Projekt 1: Strukturen und Energien von Molybdänperoxoverbindungen des Typs $[MoO_n(O_2)_{3-n}L_m]$

Zusammenfassung

Die Strukturen der Oxo- und Peroxoverbindungen $MoO_n(O_2)_{3-n}$, $[MoO_n(O_2)_{3-n}L]$ (L = OPH_3) und $[MoO_n(O_2)_{3-n}LL']$ (L = OPH_3, L' = H_2O) (n = 0 - 3) sowie der Ethylenkomplexe $[MoO_n(O_2)_{3-n}(C_2H_4)]$ und $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)(C_2H_4)]$ (n = 1, 2) wurden optimiert und im Detail untersucht. Die Berechnung der Dissoziationsenergien zeigt, dass der Phosphanoxidligand in $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)]$ viel stärker an das Metallzentrum gebunden ist als der Ethylenligand in $[MoO_n(O_2)_{3-n}(C_2H_4)]$. Eine Substitution des OPH_3-Liganden als erster Schritt eines Mechanismus der Mo-katalysierten Epoxidierung ist deshalb sehr unwahrscheinlich. Überraschenderweise konnte für $[MoO(O_2)_2(OPH_3)(C_2H_4)]$ ebenfalls eine Struktur als Minimum auf der Energiefläche identifiziert werden; die Dissoziation des Ethylenliganden aus diesem Komplex verläuft leicht exotherm. Sowohl die Monoperoxoverbindung $[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$ 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 $[MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)]$: Die Perhydrolyse der ersten Peroxofunktion von $[MoO_3(OPH_3)(H_2O)]$ ist weniger exotherm als die der zweiten, während die Perhydrolyse der dritten Peroxofunktion endotherm verläuft.

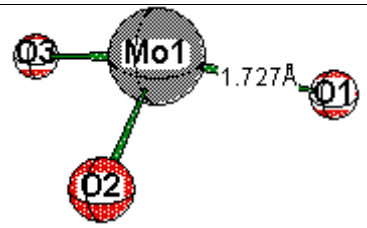
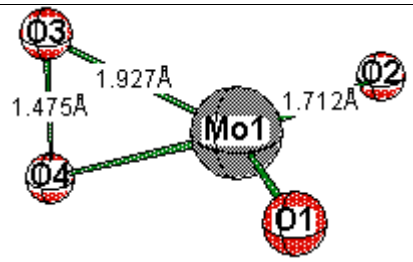
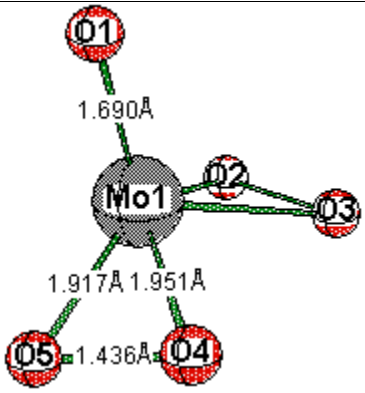
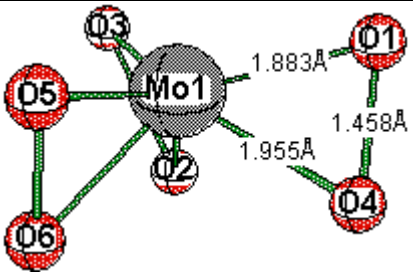
Zielsetzung

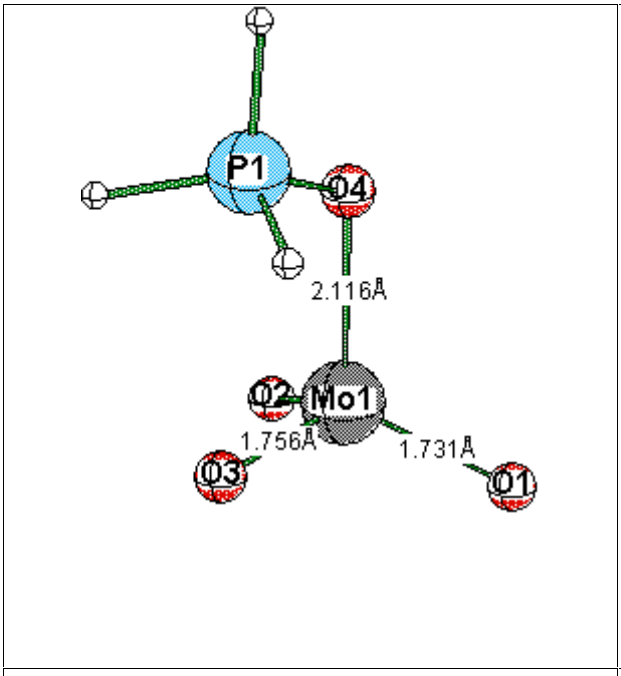
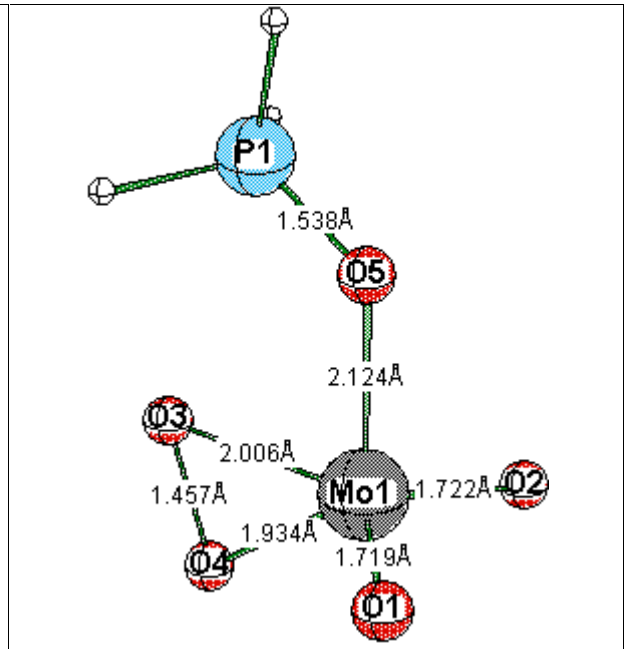
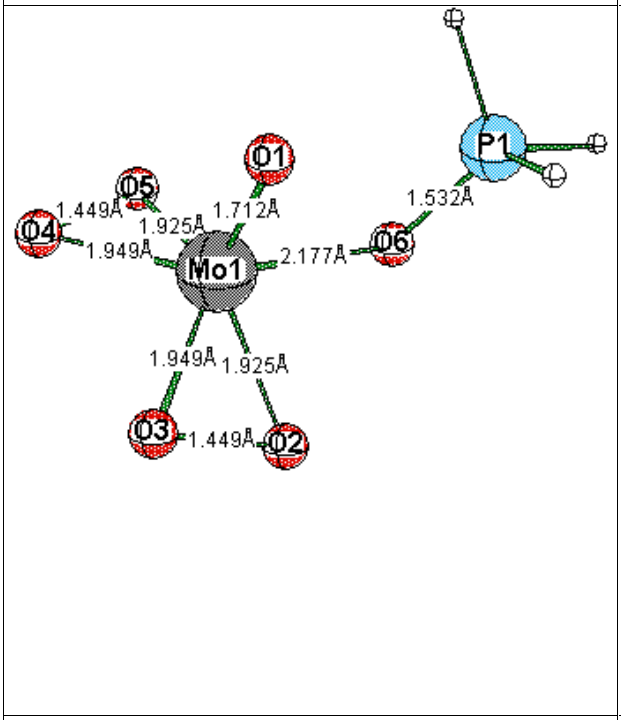
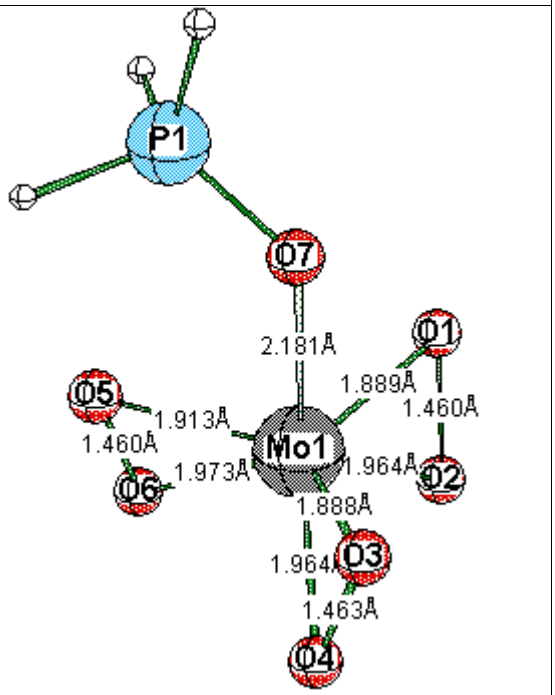
Molybdänperoxokomplexe des Typs $[MoO(O_2)_2(OPR_3)(H_2O)]$ (R = *n*-dodecyl) wurden als Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen patentiert,[1] die Rolle der verschiedenen Peroxoverbindungen im katalytischen Prozess ist jedoch bislang kaum verstanden. Die Perhydrolyse einer Molybdäntrioxidverbindung $[MoO_3L_m]$ könnte prinzipiell zu drei Peroxiden $[MoO_n(O_2)_{3-n}L_m]$ (n = 0 - 2) führen. Besonders stabil scheinen nur die Diperoxokomplexe $[MoO(O_2)_2LL']$ 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 $[MoO_n(O_2)_{3-n}L_m]$ (n = 0 - 3) durchgeführt. Weil das Molekül $[MoO(O_2)_2(OPR_3)(H_2O)]$ nicht selbst katalytisch aktiv ist, sondern seine dehydratisierte Spezies $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$,[4,5] wurde auch der Einfluss der Liganden L = OPR_3 und L' = H_2O auf die thermodynamische Stabilität der Komplexe untersucht.

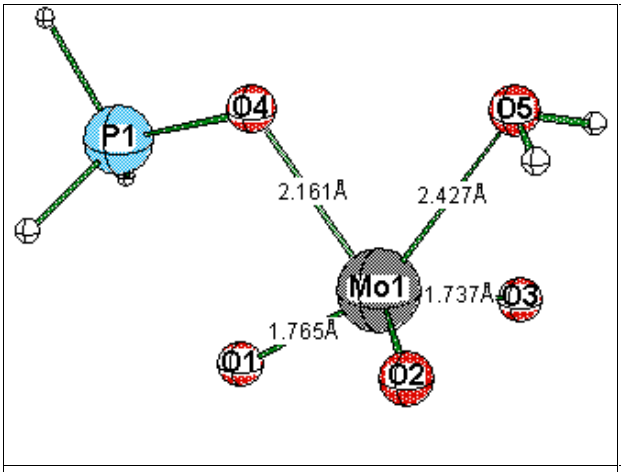
Unklar ist außerdem, ob Olefine an d^0-Metallzentren koordinieren und Komplexe des Typs $[MoO_n(O_2)_{3-n}(C_2H_4)]$ und $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPR_3)(C_2H_4)]$ gebildet werden können. Nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (DCD)[6] gibt es in solchen Komplexen keine Rückdonierung vom Metallzentrum zum Olefin. Dieser Komponente wird jedoch üblicherweise ein wichtiger, wenn nicht dominierender Anteil der Metall-Olefin-Bindung zugeschrieben. Eine Koordination des Olefins an $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ wird als Zwischenstufe bei der Epoxidierung diskutiert,[4] wobei oft nicht klar herausgestellt wurde, ob der Phosphanoxidligand dabei dissoziiert (*Substitution*)[7] oder am Metallzentrum koordiinert bleibt (*Addition*).[8] Rösch[9] schloss für die analogen Methyltrioxorhenium(VII)-Verbindungen eine Koordination von Ethylen an das Metallzentrum aus. Deshalb stehen Untersuchungen zur Stabilität der Olefinkomplexe $[MoO_n(O_2)_{3-n}(C_2H_4)]$ und $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)(C_2H_4)]$ (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 $MoO_n(O_2)_{3-n}$ (**1 - 4**), $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)]$ (**5 - 8**), $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)(H_2O)]$ (**9 - 12**) mit n = 0 - 3 und $[MoO_n(O_2)_{3-n}(C_2H_4)]$ (**13 - 14**) $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)(C_2H_4)]$ (**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.

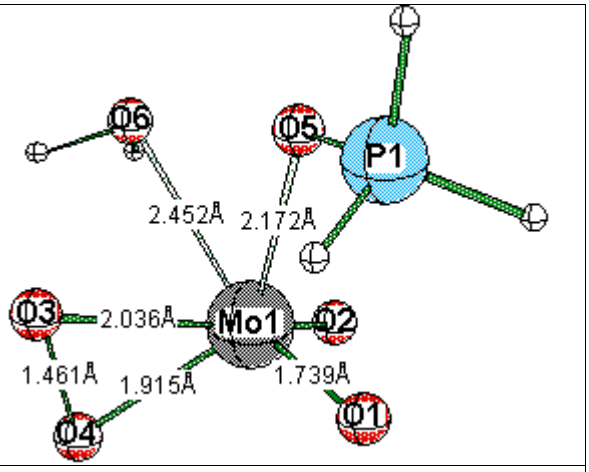
	
1 C_{3v}	**2** C_{2v}
	
3 C_s	**4** C_3

	
5 C_s	**6** C_1
	
7 C_1	**8** C_1



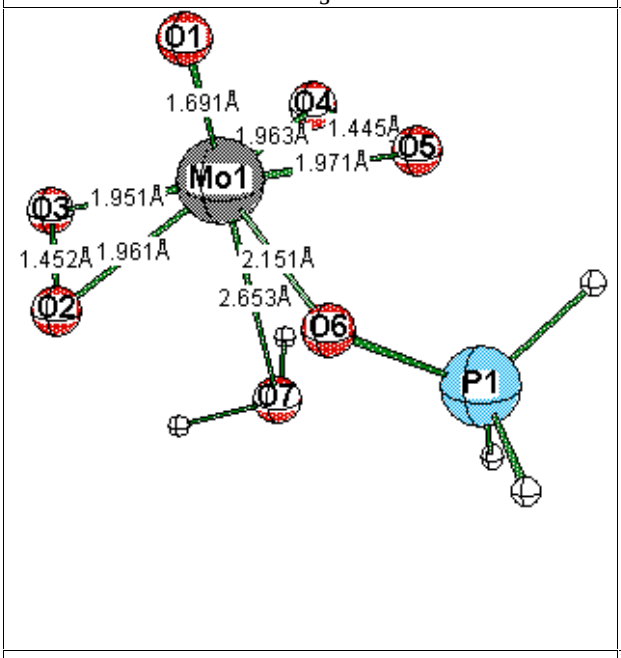
9a

C_s



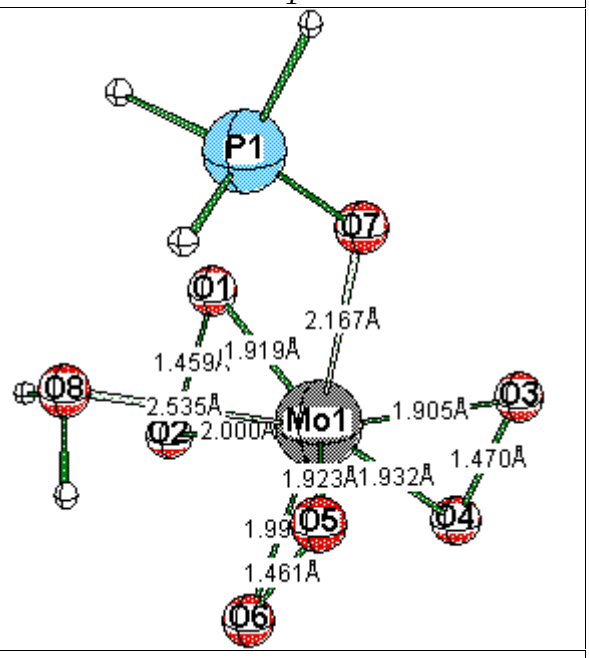
10a

C_1



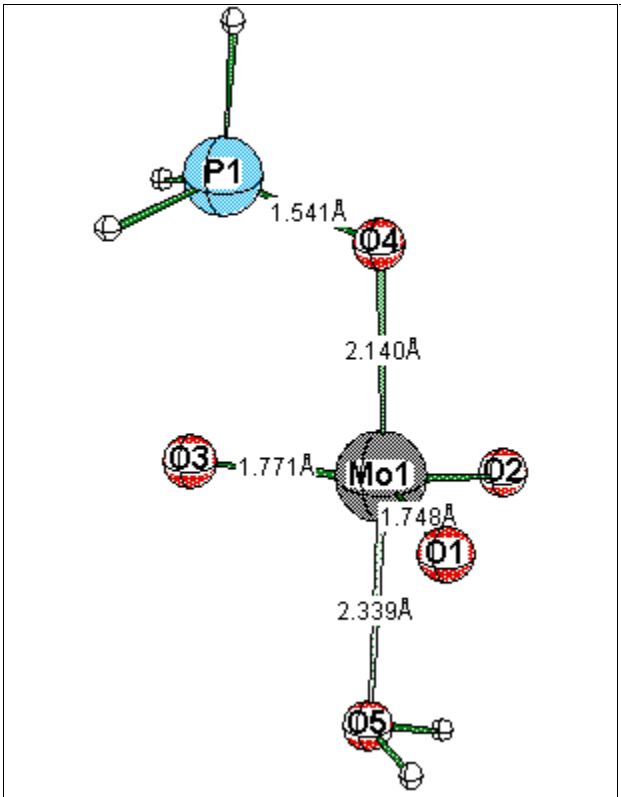
11a

C_1



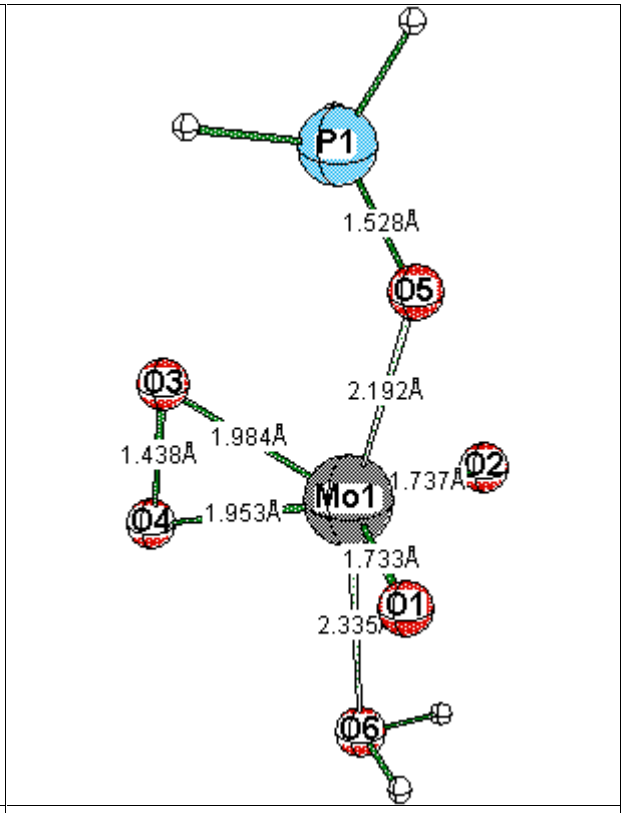
12a

C_1



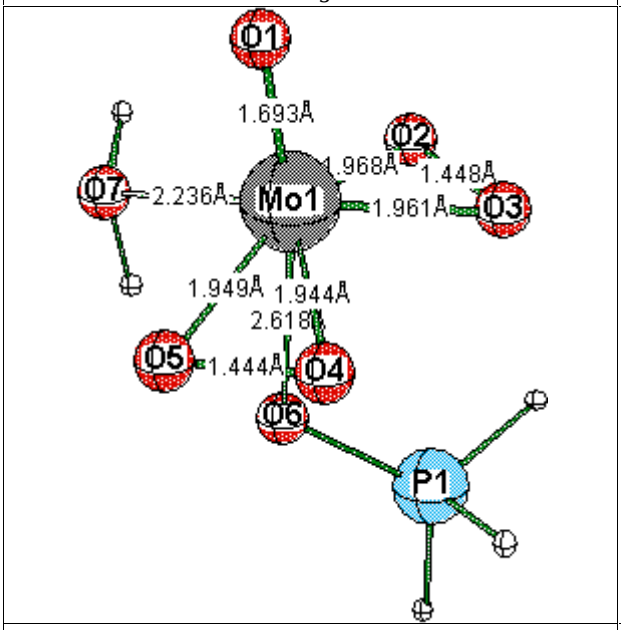
9b

C_s



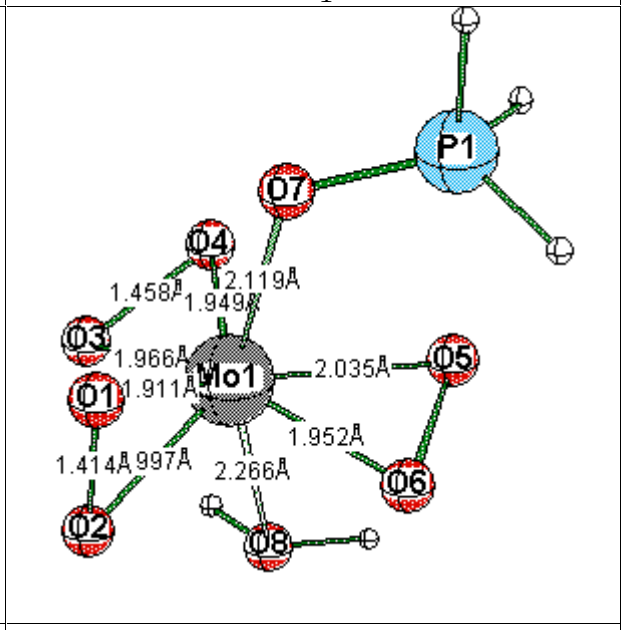
10b

C_1



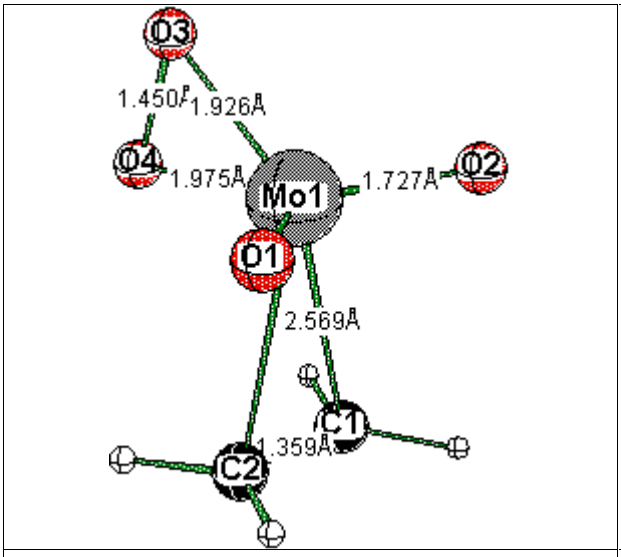
11b

C_1



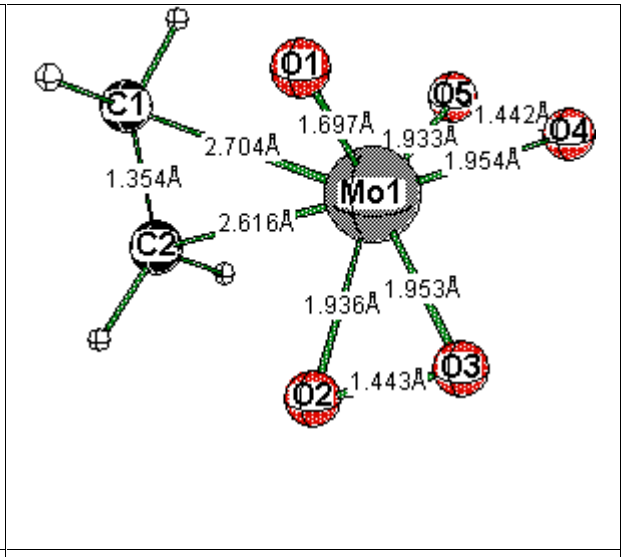
12b

C_1



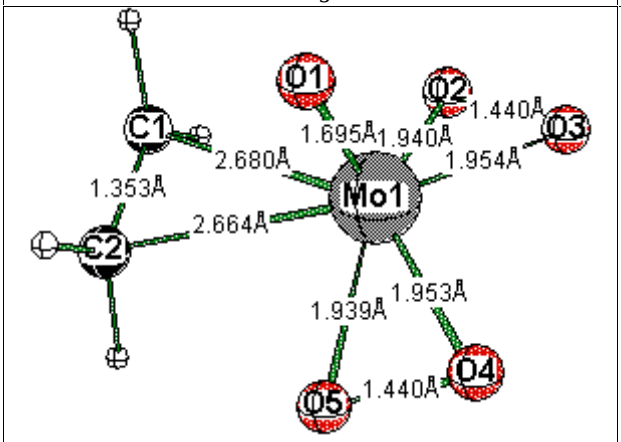
13

C_s



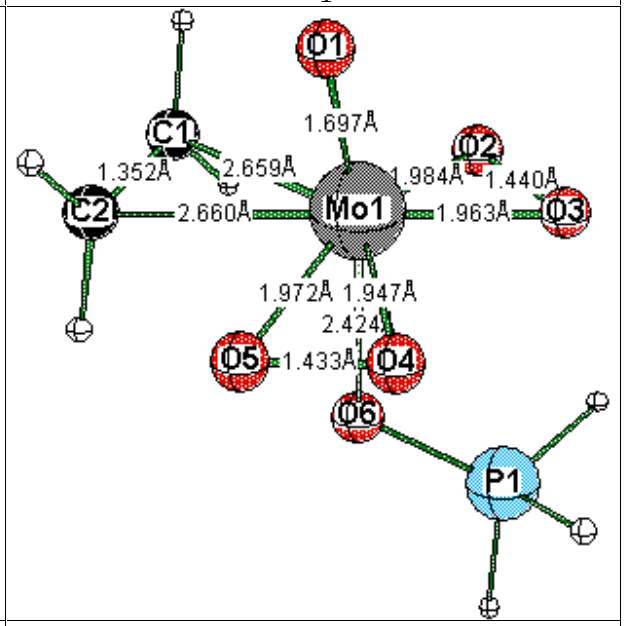
14a

C_1



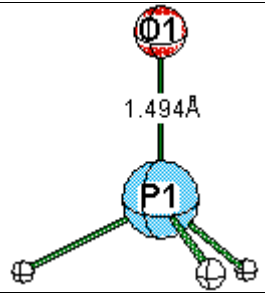
14b

C_1



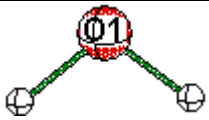
15

C_1



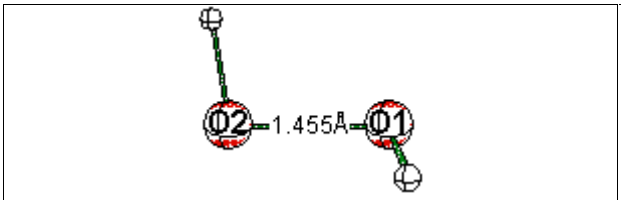
OPH_3

C_{3v}

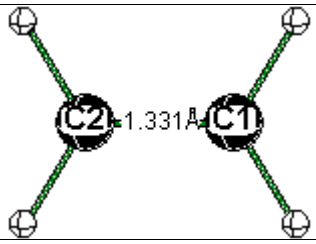


H_2O

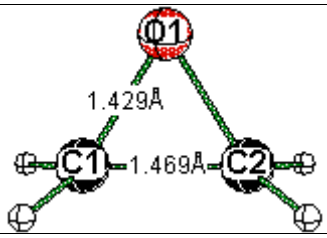
C_{2v}



H_2O_2
C_2



C_2H_4
D_{2h}



C_2H_4O
C_{2v}

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

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

Molekül	Nr.	Sym.	E_{tot}(II)	E_{tot}(III+)	E_{rel}(III+)	ZPE	*i*
MoO_3	**1**	C_{3v}	-293.21568	-293.25703		5.5	0
$MoO_2(O_2)$	**2**	C_{2v}	-368.37261	-368.41651		7.1	0
$MoO(O_2)_2$	**3**	C_s	-443.52628	-443.56833		9.5	0
$Mo(O_2)_3$	**4**	C_3	-518.63464	-518.67881		10.9	0
$[MoO_3(OPH_3)]$	**5**	C_s	-711.65545	-711.70490		26.9	0
$[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$	**6**	C_1	-786.80163	-786.85112		28.8	0
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$	**7**	C_1	-861.94379	-861.99294		30.8	0
$[Mo(O_2)_3(OPH_3)]$	**8**	C_1	-937.04962	-937.09972		32.3	0
$[MoO_3(OPH_3)(H_2O)]$	**9a**	C_s	-788.09182	-788.14730	0.0	42.9	0
$[MoO_3(OPH_3)(H_2O)]$	**9b**	C_s	-788.08601	-788.14139	3.7	42.8	0
$[MoO_2(O_2)(OPH_3)(H_2O)]$	**10a**	C_1	-863.22646	-863.28224	0.0	44.7	0
$[MoO_2(O_2)(OPH_3)(H_2O)]$	**10b**	C_1	-863.23367	-863.28901	-4.2	45.0	0
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)]$	**11a**	C_1	-938.38047	-938.43613	0.0	47.0	0
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)]$	**11b**	C_1	-938.37192	-938.42761	5.3	46.9	0
$[Mo(O_2)_3(OPH_3)(H_2O)]$	**12a**	C_1	-1013.47931	-1013.53438	0.0	48.7	0
$[Mo(O_2)_3(OPH_3)(H_2O)]$	**12b**	C_1	-1013.48291	-1013.53597	-1.0	49.2	0
$[MoO_2(O_2)(C_2H_4)]$	**13**	C_s	-447.00450	-447.04900		41.6	0
$[MoO(O_2)_2(C_2H_4)]$	**14a**	C_1	-522.14730	-522.19157	0.0	43.6	0
$[MoO(O_2)_2(C_2H_4)]$	**14b**	C_1	-522.14668	-522.19053	0.7	43.6	0
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(C_2H_4)]$	**15**	C_1	-940.52822	-940.57915		64.7	0
OPH_3		C_{3v}	-418.35367	-418.36350		19.6	0
H_2O		C_{2v}	-76.40702	-76.42114		13.3	0
H_2O_2		C_2	-151.52976	-151.54515		16.5	0
C_2H_4		D_{2h}	-78.58582	-78.59165		32.1	0
C_2H_4O		C_{2v}	-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_2O	→ [$MoO_3(OPH_3)(H_2O)$] (**9a**)		-13.3 (-10.6)
[$MoO_2(O_2)(OPH_3)$] (**6**)	+ H_2O	→ [$MoO_2(O_2)(OPH_3)(H_2O)$] (**10b**)		-10.5 (-7.6)
[$MoO(O_2)_2(OPH_3)$] (**7**)	+ H_2O	→ [$MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)$] (**11a**)		-13.8 (-10.8)
[$Mo(O_2)_3(OPH_3)$] (**8**)	+ H_2O	→ [$Mo(O_2)_3(OPH_3)(H_2O)$] (**12b**)		-9.5 (-5.8)
$MoO_2(O_2)$ (**2**)	+ C_2H_4	→ [$MoO_2(O_2)(C_2H_4)$] (**13**)		-25.6 (-23.3)
$MoO(O_2)_2$ (**3**)	+ C_2H_4	→ [$MoO(O_2)_2(C_2H_4)$] (**14a**)		-19.8 (-17.9)
[$MoO_2(O_2)(OPH_3)$] (**6**)	+ C_2H_4	→ [$MoO_2(O_2)(C_2H_4)$] (**13**)	+ OPH_3	19.0 (19.2)
[$MoO(O_2)_2(OPH_3)$] (**7**)	+ C_2H_4	→ [$MoO(O_2)_2(C_2H_4)$] (**14a**)	+ OPH_3	18.5 (18.8)
[$MoO(O_2)_2(OPH_3)$] (**7**)	+ C_2H_4	→ [$MoO(O_2)_2(OPH_3)(C_2H_4)$] (**15**)		3.4 (5.2)

Ob das isolierte MoO_3-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 MoO_3-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 $MoO(O_2)_2$ (**3**) kürzer sind als in Wasserstoffperoxid, wogegen das Monoperoxid **2** längere O-O-Bidungen als H_2O_2 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 $MoO_n(O_2)_{3-n}$-Fragmente in [$MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)$] (**5** - **8**) werden durch Koordination des Phosphanoxidliganden im Vergleich zu **1** - **4** nur leicht verändert. Die Bindung des OPH_3-Liganden in **5** - **8** führt meist zu längeren Mo-O-Abständen als in **1** - **4**. Bemerkenswert ist der anomere Effekt[13] in den Phosphanoxidkomplexen, insbesondere in **5** und **8**. In **5** tritt das freie σ-Elektronenpaar des Sauerstoffatoms im OPH_3-Liganden *via*

negativer Hyperkonjugation[14] 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).

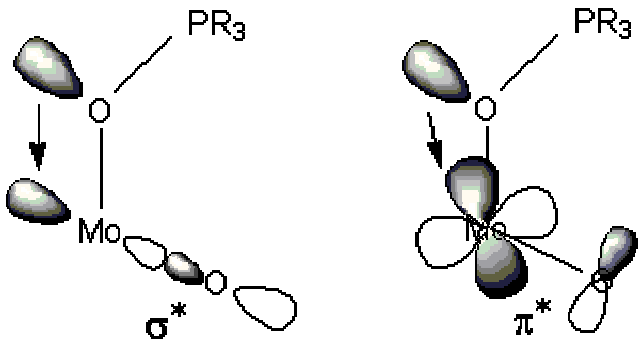


Abbildung 1-2. Schematische Darstellung der negativen Hyperkonjugation (anomerer Effekt) zwischen dem σ *lone pair* des Sauerstoffatoms der OPR_3-Gruppe und einem σ^*- bezw. π*-Orbital der Mo-X-Bindung in *anti*-Konformation zum *lone pair*.

Die Komplexe **5** - **8** weisen hohe Mo-OPH_3 Bindungsenergien auf, die mit zunehmender Zahl der Peroxoliganden von $[MoO_3(OPH_3)]$ (**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 $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)(H_2O)]$ (**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: $[ReO(O_2)_2(CH_3)(H_2O)]$ ist acider als $[ReO_3(CH_3)(H_2O)]$.[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 H_2O- und OPH_3-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 H_2O und OPH_3. Im stabileren Isomer **11a** steht der Aqualigand *trans* zu Mo=O, während sich in **11b** der OPH_3-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 $[MoO(O_2)_2(OP(NMe_2)_3)(H_2O)]$ überein. Auch hier wurde eine *cis*-Anordnung für die hmpa- und H_2O-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(H_2)-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-OH_2-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 NMe_2-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+ bezw. II optimierten Strukturen unterscheiden sich um lediglich 0.7 kcal/mol.

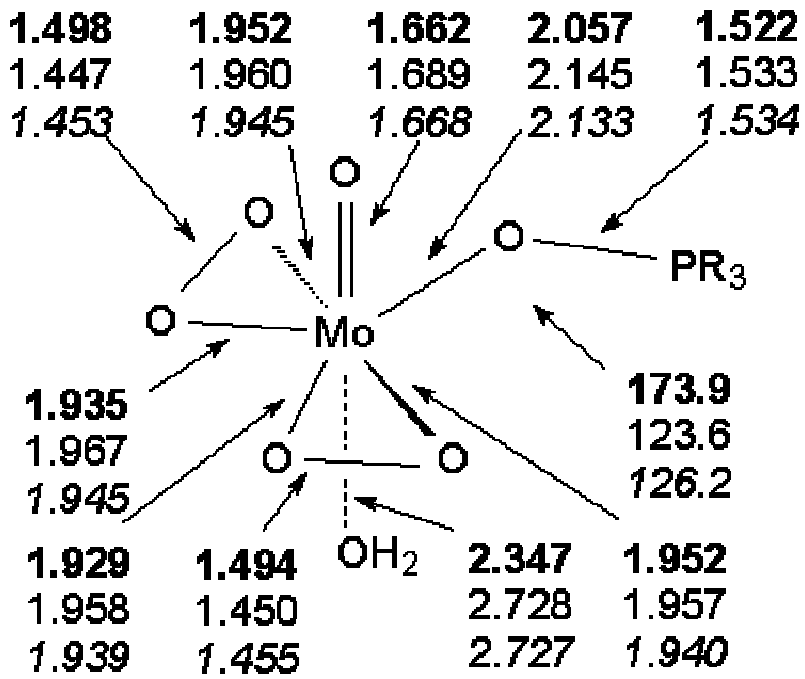


Abbildung 1-3. Vergleich der experimentellen und berechneten Geometrien von $[MoO(O_2)_2(OPR_3)(H_2O)]$. Experimentelle Werte (**fett**, R = $N(CH_3)_2$) aus: Le Carpentier, J.-M.; Schlupp, R.; Weiss, R. *Acta Cryst.* **1972**, *B28*, 1278. Berechnete Geometrien (R = H, **11a**) wurden auf B3LYP/II-Niveau (normaler Text) und B3LYP/III+-Niveau (*kursiv*) optimiert.

Die Geometrien für die Komplexe $[MoO_n(O_2)_{3-n}(C_2H_4)]$ (n = 1, 2), in denen Ethylen direkt ans Metallzentrum gebunden ist, wurden ebenfalls optimiert.[18] Drei Strukturen $[MoO_2(O_2)(C_2H_4)]$ (**13**) und $[MoO(O_2)_2(C_2H_4)]$ (**14a** und **14b**) wurden gefunden (Abbildung 1-1). Die Koordination des Ethylen ändert die Geometrie des $MoO_n(O_2)_{3-n}$-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 gradientenkorrigierter 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 $[MoO_n(O_2)_{3-n}(C_2H_4)(OPH_3)]$ (n = 1, 2) existieren können. Dies ist besonders interesant, weil es die analogen Rhenium(VII)-Komplexe $[ReO_n(O_2)_{3-n}(C_2H_4)(Me)]$ (n = 1, 2) nicht gibt.[9] Überraschenderweise konnte für $[MoO(O_2)_2(C_2H_4)(OPH_3)]$ (**15**) eine Struktur optimiert werden, die ein Minimum auf der Potentialfläche ist. Die Monoperoxoverbindung $[MoO_2(O_2)(C_2H_4)(OPH_3)]$ 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 $[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**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 $MoO_2(O_2)$ (**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 $MoO(O_2)_2$ (**3**), die das Triperoxid $Mo(O_2)_3$ (**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**)	+ H_2O_2 →	$MoO_2(O_2)$ (**2**)	+ H_2O	-22.3 (-23.9)
$MoO_2(O_2)$ (**2**)	+ H_2O_2 →	$MoO(O_2)_2$ (**3**)	+ H_2O	-17.4 (-18.2)
$MoO(O_2)_2$ (**3**)	+ H_2O_2 →	$Mo(O_2)_3$ (**4**)	+ H_2O	8.5 (6.6)
$[MoO_3(OPH_3)$ (**5**)	+ H_2O_2 →	$[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$ (**6**)	+ H_2O	-13.9 (-15.2)
$[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$ (**6**)	+ H_2O_2 →	$[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**7**)	+ H_2O	-11.2 (-12.4)
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**7**)	+ H_2O_2 →	$[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**8**)	+ H_2O	10.8 (9.1)
$[MoO_3(OPH_3)(H_2O)]$ (**9a**)	+ H_2O_2 →	$[MoO_2(O_2)(OPH_3)(H_2O)]$ (**10b**)	+ H_2O	-11.1 (-12.2)

$[MoO_2(O_2)(OPH_3)(H_2O)]$ (**10b**)	+ H_2O_2	→	$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)]$ (**11a**)	+ H_2O	-14.5 (-15.6)
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)]$ (**11a**)	+ H_2O_2	→	$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)]$ (**12b**)	+ H_2O	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 $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)]$ durch H_2O_2 weist ein etwas anderes Energieprofil auf als die Perhydrolyse von $MoO_n(O_2)_{3-n}$. Die Werte in Tabelle 1-3 zeigen, dass die Perhydrolyse des Trioxids $[MoO_3(OPH_3)]$ (**5**) und des Dioxids $[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$ (**6**) wiederum thermodynamisch begünstigt sind; die Reaktionsenergien sind jedoch recht ähnlich. Aufgrund der Anwesenheit des OPH_3-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 $[Mo(O_2)_3(OPH_3)]$ (**8**) ergibt, bleibt endotherm mit einer Reaktionsenergie von +9.1 kcal/mol.

Die berechneten Reaktionsenergien für die Perhydrolyse der Komplexe $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)(H_2O)]$ (**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 $[MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)]$ (**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 $MoO_n(O_2)_{3-n}$ (**2 - 4**) der Betrag der Reaktionsenergie mit der Zahl der Peroxogruppen zunimmt. Ein analoger Trend wird für $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)]$ (**6 - 8**) gefunden,

wobei der OPH_3-Ligand den Betrag der Epoxidierungsenergien weiter erhöht. Bemerkenswert sind die Reaktionsenergien für die Komplexe $[MoO_n(O_2)_{3-n}(OPH_3)(H_2O)]$ (**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 $[MoO(O_2)_2(OPR_3)(H_2O)]$ (**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 $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ (**7**) das aktive Sauerstofftransferreagenz ist,[21] welches durch Dissoziation von $[MoO(O_2)_2(OPR_3)(H_2O)]$ (**11**) gebildet wird.[4,5] Die Monoperoxoverbindung $[MoO_2(O_2)(OPR_3)]$ (**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					Energ
$MoO_2(O_2)$ (**2**)	+ C_2H_4	→	MoO_3 (**1**)	+ C_2H_4O	-26.1 (-23.
$MoO(O_2)_2$ (**3**)	+ C_2H_4	→	$MoO_2(O_2)$ (**2**)	+ C_2H_4O	-31.0 (-29.
$Mo(O_2)_3$ (**4**)	+ C_2H_4	→	$MoO(O_2)_2$ (**3**)	+ C_2H_4O	-56.9 (-54.
$[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$ (**6**)	+ C_2H_4	→	$[MoO_3(OPH_3)]$ (**5**)	+ C_2H_4O	-34.5 (-32.
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**7**)	+ C_2H_4	→	$[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$ (**6**)	+ C_2H_4O	-37.2 (-35.
$[Mo(O_2)_3(OPH_3)]$ (**8**)	+ C_2H_4	→	$[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**7**)	+ C_2H_4O	-59.2 (-56.
$[MoO_2(O_2)(OPH_3)(H_2O)]$ (**10b**)	+ C_2H_4	→	$[MoO_3(OPH_3)(H_2O)]$ (**9a**)	+ C_2H_4O	-37.3 (-35.
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)]$ (**11a**)	+ C_2H_4	→	$[MoO_2(O_2)(OPH_3)(H_2O)]$ (**10b**)	+ C_2H_4O	-33.9 (-32.
$[Mo(O_2)_3(OPH_3)(H_2O)]$ (**12b**)	+ C_2H_4	→	$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(H_2O)]$ (**11a**)	+ C_2H_4O	-63.6 (-61.
H_2O_2	+ C_2H_4	→	H_2O	+ C_2H_4O	-48.4 (-47.

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.

	d	*b*	*d/b*	*r*	*Δ*
Molekül	$C_2H_4 \rightarrow$[M]	$C_2H_4 \leftarrow$[M]		$C_2H_4 \leftrightarrow$[M]	
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→LUMO. [b] LUMO←HOMO-6. [c] LUMO←HOMO-3. [d] LUMO←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 [$MoO(O_2)_2$(hmpa)(H_2O)]: 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 $[MoO_3(C_2H_4)]$ ist eine Minimum auf der Energiefläche und hat eine starke Mo-C_2H_4-Bindung (D_0 = 30.6 kcal/mol). Dieses Ergebnis ist interessant, da OsO_4 keine Ethylenkomplexe bildet. (Veldkamp, A.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4937). Weil $[MoO_3(C_2H_4)]$ 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 (μ_2,η^1:η^2-O_2)-verbrücktes Dimer $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]_2$ 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.