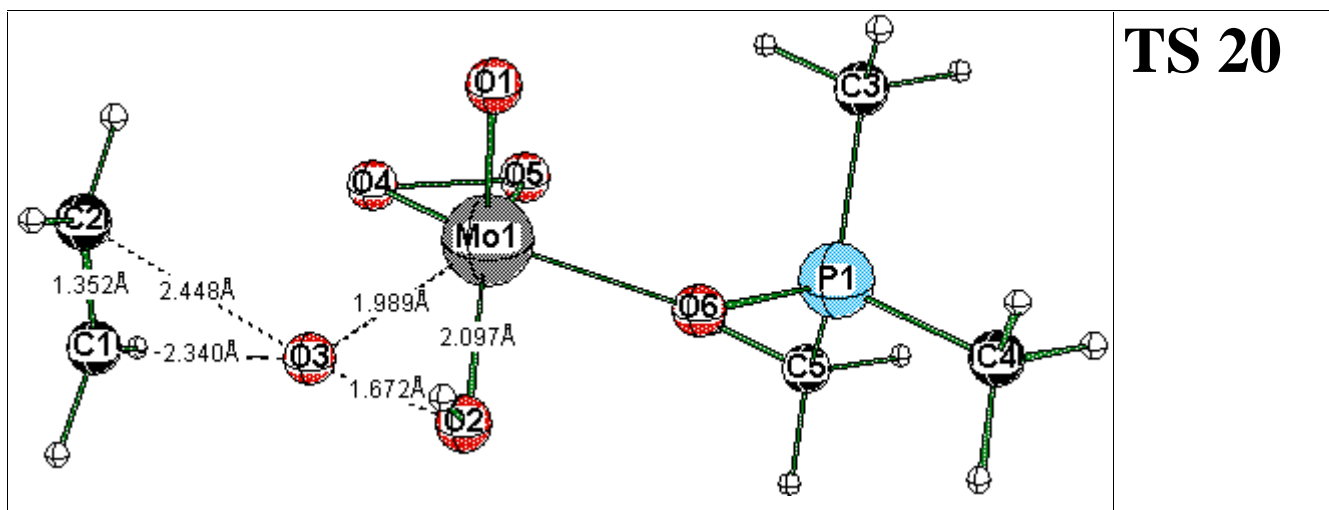
Tabelle 3-7. Berechnete (B3LYP/III+// B3LYP/II) Stabilisierungsenergien E_s [kcal/mol] für die Addition von $L' = \{\square, H_2O, H_2O_2, OH^-, OOH^-\}$ bzw. $X = \{\square, H^+, SiH_3^+\}$ an $[MoO(O_2)(O_2)(OPR_3)]$ und Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] für die Epoxidierung von Ethylen mit $[MoO(O_2-X)(O_2)(OPR_3)L']$ sowie mit dem Dimer $[MoO(O_2)(O_2)(OPR_3)]_2$. ZPE-korrigierte (B3LYP/II) Werte in Klammern. Die stabilisierten Komplexe werden mit **C** bezeichnet, die Übergangszustände mit **TS**.

Nr.	(i) M	(ii) L	(iii) E	(iv) R	(v) R'	(vi) L'	(vii) X	C E_s	TS E_a
1	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	□	□		16.9 (17.9)
20	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	□	H ⁺	-211.9 (-204.8)	0.8 (1.4)
21	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	□	SiH ₃ ⁺	-87.4 (-84.9)	0.9 (0.7)
22	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	H ₂ O	□	-11.6 (-8.6)	23.8 (24.2)
23	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	H ₂ O ₂	□	-15.0 (-12.6)	--- ^b
24	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	H ₂ O	H ⁺	-230.3 (-220.5)	2.1 (2.7)
25	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	OH ⁻	H ⁺	-2.1 (0.3) ^c	---
26	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	H ₂ O ₂	H ⁺	-227.7 (-218.4)	4.5 (4.3)
27	Mo	O ₂	P	CH ₃ ^a	H	OOH ⁻	H ⁺	-3.3 (-1.4) ^d	---
10	Mo	O ₂	P	H	H	□	□		14.2 (15.2)
28	Mo	O ₂	P	H	H	dimer		-22.9 (-21.1)	20.4 (21.3)

^a Bei den Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen wurde der Basissatz STO-3G an den Methylgruppen verwendet. ^b Der H₂O₂-Ligand dissoziiert während des Olefinangriffs vom Metall. Es wurde kein Übergangszustand gefunden. ^c Energie relativ zu $[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)] + H_2O$. Mit dem intramolekularen Protonentransfer **C 22** → **C 25** erfolgt eine ($\eta^2 \rightarrow \eta^1$)-haptotrope Verschiebung des protonierten Peroxoliganden. Die Epoxidierung läuft wahrscheinlich nach einem anderen Mechanismus ab. ^d Energie relativ zu $[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)] + H_2O_2$. Mit dem intramolekularen Protonentransfer **C 23** → **C 27** erfolgt eine ($\eta^2 \rightarrow \eta^1$)-haptotrope Verschiebung des protonierten Peroxoliganden. Die Epoxidierung läuft wahrscheinlich nach einem anderen Mechanismus ab.

(vii) **Aktivierung der Peroxofunktion durch Brönsted- und Lewis-Säuren X.** Weil das Olefin durch das Metallperoxid elektrophil angegriffen wird, sollte die Protonierung eines Peroxosauerstoffs die Orbitale des Metallperoxids absenken und dessen Reaktivität erhöhen. Die Protonierung kann an verschiedenen Positionen erfolgen: am Oxoliganden, an einem der Peroxoliganden oder am Phosphanoxid. Aus rechenzeitökonomischen Gründen untersuchen wir hier nur die Protonierung eines Peroxosauerstoffs in *cis*-Position zum Phosphanoxidligenanden und den Angriff des Olefins auf das zum OPR₃-Liganden *trans*-ständige Sauerstoffatom desselben Peroxoliganden. Die optimierten Strukturen des protonierten Komplexes [MoO(O₂)(OOX)(OP(CH₃)₃)]⁺; X = H⁺; (**C 20**) und des Übergangszustands **TS 20** für die Ethylenepoxidierung sind in Abbildung 3-5 gezeigt. Durch die Protonierung wird die Mo-O₂-Bindung in **C 20** etwas aufgeweitet; die η²-Peroxofunktion bleibt jedoch intakt. Bemerkenswert sind die langen C(Ethylen)-O-Abstände in **TS 20**. Der Einfluss des Protons auf die Reaktivität ist spektakulär (Tabelle 3-7): Die Aktivierungsenergie sinkt von 17.9 kcal/mol auf 1.4 kcal/mol. Die berechnete Protonenaffinität in der Gasphase (204.8 kcal/mol) kann natürlich die Verhältnisse in Lösung nicht repräsentieren. Eines aber ist klar: Wenn die Peroxofunktion protoniert wird, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark an. Die Möglichkeit der Aktivierung von anderen elektrophilen Oxidantien wie Dioxiranen durch Protonierung ist bereits bekannt;²⁸ ein Effekt in dieser Größenordnung ist jedoch neu. Die Ergebnisse in Projekt 4 werden zeigen, dass Metallperoxide wie [MoO(O₂)₂(OPR₃)] deutlich elektrophiler sind als Dioxirane. Deshalb sollten jene Oxidantien durch Protonierung viel stärker aktiviert werden können. Lewis-Säuren wie Silylkationen sollten denselben Einfluss auf die Reaktivität wie Protonen zeigen. Deshalb haben wir die Rechnungen auch für X = SiH⁺ durchgeführt. Ergebnis: Die berechnete Aktivierungsenergie sinkt sogar unter 1 kcal/mol (Tabelle 3-7).





TS 20

Abbildung 3-5. Optimierte Strukturen für **C 20** und **TS 20** (B3LYP/II).

Für das katalytische Zweiphasensystem der BASF⁵ wurde postuliert,⁶ dass neben dem Monomer $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]_n$ ($n = 1$) auch eine dinucleare, $(\mu_2, \eta^1: \eta^2\text{-O}_2)$ -verbrückte Spezies ($n = 2$) katalytisch aktiv ist. Aufgrund der hier gewonnenen Erkenntnisse erscheint dieser Vorschlag diskutabel: Erstens sollte das Dimer deutlich stabiler sein als das Monomer.⁶ Zweitens sollte das Dimer durch die Koordination des Metallatoms an der Peroxofunktion aktiviert werden, andererseits aber durch die Koordination des Peroxoliganden am Metallzentrum deaktiviert werden. Abbildung 3-6 zeigt die optimierte Struktur der dinuclearen Spezies **C 28** und eines Übergangszustands **TS 28** für $R = \text{H}$. Auch hier war mit den verfügbaren Ressourcen nur die Optimierung des plausibelsten TS möglich, nämlich der Angriff des Olefins auf das zum Phosphanoxid *trans*-ständige Sauerstoffatom des durch $(\mu_2, \eta^1: \eta^2\text{-O}_2)$ -Verbrückung aktivierten Peroxoliganden. Die berechneten relativen Energien sind ebenfalls in Tabelle 3-7 enthalten. Die Rechnungen belegen, dass die Dimerisierung mit -21.1 kcal/mol deutlich exotherm verläuft. Die Aktivierungsenergie liegt mit 21.3 kcal/mol zwar höher als beim Monomer (15.2 kcal/mol für $R = \text{H}$), aber deutlich unter der Aktivierungsenergie für den Aquakomplex. Diese Resultate stützen die These einer möglichen Beteiligung des dinuclearen Komplexes am katalytischen Prozess.

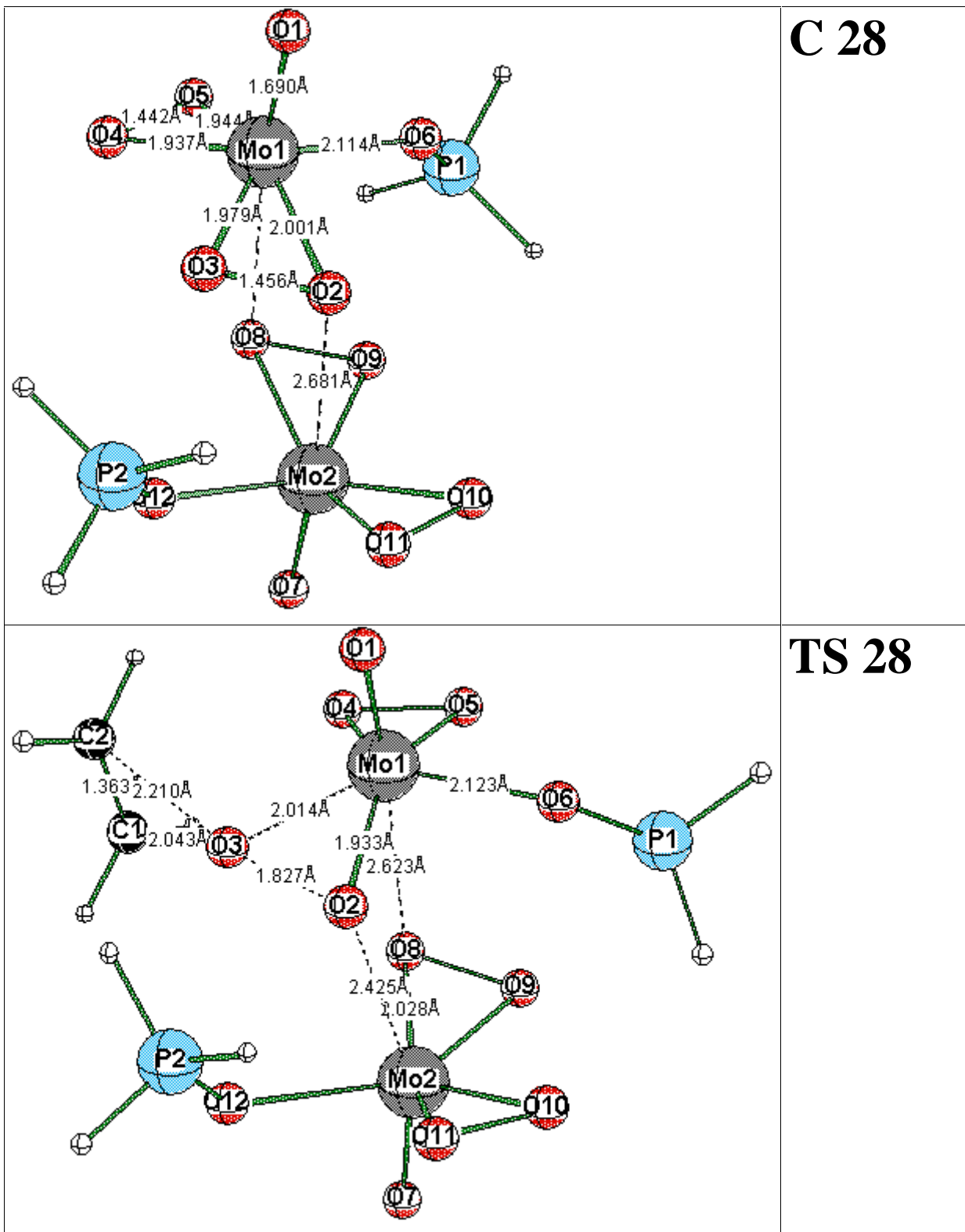


Abbildung 3-6. Optimierte Strukturen für C 28 und TS 28 (B3LYP/II).

Welches Geheimnis steckt aber hinter der katalytischen Aktivität im wässrigen Einphasensystem? Wie im Abschnitt (vi) gezeigt wurde, ist die Koordination eines Aqualiganden an $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OP}(\text{CH}_3)_3)]$ deutlich exotherm. Die entstehenden hydratisierten Komplexe sind

inaktiv, aber auch hier könnte eine Protonierung der Peroxofunktion die Reaktivität drastisch erhöhen. Tatsächlich ist dies der Fall: Die berechneten Aktivierungsenergien der Ethylenepoxidierung mit $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{OOH}^+)(\text{OP}(\text{CH}_3)_3)\text{L}']$ betragen nur 2.7 kcal/mol für $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$ und 4.3 kcal/mol für $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}_2$. Kürzlich konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität von Hydroperoxotitan(IV)-Verbindungen bei der Epoxidierung viel weniger empfindlich gegenüber einer koordinativen Absättigung am Metallzentrum und, damit verbunden, gegenüber einer Absenkung der O-Elektrophilie ist als die Reaktivität von η^2 -Peroxotitan(IV)-Verbindungen.²⁹ Neben einem denkbaren intermolekularen Protonentransfer, der der Epoxidierung vorausgeht, könnte auch ein intramolekularer Protonentransfer vom koordinierten Aqua- oder Wasserstoffperoxidliganden auf die Peroxofunktion erfolgen: Die Untersuchungen zeigen, dass ein solcher Protonentransfer vom Aqua- bzw. Wasserstoffperoxidliganden auf die Peroxofunktion 8.9 kcal/mol (**C 22** \rightarrow **C 25**) bzw. 11.2 kcal/mol (**C 23** \rightarrow **C 27**) Energie kostet (Tabelle 3-7). Interessanterweise ist der intramolekulare Protonentransfer an eine haptotrope Verschiebung des Peroxoliganden gekoppelt: Das betroffene Metalladioxiransystem $\text{M}(\text{O}_2)$ in **C 22** bzw. **C 23** wird geöffnet; Spezies des Typs $[\text{MoO}(\eta_2\text{-O}_2)(\eta_1\text{-OOH})(\text{OP}(\text{CH}_3)_3)\text{L}']$ mit $\text{L}' = \text{OH}$ (**C 25**) bzw. $\eta_1\text{-O}_2\text{H}$ (**C 27**) sind die Folge. Die optimierte Struktur von **C 27** ist in Abbildung 3-7 gezeigt. Die Hypothese, dass die Olefinepoxidierung mit den hier untersuchten Peroxoverbindungen nach dem Sharpless-Mechanismus abläuft, ist für die Verbindungen **C 25** und **C 27** anfechtbar, weil die Mo-O₂-Bindungen während der Epoxidierung geknüpft werden müssten. Andere Reaktionsmechanismen kommen für den Sauerstofftransfer infrage, wie sie insbesondere von Sharpless,³⁰ Sheldon³¹ und Thiel²⁵ für metallkatalysierte Epoxidierungen mit Alkylhydroperoxiden vorgeschlagen wurden. Aus rechenzeitökonomischen Gründen können wir hierzu zurzeit noch keine systematischen Untersuchungen durchführen; diese sind jedoch für die Zukunft geplant.

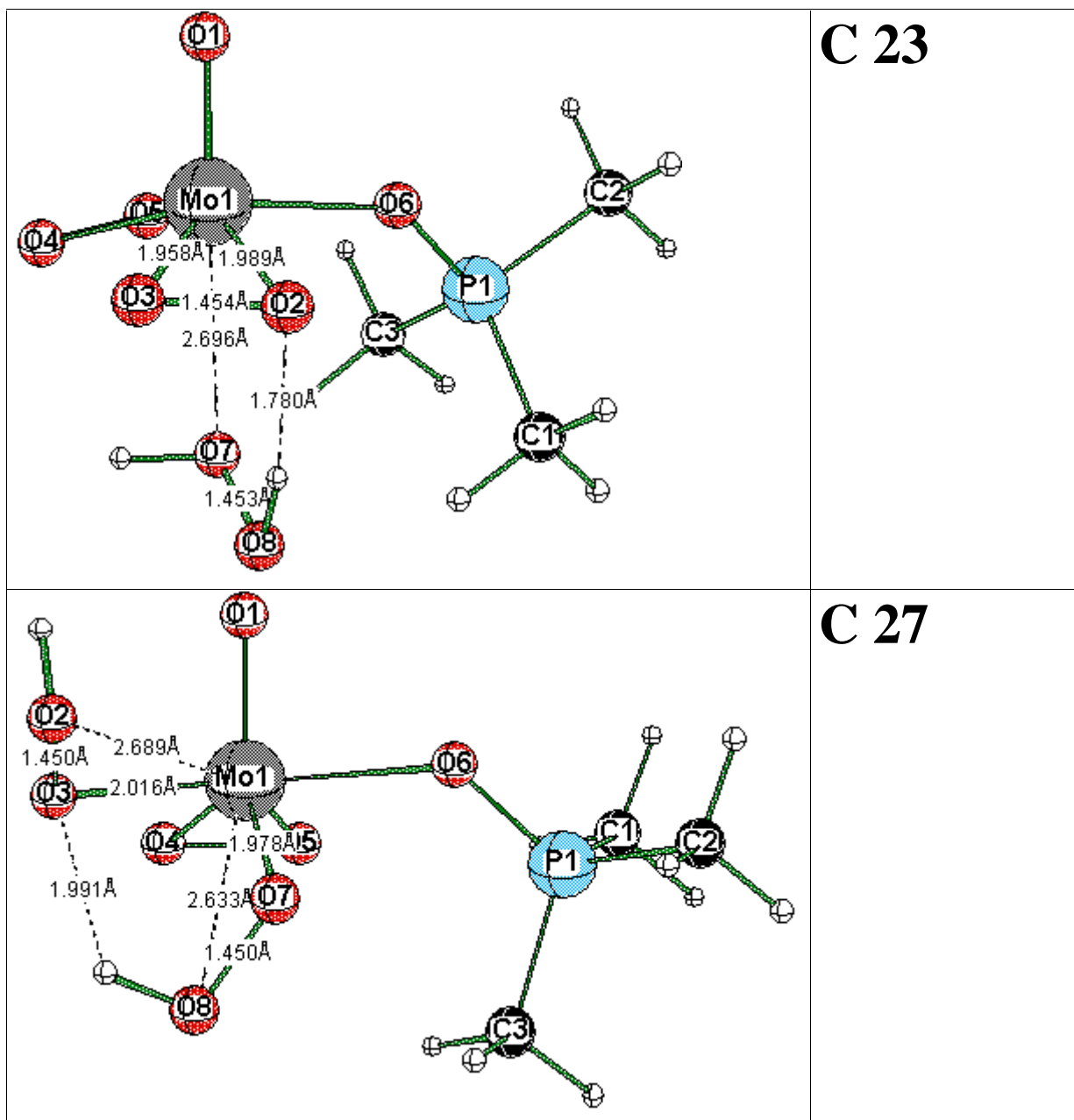


Abbildung 3-7. Optimierte Strukturen für C 23 und C 27 (B3LYP/II).

Ergänzendes Material

Tabelle 3-8 enthält die berechneten absoluten Energien für alle optimierten Strukturen.

Tabelle 3-8. Berechnete Gesamtenergien E_{tot} (II) (B3LYP/II) und E_{tot} (III+) (B3LYP/III+//B3LYP/II) [au], Nullpunktsenergien ZPE (B3LYP/II) [kcal/mol] und Zahl i der imaginären Frequenzen der optimierten Strukturen.^a

Nr.	Sym.	E_{tot} (II)	E_{tot} (III+)	ZPE	i
R 1	C_1	-978.55769	-980.00095	89.9	0

R 2	C_1	-997.25014	-998.68382	90.2	0
R 3	C_1	-978.89839	-980.35047	89.7	0
R 4	C_1	-691.82986	-693.28327	94.7	0
R 5	C_1	-710.52321	-711.96670	95.4	0
R 6	C_1	-692.16964	-693.63286	94.6	0
R 7	C_1	-2870.57266	-2872.02123	87.9	0
R 8	C_1	-2889.26462	-2890.70248	88.7	0
R 9	C_1	-2870.91367	-2872.37164	87.8	0
R 10	C_1	-861.94379	-861.99294	30.8	0
R 11	C_1	-862.28119	-862.34164	30.8	0
R 12	C_1	-786.80163	-786.85112	28.8	0
R 13	C_1	-787.13843	-787.19658	28.8	0
R 14	C_1	-979.95041	-980.00142	85.1	0
R 15	C_1	-1097.88628	-1097.93837	139.7	0
C 20	C_1	-978.90905	-980.33860	96.9	0
C 21	C_1	-1269.64054	-1271.07232	106.4	0
C 22	C_1	-1054.99086	-1056.44052	106.1	0
C 23	C_1	-1130.11674	-1131.57003	108.7	0
C 24	C_1	-1055.35080	-1056.78903	112.9	0
C 25	C_1	-1054.97242	-1056.42546	105.5	0
C 26	C_1	-1130.46838	-1131.90903	115.6	0
C 27	C_1	-1130.09949	-1131.55139	108.2	0
C 28	C_i	-1723.92615	-1724.02234	63.3	0
TS 1	C_1	-1057.11555	-1058.56563	122.9	1
TS 2	C_1	-1075.80212	-1077.24069	123.7	1
TS 3	C_1	-1057.46020	-1058.91907	122.7	1
TS 4	C_1	-770.38692	-771.84660	127.8	1
TS 5	C_1	-789.07350	-790.52276	128.5	1
TS 6	C_1	-770.73163	-772.20053	127.7	1
TS 7	C_1	-2949.12954	-2950.58319	121.0	1
TS 8	C_1	-2967.81543	-2969.25911	121.7	1
TS 9	C_1	-2949.47520	-2950.94041	120.8	1
TS 10	C_1	-940.50766	-940.56203	63.9	1
TS 10c	C_1	-940.49141	-940.54660	63.8	1
TS 11	C_1	-940.85008	-940.91435	63.9	1
TS 12	C_1	-865.36076	-865.41563	61.6	1
TS 12c	C_1	-865.36016	-865.41558	61.9	1
TS 13	C_1	-865.70478	-865.76799	61.7	1
TS 13c	C_1	-865.70313	-865.76681	61.9	1
TS 14	C_1	-1058.51032	-1058.56656	118.0	1
TS 15	C_1	-1176.44509	-1176.50273	172.6	1
TS 16	C_1	-1277.54048	-1277.61785	67.3	1
TS 17	C_1	-979.82971	-979.88483	81.6	1
TS 18	C_1	-1017.91287	-1017.97089	84.9	1
TS 19	C_1	-1171.56655	-1171.62907	115.2	1
TS 20	C_1	-1057.49420	-1058.92894	129.6	1
TS 21	C_1	-1348.22704	-1349.66259	139.2	1
TS 22	C_1	-1133.53655	-1134.99417	138.5	1
TS 24	C_1	-1133.93464	-1135.37731	145.6	1
TS 26	C_1	-1209.04751	-1210.49358	147.7	1

TS 28	C_1	-1802.48299	-1802.58143	96.3	1
CH ₂ =CH ₂	D_{2h}	-78.58582	-78.59165	32.1	0
CH ₂ =CHCF ₃	C_s	-415.62167	-415.65186	36.2	0
CH ₂ =CHCH ₃	C_s	-117.90521	-117.91163	50.2	0
<i>trans</i> -Butadien	C_{2h}	-155.99800	-155.99800	53.6	0
Styren	C_s	-309.64179	-309.65522	83.9	0
C ₂ H ₄ O	C_{2v}	-153.78333	-153.79281	36.2	0
SiH ₃ ⁺	C_{3v}	-290.93144	-290.93205	14.0	0
H ₂ O	C_{2v}	-76.40702	-76.42114	13.2	0
H ₂ O ₂	C_2	-151.52976	-151.54515	16.4	0

^a Für **R 1-9**, **C 20-27**, **TS 1-9** und **TS 20-27** wurde der Basissatz STO-3G an den Methylgruppen des Trimethylphosphanoxidliganden bei Optimierung und Frequenzrechnung eingesetzt.

Literatur

- 1 Sharpless, K. B.; Townsend, J. M.; Williams, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295.
- 2 (a) Herges, R. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 261. (b) Herges, R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 91.
- 3 Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- 4 Mimoun, H.; Seree de Roch, I. Sajus, L. *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1969**, 1481.
- 5 (a) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *DE 195.33.331.4*, **1995**. (b) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *WO 10054*, **1995**.
- 6 Wahl, G.; Kleinhenz, D.; Schorm, A.; Sundermeyer, J.; Stowasser, R.; Rummey, C.; Bringmann, G.; Fickert, C.; Kiefer, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237.
- 7 Talsi, E. P.; Shalyaev, K. V.; Zamaraev, K. I. *J. Mol. Catal.* **1993**, *83*, 347 und darin zit. Lit.
- 8 Koller, J. US 3.350.422 **1967**; US 3.351.635 **1967**.
- 9 (a) Butler, A.; Clague, M. J.; Meister, G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 625 and references cited therein. (b) Conte, V.; Di Furia, F.; Moro, S. *J. Mol. Catal.* **1997**, *120*, 93.
- 10 (a) Neumann, R.; Cohen, M. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1738. (b) Bösing, M.; Nöh, A.; Loose, I.; Krebs, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7252 and references cited therein.
- 11 Dickman, M. H.; Pope, M. T. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569.
- 12 (a) Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Herrmann, W. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197 and references cited therein. (b) Adam, W.; Mitchell, C. M. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 785. (c) Herrmann, W. A.; Marz, D.W.; Wagner, W.; Kuchler, J. G.; Weichselbaumer, G.; Fischer R. W. (Hoechst AG) *DE 3.902.357*, **1989**; *EP 90101439.9*, **1990**.
- 13 Gisdakis, P.; Antonczak, S.; Köstlmeier, S.; Herrmann, W. A.; Rösch, N. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2211.
- 14 Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.
- 15 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- 16 Amato, G.; Arcoria, A.; Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A. *J. Mol. Catal.* **1986**, *37*, 165.
- 17 Bach, R. D.; Glukhovtsev, M. N.; Canepa, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 775.

- 18 Wahl, G., Dissertation, Universität Würzburg, Deutschland, 1998.
- 19 Bei Verwendung des Basissatzes STO-3G anstatt 6-31G* an den Methylgruppen zur Optimierung und Frequenzrechnung vor der anschließenden *single point*-Rechnung im Basissatz III+ muss kaum Genauigkeit einbüßt werden (Tabelle 3-5).
- 20 Mitzel, N. W.; Smart, B. A.; Dreihäupl, K.-H.; Rankin, D. W. H.; Schmidbaur, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12673.
- 21 Senn, H. M.; Deubel, D. V.; Blöchl, P. E.; Togni, A.; Frenking, G. *J. Mol. Structure (Theochem)*, Sonderheft zur WATOC 99, im Druck.
- 22 (a) Barteau, M. A.; Madix, R. J. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*; King, D. A.; Woodruff, D. P., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1982; p. 95. (b) Van Santen, R. A. Kuipers, H. P. C. E. *Adv. Catal.* **1987**, *35*, 265. (c) Satchler, W. M. H.; Backx, C.; Van Santen, R. A. *Catal. Rev.* **1981**, *23*, 127.
- 23 Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley: New York, 1976.
- 24 Streitwieser, A.; Brauman, J. I.; Coulson, C. A., Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations, Pergamon Press: Oxford, 1965.
- 25 (a) Thiel, W. R.; Priermeyer, T. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *16*, 1737. (b) Thiel, W. R. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 575. (c) Thiel, W. R. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 449. (d) Thiel, W. R.; Eppinger, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696.
- 26 Mimoun, H.; Seree de Roch, I.; Sajus, L. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 37.
- 27 Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Roesky, P. W.; Herdtweck, E.; Scherer, S.; Gisdakis, P.; Yudanov, I. V.; Di Valentin, C.; Rösch, N. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3603.
- 28 Bach, R. D.; Canepa, C.; Winter, J. E.; Blanchette, P. E. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5191.
- 29 Yudanov, I. V.; Gisdakis, P.; Di Valentin, C.; Rösch, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *5*, 3603.
- 30 (a) Sheldon, R. A. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Hermann, W. A., Eds.; VCH: Weinheim, 1996, Band 1, S. 441. (b) Sheldon, R. A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *253*, 367.
- 31 Chong, A. O.; Sharpless, K. B. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1587.

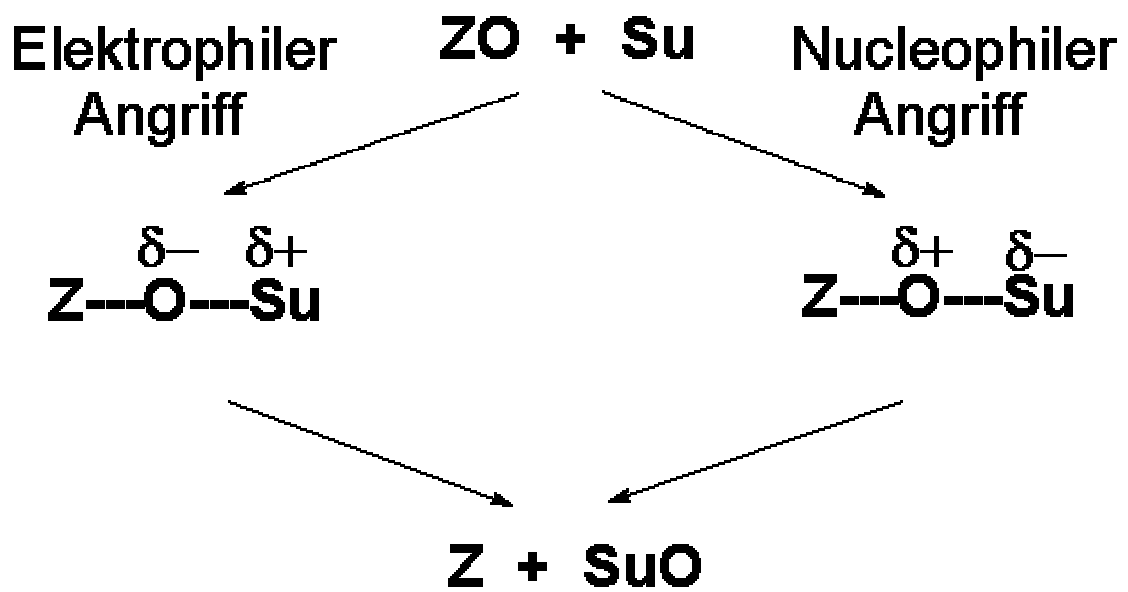
Projekt 4: Elektronischer Charakter von Sauerstofftransferreaktionen

Zusammenfassung

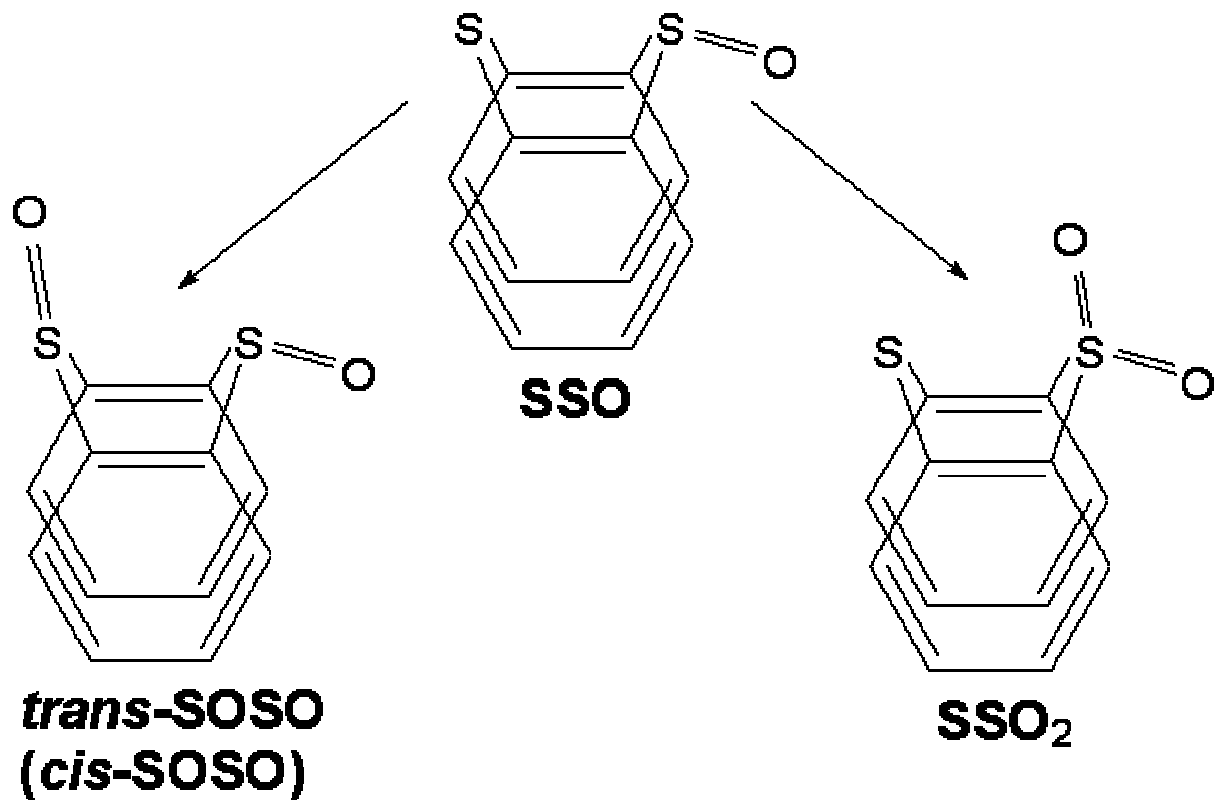
Der elektronische Charakter von Oxidantien, d. h. ob sie elektrophil oder nucleophil das Substrat angreifen, wurde mithilfe der Charge-Decomposition-Analysis (CDA) von Übergangszuständen für die Ethylenepoxidierung aufgeklärt. Die elektronische Struktur der eingeschnürten Übergangszustände für Dioxirane, organische Persäuren und Metallperoxide als Oxidantien kann gut durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten Ethylen und Oxidans in der Geometrie des Übergangszustands beschrieben werden. Bei allen hier untersuchten Epoxidierungen ist die Elektronendonierung d von besetzten Orbitalen des Ethylen in unbesetzte Orbitale des Oxidans wichtiger als die Rückdonierung b von besetzten Orbitalen des Oxidans in leere Ethylenorbitale, d. h. das Olefin wird elektrophil angegriffen. Die Donierung erfolgt hauptsächlich vom Ethylen-HOMO in das σ^* -Orbital der O-O-Bindung des Oxidans, während die Rückdonierung eine Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren des übertragenen Sauerstoffs und dem Ethylen-LUMO ist. Das Verhältnis d/b ist eine quantenchemische Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreaktionen. Die Ergebnisse der CDA wurden mit experimentellen Sonden verglichen, wie beispielsweise der chemoselektiven Oxidation von Thianthren-5-oxid.

Zielsetzung

Sauerstofftransferreaktionen erfreuen sich wegen ihrer Bedeutung in biologischen Systemen und industriellen Prozessen eines großen Forschungsinteresses.¹ Besonders wichtig für eine rationale Entwicklung neuer Oxidantien ist die Kenntnis des elektronischen Charakters der Sauerstoffüberträger: Zur Beantwortung der Frage, ob Substrate Su durch Oxidantien ZO nucleophil oder elektrophil angegriffen werden (Schema 4-1), wurden zahlreiche Indikatoren entworfen.^{2,3} Adam³ hat mit der chemoselektiven Oxidation von Thianthren-5-oxid (SSO) eine leistungsstarke Sonde etabliert. Elektrophile Sauerstoffüberträger greifen SSO vor allem an der Sulfidgruppe an und oxidieren es zu den 5,10-Dioxiden (SOSO), wogegen nucleophile Oxidantien die Sulfoxidgruppe in das Sulfon SSO_2 umwandeln (Schema 4-2). Aus den Konzentrationen im Produktgemisch läßt sich der Anteil X_{so} des nucleophilen Angriffs auf die Sulfoxidgruppe berechnen, der die Einstufung einer breiten Palette von Oxidantien von auf einer Skala von 0 (stark elektrophil) bis 1 (stark nucleophil) ermöglicht.^{3a} Einblicke in den elektronischen Charakter der Übergangszustände von Epoxidierungen liefern insbesondere Effekte von Alkyl-⁴ und Arylsubstituenten.^{5,6} Einen systematischen quantenchemischen Ansatz zur Klassifizierung der Sauerstofftransferreaktionen gibt es bislang nicht. Dies ist erstaunlich, da die Stärken der Theorie in der Bestimmung der Geometrien von Übergangszuständen und in der Analyse der elektronischen Struktur liegen. Außerdem kann in einigen Experimenten eine konkurrierende Oxidation durch mehrere aktive Reagentien im Reaktionsgemisch die Bestimmung der Nucleophilieparameter verfälschen.^{3d} Ein solches Problem kennt die Theoretische Chemie nicht. Ziel dieses Projekts war es deshalb, eine quantenchemischen Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreaktionen zu finden.



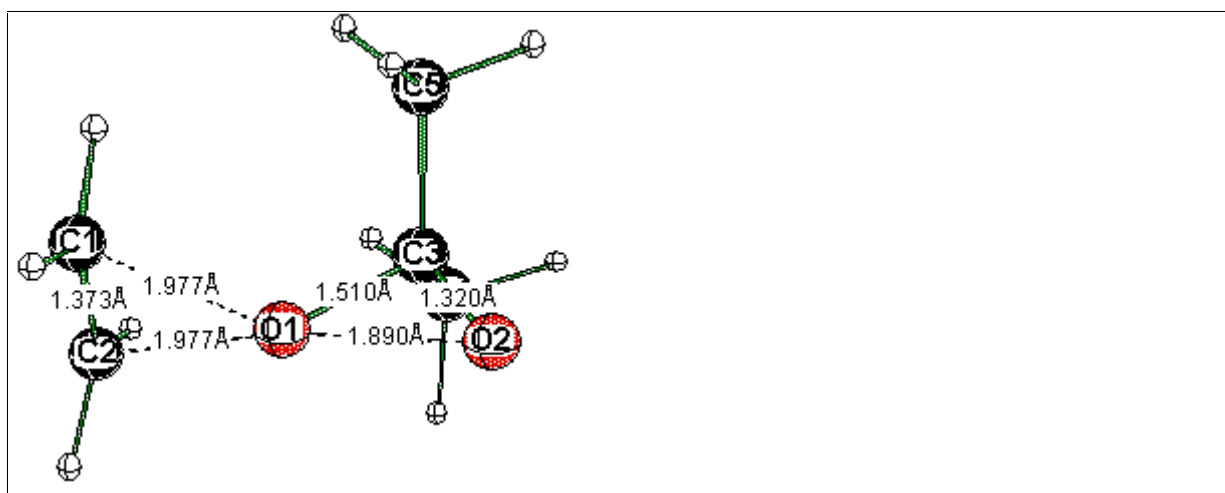
Schema 4-1. Elektronischer Charakter von Sauerstofftransferreaktionen.



Schema 4-2. Thianthren-5-oxid (SSO) als Sonde für den elektronischen Charakter von Sauerstofftransferreaktionen.

Diskussion der Ergebnisse

Kürzlich wurde in theoretischen und experimentellen Studien, insbesondere durch Bach und Houk, gezeigt, daß Epoxidierungen mit organischen Persäuren^{7,8} und Dioxiranen^{9,10} über eingeschnürte Übergangszustände¹¹ mit *spiro*-Sauerstoffatom verlaufen. Neue Arbeiten von Rösch¹² und unsere Untersuchungen in Projekt 2 stützen einen analogen Mechanismus für die Epoxidierung mit Methyloxodiperoxorhenium(VII) $[\text{ReO}(\text{O}_2)_2(\text{CH}_3)]$ ^{12,13} und Miumoukomplexe des Typs $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPR}_3)]$,^{14,15} wie er von Sharpless^{14b} postuliert wurde. Die Strukturen der Übergangszustände der Epoxidierungen von Ethylen durch die in Tabelle 4-1 aufgeführten Oxidantien haben wir mit unseren standardisierten Dichtefunktionalmethoden optimiert. Abbildung 4-1 zeigt die berechneten Strukturen der Übergangszustände für die Oxidantien Dimethyldioxiran (DMDO), *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) und $[\text{ReO}(\text{O}_2)_2(\text{CH}_3)]$ (PMTO). Die C(Ethylen)O- und CC-Abstände in den Übergangszuständen sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt.



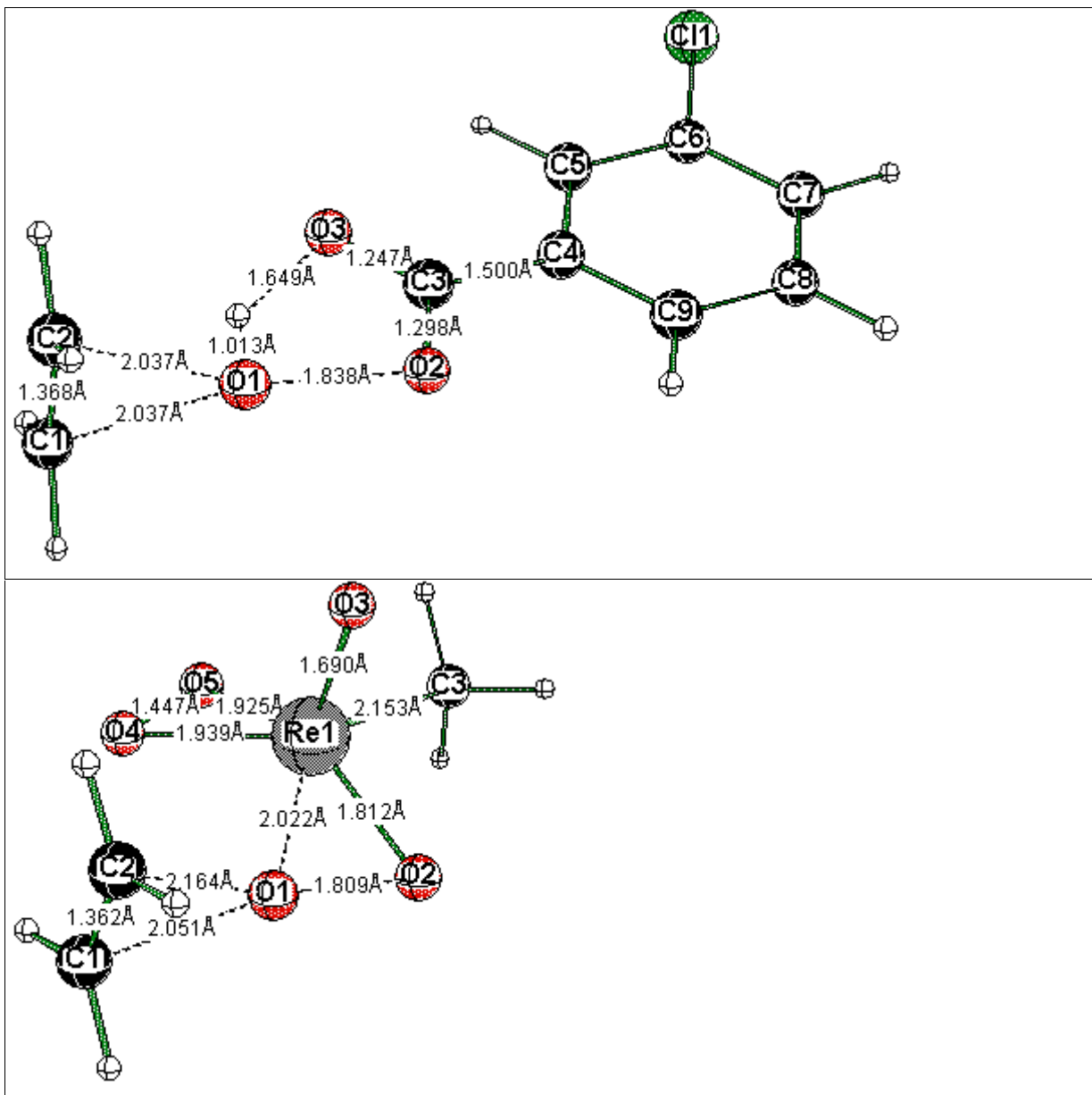


Abbildung 4-1. Optimierte Strukturen (B3LYP/II) für die Übergangszustände der Ethylenepoxidierung mit Dimethyldioxiran, *m*-Chlorperbenzoesäure und Methyloxodiperoxorhenium(VII).

Tabelle 4-1. Analyse der Übergangszustände der Epoxidierung von Ethylen. C-O- und C-C-Abstände a [Å], Summe q [e] der NPA-Ladungen der CH₂-Gruppen im Ethylenfragment, Verhältnis d/b [1] von Donierung d und Rückdonierung b in der CDA, Energien ε [au] der in der CDA dominierenden Grenzorbitale der freien Oxidantien, Aktivierungsenergien E_a (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol] und Reaktionsenergien E_r (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol], ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) [kcal/mol] in Klammern, experimentelle X_{so} -Werte [1] nach Adam und experimentelle Hammett-Parameter ρ [1].

Oxidans	a			q		d/b
	C1-O	C2-O	C1-C2 ^a	C1H ₂	C2H ₂	

Dimethyldioxiran (DMDO)	1.977	1.977	1.373	0.199	0.199	1.32	HC
Dioxiran (DO)	2.011	2.011	1.370	0.190	0.190	1.50	HC
HCO ₃ H	2.029	2.029	1.369	0.190	0.190	1.55	HC
<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (MCPBA)	2.037	2.037	1.368	0.185	0.185	1.56	HC
[MoO(O ₂) ₂ (OP(CH ₃) ₃)]	2.078	2.186	1.360	0.160	0.129	1.76	HC
[ReO(O ₂) ₂ (CH ₃)]	2.051	2.164	1.363	0.191	0.164	2.07	HC

Oxidans	E_a	E_r	X_{so}^d	ρ^h
Dimethyldioxiran (DMDO)	17.1 (17.9)	-55.4 (-54.2)	0.13 ^e	-0.90 ⁱ
Dioxiran (DO)	12.0 (12.8)	-53.5 (-53.1)		
HCO ₃ H	14.6 (15.2)	-47.9 (-46.0)		
<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (MCPBA)	15.4 (16.0)	-47.5 (-45.3)	0.13 ^f	-1.40 ^j
[MoO(O ₂) ₂ (OP(CH ₃) ₃)]	16.6 (17.5)	-38.0 (-36.0)	0.10 ^g	
[ReO(O ₂) ₂ (CH ₃)]	13.7 (14.5)	-51.3 (-49.3)		-0.93 ^k

^a Freies Ethylen: 1.331 Å. ^b Dominierende Orbitale des freien Ethylen: -0.267 (HOMO), -0.019 (LUMO). ^c Ein Vergleich der Energieeigenwerte ist hier problematisch, da ein Pseudopotential verwendet wurde. ^d In CH₂Cl₂, bei 25 °C. ^e Adam, W.; Golsch, D.; Görth, F. C. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 255; at 0 °C. ^f Adam, W.; Golsch, D. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 115. ^g Adam, W.; Golsch, D.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1177. ^h Korrelation gegen σ^+ -Werte. ⁱ Baumstark, A. L.; Vasquez, P. C. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3437; in Aceton, bei 23 °C. ^j Henzlik, R. P.; Shearer, G. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 51; Perbenzoesäure, in Benzen, bei 20 °C. ^k Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243; in saurem CH₃CN/H₂O, bei 25 °C.

NBO-Partialladungen¹⁶ an den CH₂-Gruppen des Ethylen sind ebenfalls in Tabelle 4-1 aufgeführt. Die Partialladungen zeigen, daß bei allen hier untersuchten Oxidantien das Ethylen im Übergangszustand positiv geladen ist, sie geben jedoch keinen Aufschluß über die Ursache der Ladungsübertragung und die Aufteilung in Orbitalbeiträge. Hierfür ist die Charge-Decomposition-Analysis (CDA)¹⁷ prädestiniert. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß die CDA auch zur Beschreibung des elektronischen Charakters der in Tabelle 4-1 aufgeführten Epoxidierungen mit eingeschnürten Übergangszuständen¹¹ wirkungsvoll eingesetzt werden kann. Wie bereits in Projekt 2 gezeigt, ist für den elektronischen Charakter der Sauerstoffüberträger das Verhältnis *d/b* der Donierung zur Rückdonierung im Übergangszustand entscheidend: Oxidantien mit hohen *d/b*-Werten sind elektrophil; solche mit niedrigen *d/b*-Werten nucleophil. Tabelle 4-2 enthält die detaillierten CDA-Ergebnisse. In Tabelle 4-1 sind auch die Energien der in der CDA dominierenden Orbitale zusammengestellt. Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

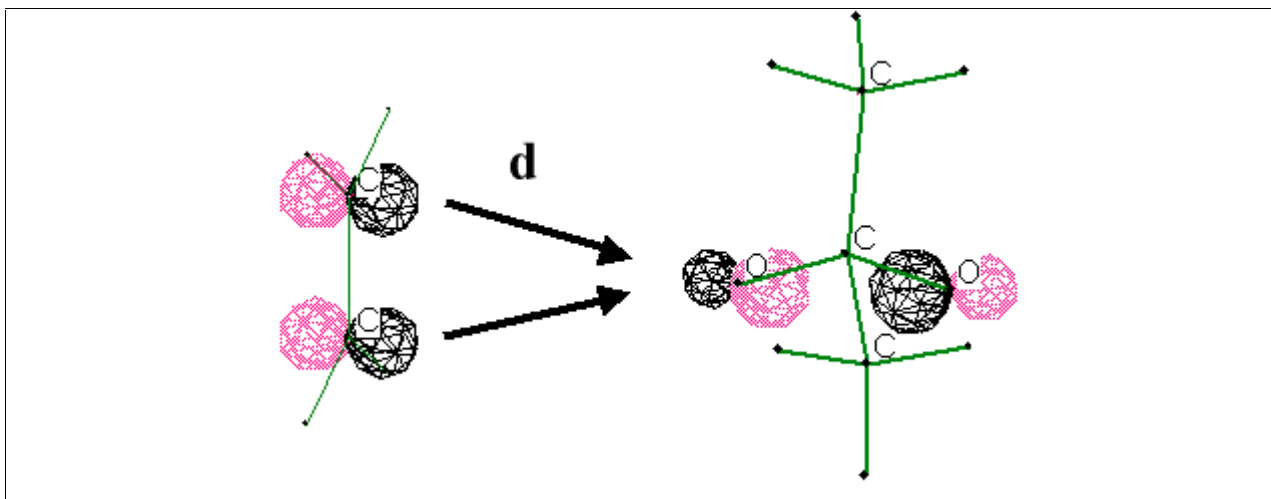
Tabelle 4-2. CDA-Ergebnisse für die Übergangszustände. Donierung d ($C_2H_4 \rightarrow Oxidans$), Rückdonierung b ($C_2H_4 \leftarrow Oxidans$), repulsive Polarisation r ($C_2H_4 \leftrightarrow Oxidans$) und Restterm Δ . Hauptbeiträge in Klammern.

Oxidans	d	b	d/b	r
	$C_2H_4 \rightarrow Ox.$	$C_2H_4 \leftarrow Ox.$		$C_2H_4 \leftrightarrow Ox$
Dimethyldioxiran (DMDO)	0.231 (0.248) ^a	0.175 (0.130) ^d	1.32	-0.393
Dioxiran (DO)	0.223 (0.255) ^a	0.149 (0.105) ^d	1.50	-0.353
HCO ₃ H	0.229 (0.257) ^b	0.148 (0.106) ^d	1.55	-0.326
<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure (MCPBA)	0.227 (0.230) ^c	0.146 (0.096) ^e	1.56	-0.319
[MoO(O ₂) ₂ (OP(CH ₃) ₃)]	0.237 (0.182) ^c	0.135 (0.063) ^d	1.76	-0.312
[ReO(O ₂) ₂ (CH ₃)]	0.230 (0.190) ^b	0.111 (0.067) ^d	2.07	-0.276

^a HOMO \rightarrow LUMO. ^b HOMO \rightarrow LUMO+1. ^c HOMO \rightarrow LUMO+2. ^d LUMO \leftarrow HOMO. ^e LUMO \leftarrow HOMO-2.

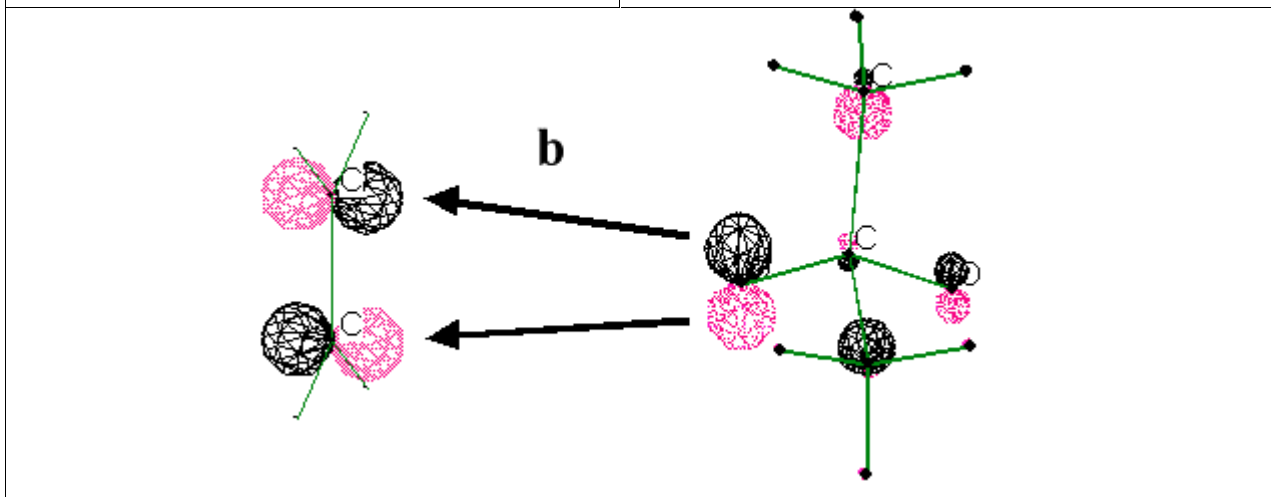
(i) Die geringen Restterme ($\Delta \approx 0$) belegen, daß die Übergangszustände der untersuchten Epoxidierungen gut durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der definierten Fragmente Ethylen und Oxidans beschrieben werden. Dies war aufgrund des Hammond-Postulats¹⁸ zu erwarten, da die stark exothermen Reaktionen (Tabelle 4-1) über frühe Übergangszustände verlaufen.

(ii) Die Donierung d ist in allen Fällen eine Wechselwirkung zwischen dem Ethylen-HOMO und dem σ^* -Orbital der O-O-Bindung des Oxidans. Bei der Rückdonierung b dominiert die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren am übertragenen Sauerstoff und dem Ethylen-LUMO. Die Hauptbeiträge der Fragmentorbital-Wechselwirkungen zu d und b sind in Abbildung 4-2 für DMDO, MCPBA und PMTO veranschaulicht. Das σ^* -Orbital der O-O-Bindung entspricht nur bei den Dioxirane dem LUMO des freien Oxidans. Beispielsweise wird bei PMTO vom Ethylen-HOMO in das Orbital doniert, das dem LUMO+2 des freien PMTO entspricht (Tabelle 4-1). Erst im Übergangszustand sinkt die Energie dieses Orbitals durch eine Aufweitung der O-O-Bindung um etwa 0.4 Å stark ab. Eine Diskussion, die sich auf die Energien von HOMO und LUMO der *freien* Oxidantien stützt, statt die dominierenden Orbitale zu berücksichtigen, kann zu Fehlinterpretationen führen.



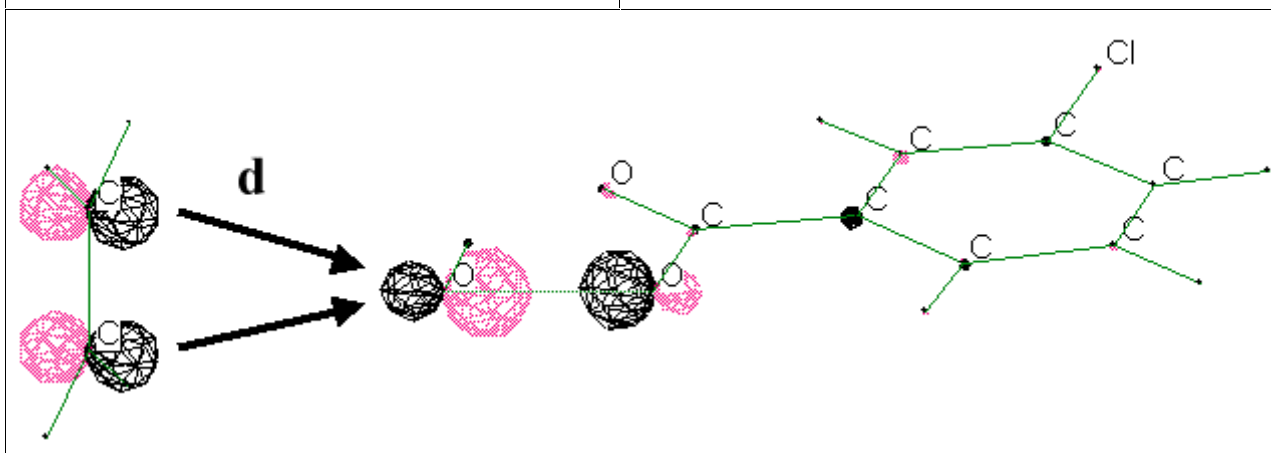
HOMO

LUMO



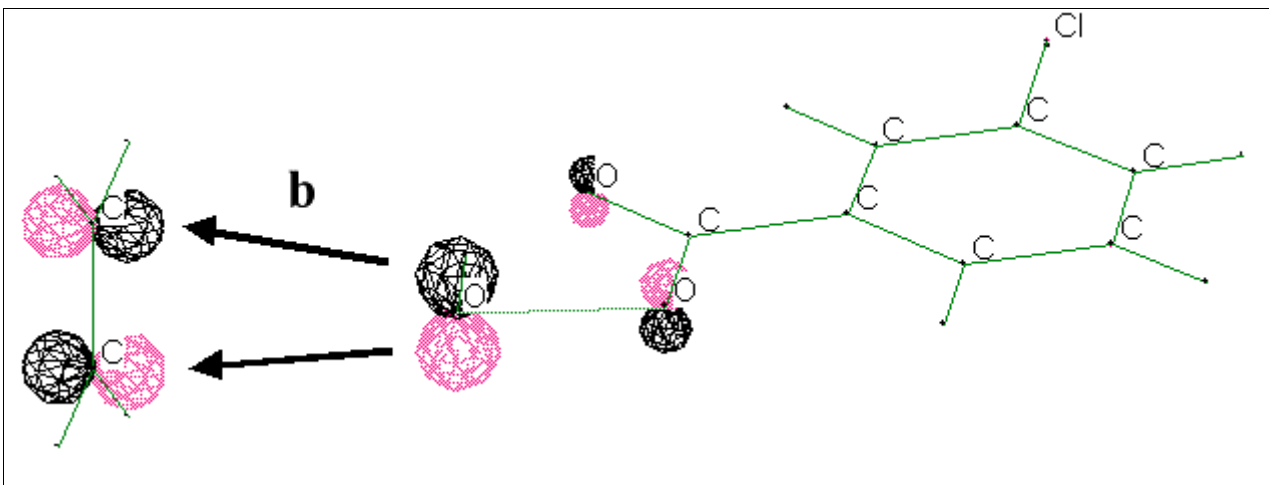
LUMO

HOMO



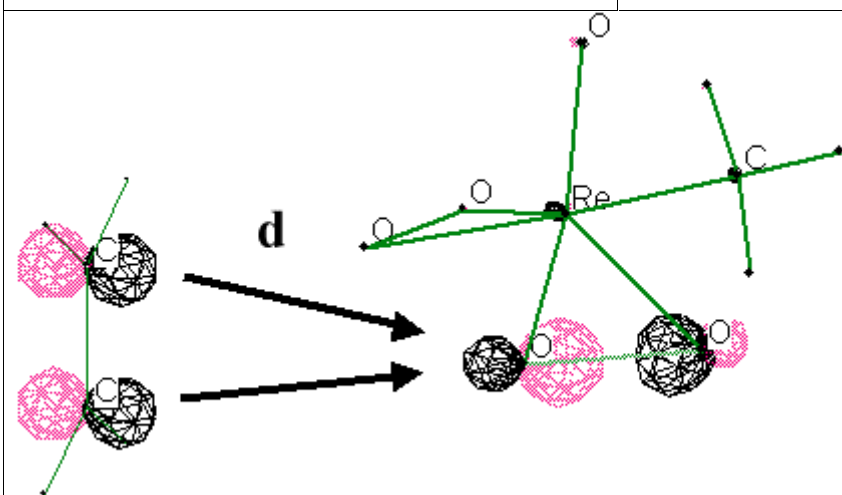
HOMO

LUMO+2



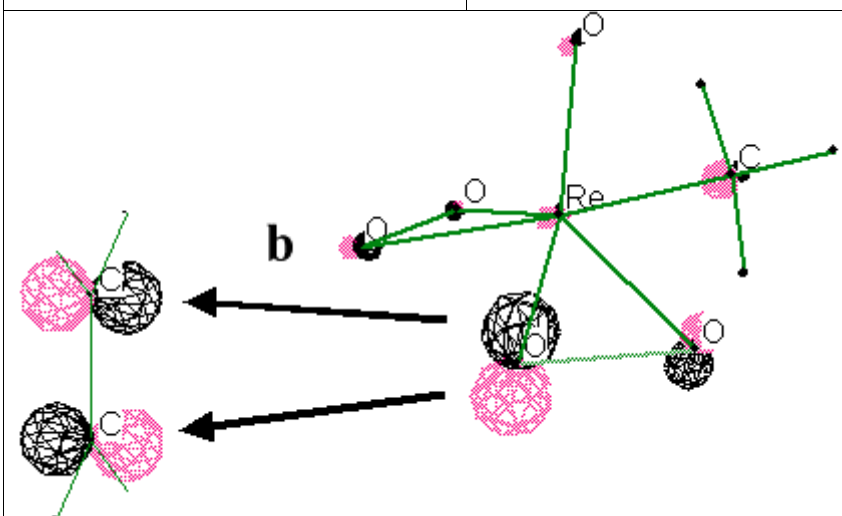
LUMO

HOMO-2



HOMO

LUMO+2



LUMO

HOMO

Abbildung 4-2. Dominierende Orbitalwechselwirkungen bei Donierung d und Rückdonierung b in der CDA der Übergangszustände für die Ethylenepoxidierung mit Dimethyldioxiran, *m*-Chlorperbenzoesäure und Methyloxodiperoxorhenium(VII).

(iii) Bei allen hier untersuchten Epoxidierungen ist die Donierung d vom Ethylen zum Oxidans größer als die Rückdonierung b , da die Donierung früher auf der Reaktionskoordinate erfolgt: Das O-O- σ^* -Orbital des Oxidans hat am übertragenen Sauerstoffatom einen großen Koeffizienten des p-Orbitals, das in Richtung des Ethylen zeigt. Dies führt bei langen C(Ethylen)-O-Abständen von etwa 2.0 Å im Übergangszustand zu einem größeren Überlappungsintegral als bei der Rückdonierung. Während die Donierung für alle untersuchten Epoxidierungen etwa gleich ist, variieren die b -Werte signifikant mit den C-O-Abständen (Tabellen 1 und 2).

(iv) Da $d/b > 1$ ist, sollte eine Erhöhung der Energie des Olefin-HOMO durch Alkylsubstituenten an der Doppelbindung die Epoxidierung beschleunigen, wenn sterische Effekte vernachlässigbar sind. Dies wird experimentell⁴ und theoretisch^{7c,7h,10} bestätigt. Negative ρ -Werte aus Hammett-Studien belegen den Abbau von Elektronendichte der C-C-Bindung im Übergangszustand.⁶

(v) Das Verhältnis d/b ist eine quantenchemische Sonde für den elektronischen Charakter der Sauerstofftransferreaktionen. Je größer dieser Wert ist, desto elektrophiler das Reagens. Das nucleophilste der untersuchten Oxidantien ist Dimethyldioxiran ($d/b = 1.32$), dessen Grenzorbitale eine höhere Energie besitzen als die von Dioxiran ($d/b = 1.50$). Im Mittelfeld unserer Elektrophilieskala liegen die Persäuren HCO₃H und MCPBA (1.55 bzw. 1.56), die sich auch in ihren sonstigen elektronischen Eigenschaften und den TS-Geometrien kaum unterscheiden. Die elektrophilsten Sauerstoffüberträger sind die beiden Metallperoxide. Die Rückdonierung ist hier schwach und sehr diffus, das heißt mehrere besetzte Orbitale des Metallperoxids wechselwirken mit dem Ethylen-LUMO. Noch elektrophiler als der Mimoun-Komplex [Mo(O)(O₂)₂(OP(CH₃)₃)] (1.76) ist die Rheniumverbindung [ReO(O₂)₂(CH₃)] (2.07), deren Monohydrat als Oxidans auch eine Rolle spielt,¹² wogegen die Koordination eines weiteren starken Donorliganden an die Molybdänverbindung den Sauerstofftransfer inhibiert (Projekt 3).

(vi) Der Versuch einer quantitativen Korrelation unserer Elektrophilie-Skala mit den experimentellen Parametern ist wegen der starken Abhängigkeit von X_{so} und ρ von den Reaktionsbedingungen,^{3,6} wegen der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substrate

Ethylen, Styren und SSO sowie mangels verfügbarer experimenteller Daten nicht sinnvoll. Die in Tabelle 4-1 aufgeführten X_{so} -Parameter zeigen jedoch denselben qualitativen Trend wie unsere d/b -Werte.

(vii) Die CDA macht Aussagen über die Elektrophilie, nicht über die Reaktivität von Oxidantien unterschiedlichen Typs: Ein Zusammenhang zwischen Elektrophilie und Reaktivität besteht nur für Oxidantien desselben Typs, beispielsweise für die beiden Metallperoxide: Die Rheniumverbindung oxidiert das Olefin schneller als die Mo-Verbindung, deren d/b -Wert etwas niedriger liegt.

(viii) Die wichtigste Voraussetzung für die Anwendung der CDA auf eine Sauerstofftransferreaktion ist die Kenntnis der Geometrie des Übergangszustands für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Ergänzendes Material

Tabelle 4-3 enthält die berechneten absoluten Energien für alle optimierten Strukturen.

Tabelle 4-3. Berechnete Gesamtenergien E_{tot} (II) (B3LYP/II) und E_{tot} (III+) (B3LYP/III+//B3LYP/II) [au], Nullpunktsenergien ZPE (B3LYP/II) [kcal/mol] und Zahl i der imaginären Frequenzen der optimierten Strukturen.

Oxidans (Edukt/ TS/ Produkt)	Sym.	E_{tot} (II)	E_{tot} (III+)	ZPE	i
DMDO (Edukt)	C_{2v}	-268.26411	-268.27595	55.6	0
DO (Edukt)	C_{2v}	-189.61203	-189.62301	20.5	0
HCO ₃ H (Edukt)	C_s	-264.87479	-264.89058	23.4	0
MCPBA (Edukt)	C_s	-955.52847	-955.55133	68.5	0
[MoO(O ₂) ₂ (OP(CH ₃) ₃)] (Edukt)	C_1	-979.95041	-980.00142	85.1	0
[ReO(O ₂) ₂ (CH ₃)] (Edukt)	C_s	-495.00363	-495.06182	33.2	0
DMDO (TS)	C_s	-346.82126	-346.84040	88.5	1
DO (TS)	C_s	-268.17708	-268.19561	53.4	1
HCO ₃ H (TS)	C_s	-343.43818	-343.45889	56.1	1
MCPBA (TS)	C_s	-1034.09101	-1034.11841	101.2	1
[MoO(O ₂) ₂ (OP(CH ₃) ₃)] (TS)	C_1	-1058.51032	-1058.56656	118.0	1
[ReO(O ₂) ₂ (CH ₃)] (TS)	C_1	-573.56796	-573.63166	66.2	1
DMDO (Produkt)	C_{2v}	-193.15212	-193.16302	52.7	0
DO (Produkt)	C_{2v}	-114.49821	-114.50703	16.8	0
HCO ₃ H (Produkt)	C_s	-189.75189	-189.76568	21.2	0
MCPBA (Produkt)	C_s	-880.40536	-880.42582	66.6	0
[MoO(O ₂) ₂ (OP(CH ₃) ₃)] (Produkt)	C_s	-904.81064	-904.86087	83.0	0
[ReO(O ₂) ₂ (CH ₃)] (Produkt)	C_s	-419.88585	-419.94243	31.3	0
C ₂ H ₄	D_{2h}	-78.58582	-78.59165	32.1	0
C ₂ H ₄ O	C_{2v}	-153.78333	-153.79281	36.2	0

Literatur

- 1 Übersichten: (a) Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431. (b) Mimoun, H. *Angew. Chem.* **1982**, 94, 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 734. (c) Drago, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 186. (d) Strukul, G. *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer: Dordrecht, 1992. (e) Simándi, L. I. *Catalytic activation of dioxygen by metal complexes*, Kluwer: Dordrecht, 1992, Kap. 3. (f) Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH: New York, 1997. (g) Sundermeyer, J. *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1144.
- 2 (a) Oae, S. Takata, T. *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3213. (b) Oae, S.; Takata, T.; Kim, Y. H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2712. (c) Matsui, M.; Miyamoto, Y.; Shibata, K.; Tokase, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 2526. (d) Cremer, D.; Schmidt, T.; Sander, W.; Bischof, P. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2515. (e) Lempers, H. E. B.; Ripollès i Garcia, A.; Sheldon, R. A. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1408.
- 3 (a) Adam, W.; Haas, W.; Sieker, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5020. (b) Adam, W.; Dürr, H.; Haas, W.; Lohray B. B. *Angew. Chem.* **1986**, 98, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 101. (c) Adam, W.; Lohray B. B. *Angew. Chem.* **1986**, 98, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 188. (d) Adam, W.; Haas, W.; Lohray, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6203. (e) Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A.; Toscano, R. M.; Conte, V.; Di Furia, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6209. (f) Adam, W.; Golsch, D.; Görth, F. C. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 255. (g) Adam, W.; Golsch, D.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1177. (h) Adam, W.; Golsch, D. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 115.
- 4 (a) Mimoun, H.; Sere de Roch, I.; Sajus, L. *Tetrahedron* **1970**, 26, 37. (b) Arakawa, H.; Moro-Oka, Y.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, 47, 2958. (c) Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3969.
- 5 (a) Hammett, L. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96. (b) Hoffmann, R. W. *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*, Stuttgart: Thieme, 1976.
- 6 (a) Lynch, B. M.; Pausacker, H. *J. Chem. Soc.* **1955**, 1525. (b) Epoxidierung von Phenylacetylen: Ogata, Y.; Sawaki, Y.; Inoue, H. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1044. (c) Henzlik, R. P.; Shearer, G. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 51. (d) Oxidation von Arylsulfiden: Muray, R. W.; Jeyaraman, R.; Pillay, M. K. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 746. (e) Baumstark, A. L.; Vasquez, P. C. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3437. (f) Al-Aljouni, A. M.; Espenson, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243.
- 7 (a) Plesnicar, B.; Tasevski, M.; Azman, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 743. (b) Bach, R. D.; Owensby, A. L.; Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2338. (c) Yamabe, S.; Kondou, C.; Minato, T. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 616. (d) Singleton, D. A.; Mereigan, S. R.; Liu, J.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3385; (e) Bach, R. D.; Estévez, C. M.; Winter, J. E.; Glukhovtsev, M. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 680. (f) Bach, R. D.; Glukhovtsev, M. N.; Canepa, C. *J. Am. Chem.*

- Soc.* **1998**, *120*, 775. (g) Bach, R. D.; Glukhovtsev, M. N.; Gonzalez, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9902.
- 8 (a) Swern, D. *Organic Peroxides*; Swern, D. Ed.; Wiley: New York, 1970, Kap. 6, S. 113. (b) Boillon, G.; Lick, C.; Shank, K. *The Chemistry of Peroxides*; Patai, S. Ed.; Wiley: New York, 1983, Kap. 10, S. 287.
- 9 (a) Bach, R. D.; Owensby, A. L.; Andres, J. L.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7031 (b) Bach, R. D.; Andres, J. L.; Owensby, A. L.; Schlegel, H. B.; McDouall, J. J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7207. (c) Houk, K. N.; Liu, J.; DeMello, N. C.; Condroski, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10147. (d) Jenson, C.; Liu, J.; Houk, K. N.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12982. (e) Liu, J.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8565.
- 10 Adam, W.; Curci, R.; D'Accolti, L.; Dinoi, A.; Fusco, C.; Gasparrini, F.; Kluge, R.; Paredes, R.; Schulz, M.; Smerz, A. K.; Veloza, L. A.; Weinkötz, S.; Winde, R. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 105 und darin zit. Lit.
- 11 (a) Herges, R. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 261. (b) Herges, R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 91.
- 12 Gisdakis, P.; Antonczak, S.; Köstlmeier, S.; Herrmann, W. A.; Rösch, N. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2211.
- 13 (a) Romão, C. C.; Kühn, F. E.; Herrmann, W. A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3197 und darin zit. Lit. (b) Gansäuer, A. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 5291. (c) Adam, W.; Mitchell, C. M.; Saha-Möller, C. R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3699 und darin zit. Lit.
- 14 (a) Ref. 1b und darin zit. Lit.. (b) Sharpless, K. B.; Townsend, J. M.; Williams, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 295. (c) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *DE 195.33.331.4*, **1995**. (d) Schulz, M.; Teles, J. H.; Sundermeyer, J.; Wahl, G. (BASF AG) *WO 10054*, **1995**. (e) Wahl, G.; Kleinhenz, D.; Schorm, A.; Sundermeyer, J.; Stowasser, R.; Rummey, C.; Bringmann, G.; Fickert, C.; Kiefer, W. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237.
- 15 Die Epoxidierung von Olefinen durch *t*-BuOOH mit Mimounkomplexen des Typs [MoO(O₂)₂(L-L')] (L-L' = 3-Pyrazolyl-pyridin-Chelatliganden) als Katalysatoren verläuft wahrscheinlich nach einem komplizierteren Mechanismus: (a) Thiel, W. R.; Priermeyer, T. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *16*, 1737. (b) Thiel, W. R.; Eppinger, J. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696 und darin zit. Lit.
- 16 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- 17 Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- 18 Hammond, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 334.

Anhang

Abkürzungsverzeichnis

□	freie Koordinationsstelle
II	Basissatz II
III+	Basissatz III+
AO	Atomorbital
B3LYP	Drei-Parameter-Dichtefunktional-Hartree-Fock-Hybridfunktional von Becke in Verbindung mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr
CDA	Charge-Decomposition-Analysis
CI	Konfigurationswechselwirkungs-Methode
CC	Coupled-Cluster-Methode
CCSD(T)	Coupled-Cluster-Singles-Doubles-Methode mit einer störungstheoretischen Näherung für die Dreifachanregungen
DCD	Dewar-Chatt-Duncanson-Modell
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMDO	Dimethyldioxiran
DO	Dioxiran
ECP	<i>effective core potential</i>
FO	Fragmentorbital
hmpa	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
IRC	Intrinsische Reaktionskoordinate
L	Ligand
L'	Ligand
L-L'	Chelatligand
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M1/B1	Quantenchemisches Niveau; Kombination der Methode M1 mit dem Basissatz B1
M2/B2//M1/B1	<i>single point</i> Energieberechnung auf M2/B2-Niveau für eine auf

	M1/B1-Niveau optimierte Struktur
MCPBA	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
MD	Moleküldynamik
Me	Methyl
MO	Molekülorbital
MTO	Methyltrioxorhenium(VII)
NAO	<i>natural atomic orbital</i>
NBO	<i>natural bond orbital</i>
NR	Newton-Raphson-Verfahren
OWSO	<i>occupancy-weighted symmetric orthogonalization</i>
Ph	Phenyl
PMTO	Methyloxodiperoxorhenium(VII)
R	Alkylrest
R'	Alkyl- oder Arylrest
SCF	<i>self-consistent field</i>
TS	Übergangszustand; <i>transition state</i>
ZPE	Nullpunktschwingungsenergie, <i>zero-point energy</i>

Publikationsliste

Stand: 12.01.2000. Eine aktuelle Version ist abrufbar unter <http://staff-www.uni-marburg.de/~deubel/pubs.html>. Die in dieser Arbeit enthaltenen Veröffentlichungen sind mit dem Vermerk *Dissertation* gekennzeichnet.

1. „Reaction Mechanisms of Transition Metal Catalyzed Reactions.“ Christian Boehme, Stefan Dapprich, Dirk Deubel, Ulrich Pidun, Martin Stahl, Ralf Stegmann und Gernot Frenking*; in "Symposium Series No. 721/ Transition State Modeling for Catalysis," Donald G. Truhlar, Keiji Morokuma (Ed.), American Chemical Society, Washington, 1998, Kap. 9, S. 114-127. (ISBN: 0-8412-3610-0)

2. „Phosphoraneiminato Complexes of Rhenium(VII). Syntheses and Crystal Structures of $[\text{ReO}_3(\text{NPR}_3)]$ (R = Ph, Et) and of $[\text{ReO}(\text{OSiMe}_3)_3(\text{Me}_3\text{SiNPEt}_3)]$.“ Sabine Schlecht, Dirk V. Deubel, Gernot Frenking, Gertraud Geiseler, Klaus Harms, Jörg Magull und Kurt Dehnicke* *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 887-891.

3. „Are There Metal Oxides That Prefer a [2+2] Over a [3+2] Addition to Olefins? Theoretical Study of the Reaction Mechanism of LReO_3 Addition (L = O, Cl, Cp) to Ethylene.“ Dirk V. Deubel und Gernot Frenking* *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2021-2031.

4. „Phosphane lone-pair energies as a measure of ligand donor strengths and relation to activation energies.“ Hans Martin Senn*, Dirk V. Deubel, Peter E. Blöchl, Antonio Togni und Gernot Frenking, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, Sonderheft zur WATOC 99, im Druck.

5. *Dissertation (Projekt 1)* „Theoretical Studies of Molybdenum Peroxo Complexes $[\text{MoO}_n(\text{O}_2)_{3-n}(\text{OPH}_3)]$ as Catalysts for Olefin Epoxidation.“ Dirk V. Deubel, Jörg Sundermeyer und Gernot Frenking*, *Organometallics*, in Revision.

6. *Dissertation (Projekt 2)* „The End of the Long-Standing Controversy? Mechanism of Ethylene Epoxidation by Mimoun-Type Diperoxo Complexes.“ Dirk V. Deubel, Gernot Frenking* und Jörg Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht zur Veröffentlichung.

7. „First Theoretical and Experimental Evidence For a [2+2] Cycloaddition of a Transition Metal Oxide Across a C=C Double Bond.“ Sabine Schlecht, Dirk V. Deubel, Kurt Dehnicke* und Gernot Frenking*, eingereicht zur Veröffentlichung.

8. *Dissertation (Projekt 4)* „On the Electronic Character of Oxygen-Transfer Reactions.“ Dirk V. Deubel, Gernot Frenking*, Hans Martin Senn und Jörg Sundermeyer, eingereicht zur Veröffentlichung.

9. „Elektronische Struktur der Übergangszustände für die [2+2]-Cycloadditionen von $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{O}$ und $[\text{M}]=\text{O}$ an die C=C-Doppelbindung von Keten. Dirk V. Deubel und Gernot Frenking*, eingereicht zur Veröffentlichung.

10. *Dissertation (Projekt 3)* „Optimization of a Catalyst for Olefin Epoxidation with the Help of Quantum-Chemical Methods.“ Dirk V. Deubel, Jörg Sundermeyer und Gernot Frenking*, Manuskript in Vorbereitung.

11. „Structural and Electronic Properties of Phosphanes as Ligands for Homogeneous Catalysis.“ Manuskript in Vorbereitung.

12. „DFT Calculations Reveal Three Different Pathways for Metal Oxide Addition to Ketene; Towards an Understanding of the Astonishing Periselectivity.“ Manuskript in Vorbereitung.