Projekt 2: Mechanismus der Epoxidierung von Ethylen mit $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$

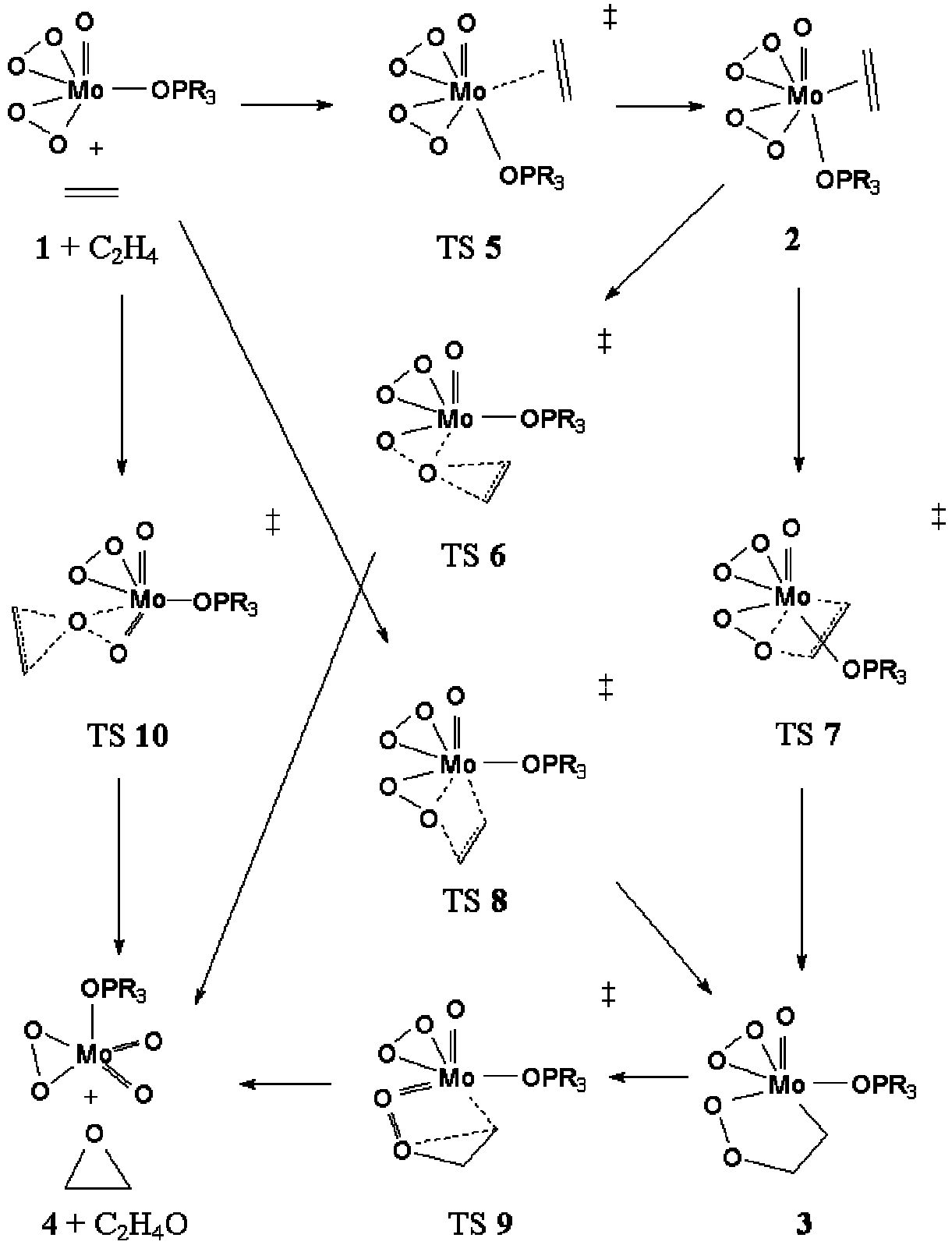
Zusammenfassung

Der Mechanismus der Epoxidierung von Ethylen mit Diperoxokomplexen des Mimoun-Typs $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ 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 $[MoO_n(O_2)_{3-n}L_m]$ 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 $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ im Zweiphasensystem der BASF[1] die katalytisch aktive Spezies für die Olefinepoxidierung ist.[2] Das Highlight der bisherigen Untersuchungen ist die optimierte Struktur für $[MoO(O_2)_2(OPR_3)(C_2H_4)]$: Im Gegensatz zu den isoelektronischen Methyloxodiperoxorhenium(VII)-Verbindungen[3] bildet die Molybdänspezies einen ungewöhnlichen d^0-Olefinkomplex, der von Mimoun[4] und Arakawa[5] 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 Sharpless[6] postulierte, konzertierte Mechanismus über TS **10a** direkt zu den Produkten (Monoperoxokomplex (**4**) + Oxiran). Der erste Schritt des von Mimoun[4] vorgeschlagenen, dreistufigen Mechanismus ist die Bildung des Olefinkomplexes (**2**) *via* TS **5**. Es schließe 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 $OP(CH_3)_3$ 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 Mimoun[7] auch die Dissoziation des Phosphanoxidliganden während der Epoxidierung postuliert wurde.[8] Die Dissoziation des OPR_3-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* Systemen[9-11] 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.

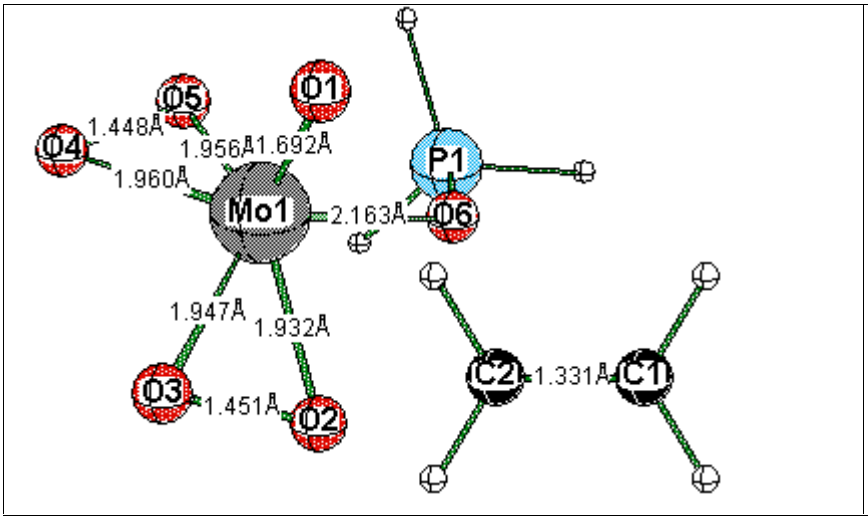
Thermodynamisches Reaktionsprofil

Die optimierten Strukturen der Edukte, mögliche Zwischenstufen und Produkte **1**-**4** für die Epoxidierung von Ethylen mit $[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ 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-Konzepts[13] stärker ist als die Mo-C-Bindung, sollte jene die *cis*-Stellung

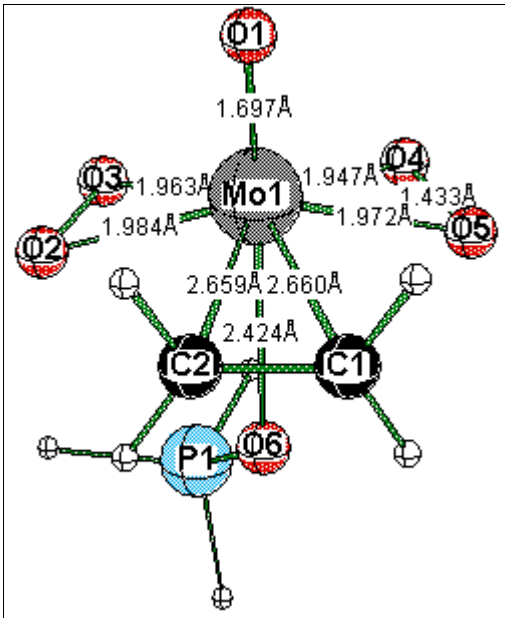
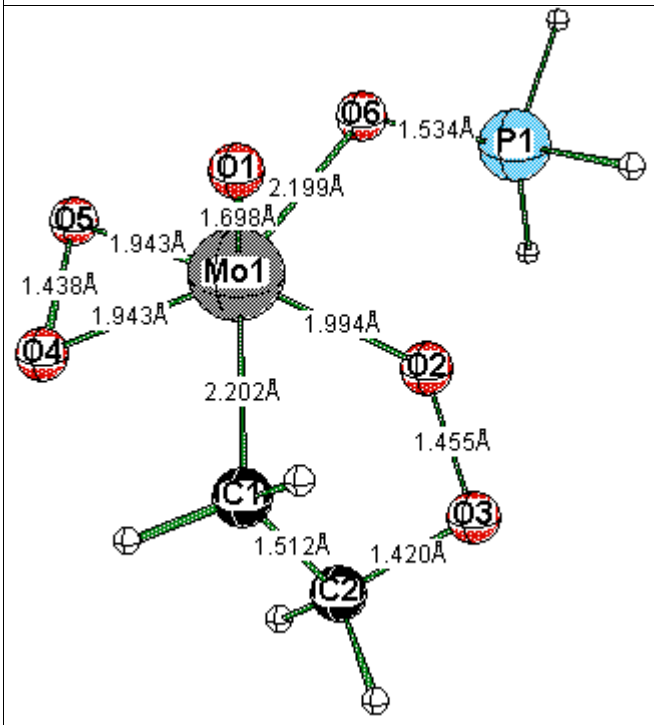
zum OPR_3-Liganden bevorzugen. Dies ist tatsächlich der Fall; im stabileren Isomer **3a** (E_{rel} = -2.5 kcal/mol) befindet sich die Mo-O-Bindung des Metallacyclus *cis* zum OPH_3-Liganden. Das andere Isomer **3b** ist etwa 10 kcal/mol instabiler.

Tabelle 2-1. Berechnete relative Energien E_{rel} (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol] für die Edukte, mögliche Intermediate und Produkte der Ethylenepoxidierung mit $[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**1**) und $MoO(O_2)_2$ (**1***). ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) in Klammern.

Molekül		E_{rel}
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)] + C_2H_4$	**1** + C_2H_4	0.0 (0.0)
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(C_2H_4)]$	**2**	3.4 (5.2)
$MoO(O_2)(OPH_3)$-2,3-dioxolan	**3a**	-6.7 (-2.5)
	3b	4.8 (8.3)
$[MoO_2(O_2)(OPH_3)] + C_2H_4O$	**4** + C_2H_4O	-37.2 (-35.2)
$MoO(O_2)_2 + C_2H_4 + OPH_3$	**1*** + C_2H_4 + OPH_3	38.3 (36.7)
$[MoO(O_2)_2(C_2H_4)] + OPH_3$	**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)
$[MoO_2(O_2)] + C_2H_4O + OPH_3$	**4*** + C_2H_4O + OPH_3	7.4 (7.3)



1 + C_2H_4

 O1 1.697Å O3 1.963Å Mo1 1.947Å O4 1.433Å 1.984Å 1.972Å O2 O5 2.659Å 2.660Å 2.424Å C2 C1 P1 O6	**2**
 O6 1.534Å P1 O1 2.199Å 1.698Å O5 1.943Å Mo1 1.438Å 1.943Å 1.994Å O4 O2 2.202Å 1.455Å C1 O3 1.512Å 1.420Å C2	**3a**

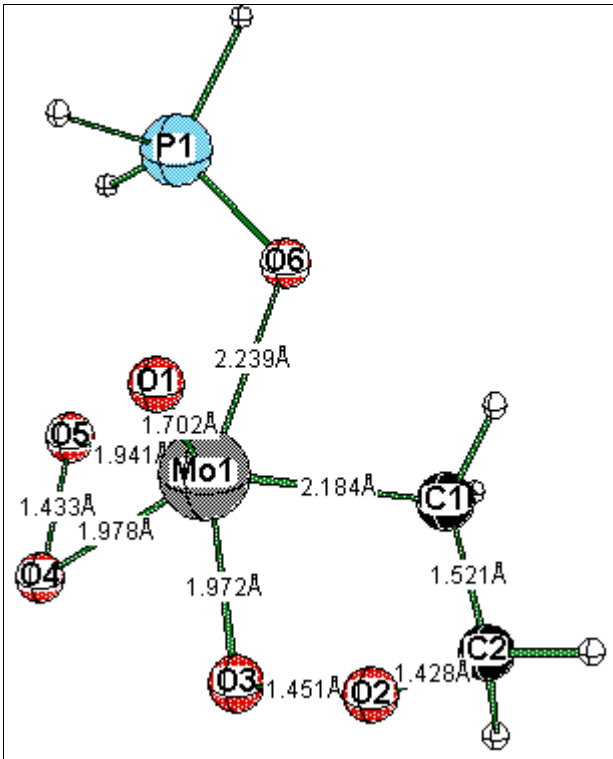
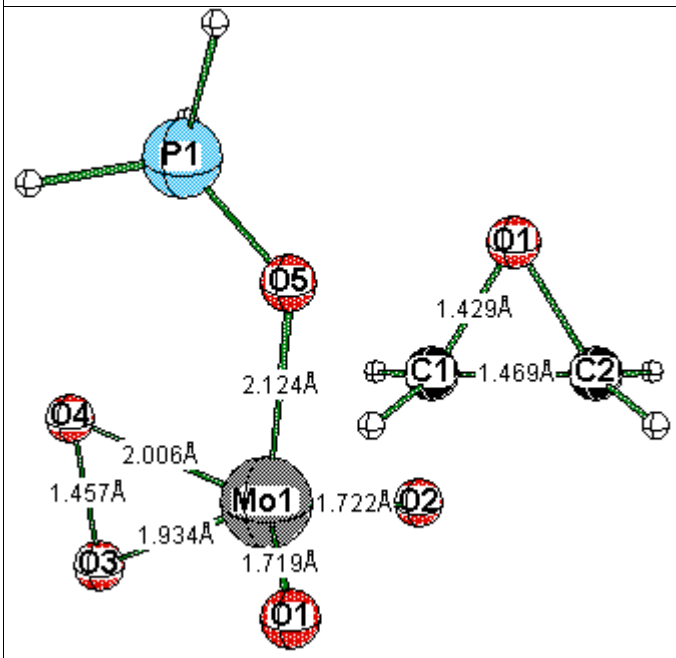
	**3b**
	**4** + C_2H_4O

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

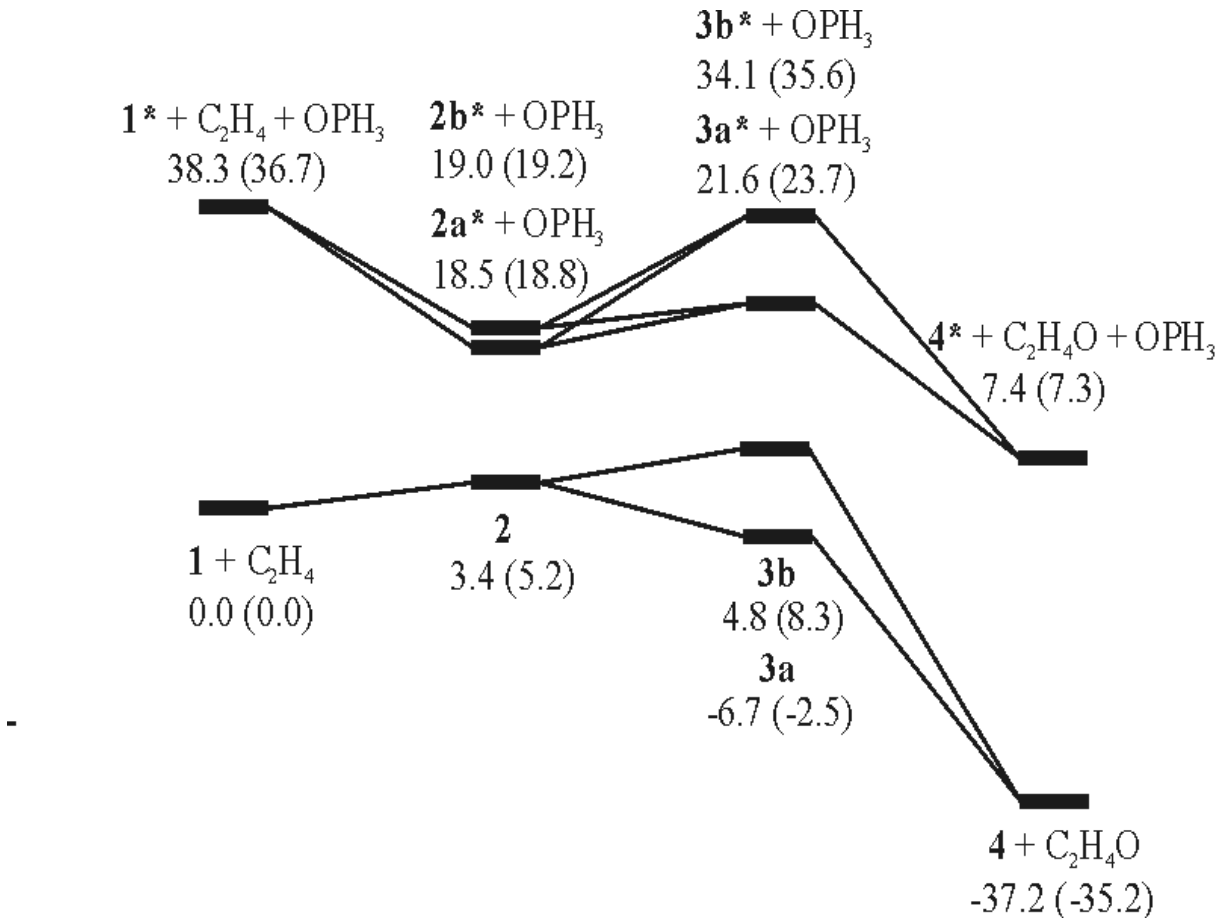


Abbildung 2-2. Berechnetes thermodynamisches Reaktionsprofil (B3LYP/III+// B3LYP/II) für die Epoxidierung von Ethylen mit $[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**1**) und $[MoO(O_2)_2]$ (**1***). Alle Energien in kcal/mol, relativ zu (**1** + Ethylen). ZPE-korrigierte Werte in Klammern.

Tabelle 2-1 enthält auch die relativen Energien für die analogen Strukturen **1***-**4*** *ohne* den OPH_3-Liganden. Diese Moleküle wurden untersucht, weil auch die Dissoziation des OPR_3-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 OPR_3-Liganden wird im Folgenden nicht berücksichtigt; für das Zweiphasensystem der BASF[1] 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]

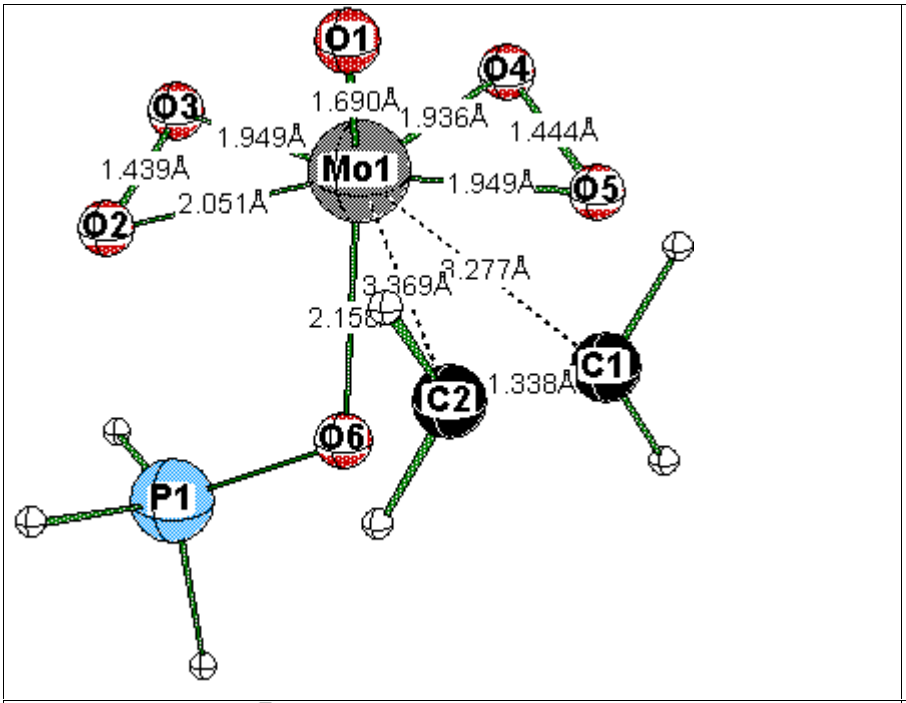
Kinetisches Reaktionsprofil

Weil die thermodynamischen Eckpfeiler **1**-**4** für die Epoxidierung von Ethylen mit $[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ 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.

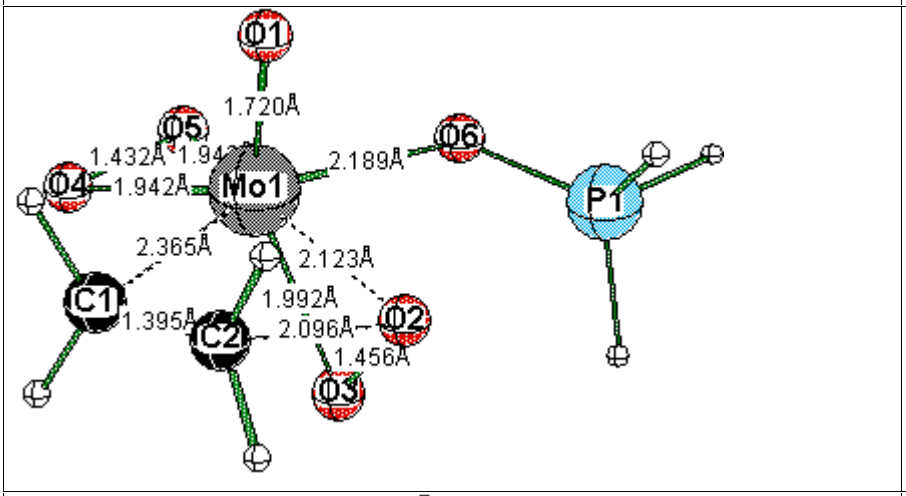
Tabelle 2-2. Berechnete relative Energien E_{rel} (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol] für die Ethylenepoxidierung mit Diperoxokomplexen des Mimoun-Typs $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ (R = H: **1**, R = CH_3: **1Me**). ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) in Klammern.

	E_{rel}		
Molekül/ Übergangszustand	R = H		R = CH
$[MoO(O_2)_2(OPR_3)] + C_2H_4$	**1** + C_2H_4	0.0 (0.0)	**1Me** + C_2H_4
$[MoO(O_2)_2(OPR_3)(C_2H_4)]$	**2**	3.4 (5.2)	**2Me**
$MoO(O_2)$-2,3-dioxolan	**3a**	-6.7 (-2.5)	**3aMe**
	3b	4.8 (8.3)	
$[MoO_2(O_2)(OPR_3)] + C_2H_4O$	**4** + C_2H_4O	-37.2 (-35.2)	**4Me** + C_2H_4O
TS C_2H_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)	
$[MoO_2(O_2)(OPR_3)] + CH_3CHO$	**4** + CH_3CHO	-65.1 (-64.2)	**4Me** + CH_3CHO

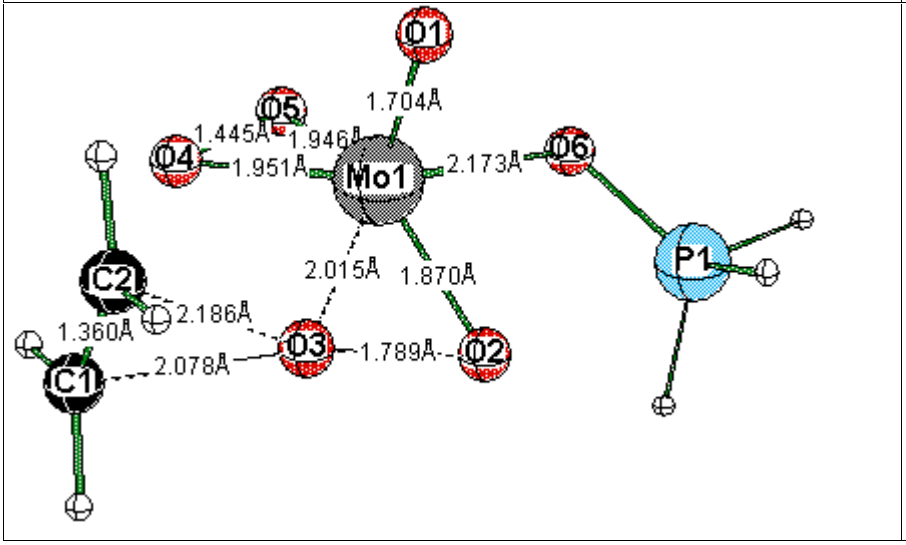
[a] Kein TS gefunden.



TS **5**



TS **8c**

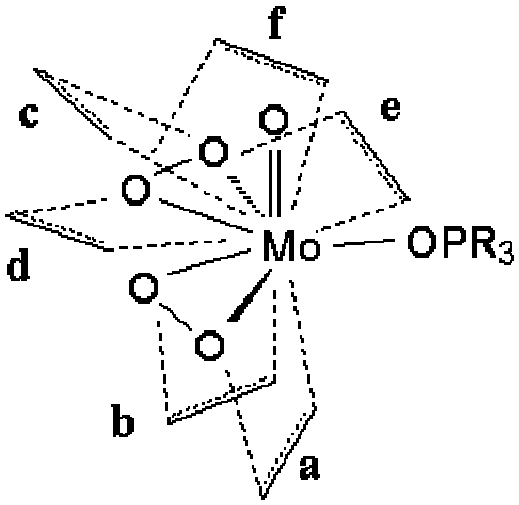


TS **10a**

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

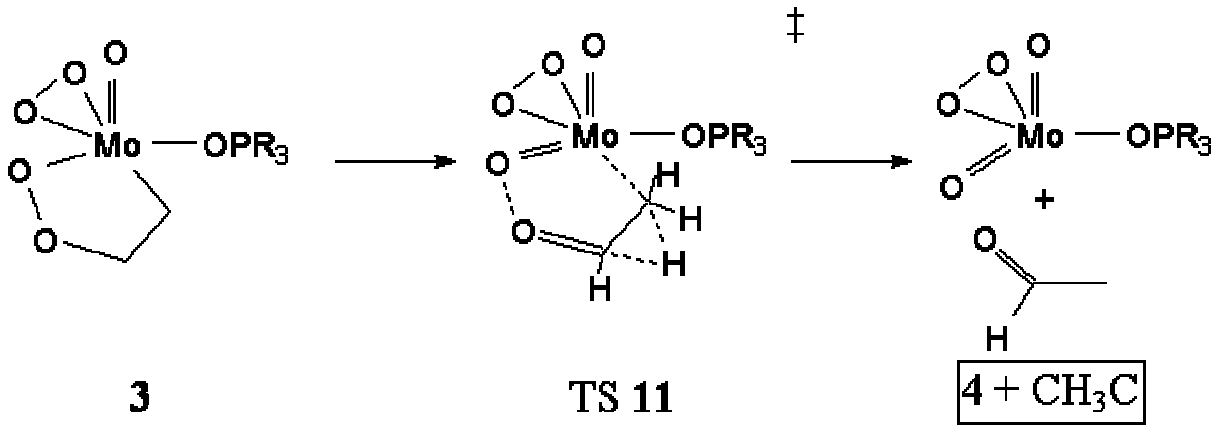
Der erste Schritt des Mimoun-Mechanismus ist die Koordination des Olefins an das d^0-Metallzentrum (**1**→TS **5**→**2**). Obwohl der OPH_3-Ligand während der Olefin-Koordination von der Position *cis* zum Oxoliganden in die *trans*-Stellung wechselt, liegt die berechnete Aktivierungsenergie (6.9 kcal/mol) 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 bezw. 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**.

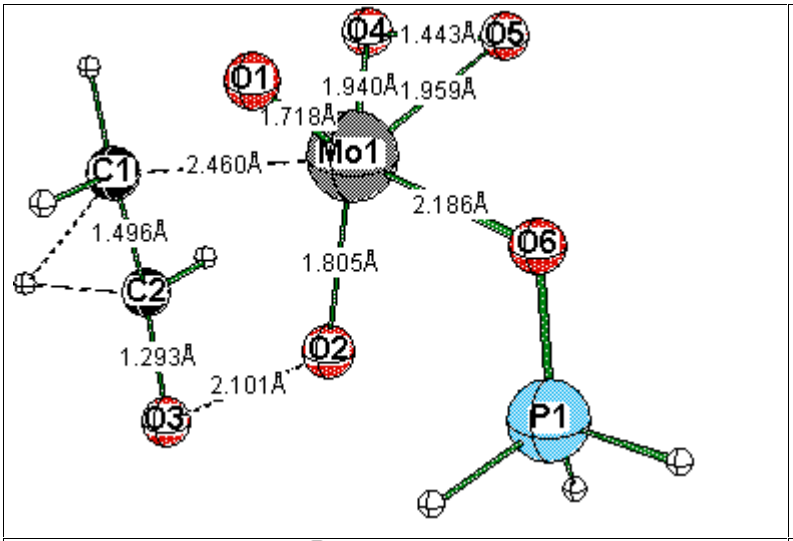


Schema 2-2. Angriffsmöglichkeiten des Ethylen bei einer direkten Cycloinsertion in eine Mo-O(peroxo)-Bindung (TS **8**).

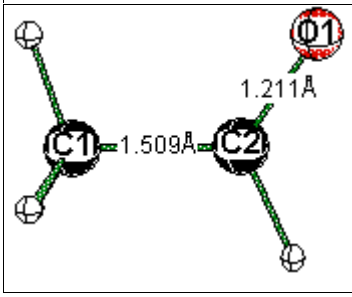
Der dritte und letzte Schritt des Mimoun-Mechanismus ist die Cycloextrusion des Oxiran aus dem Metallacyclus **3** *via* TS **9** (Schema 2-1). Ein passender Übergangszustand für den Zerfall des Metallacyclus mit einer vergleichsweise niedrigen relativen Energie (16.9 kcal/mol) konnte optimiert werden. 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 Metallacyclen 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.



TS **11a**



CH_3CHO

Abbildung 2-4. Optimierte Struktur von TS **11a** und CH_3CHO (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 OPR_3-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 Effekt[21] 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 $[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**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**.

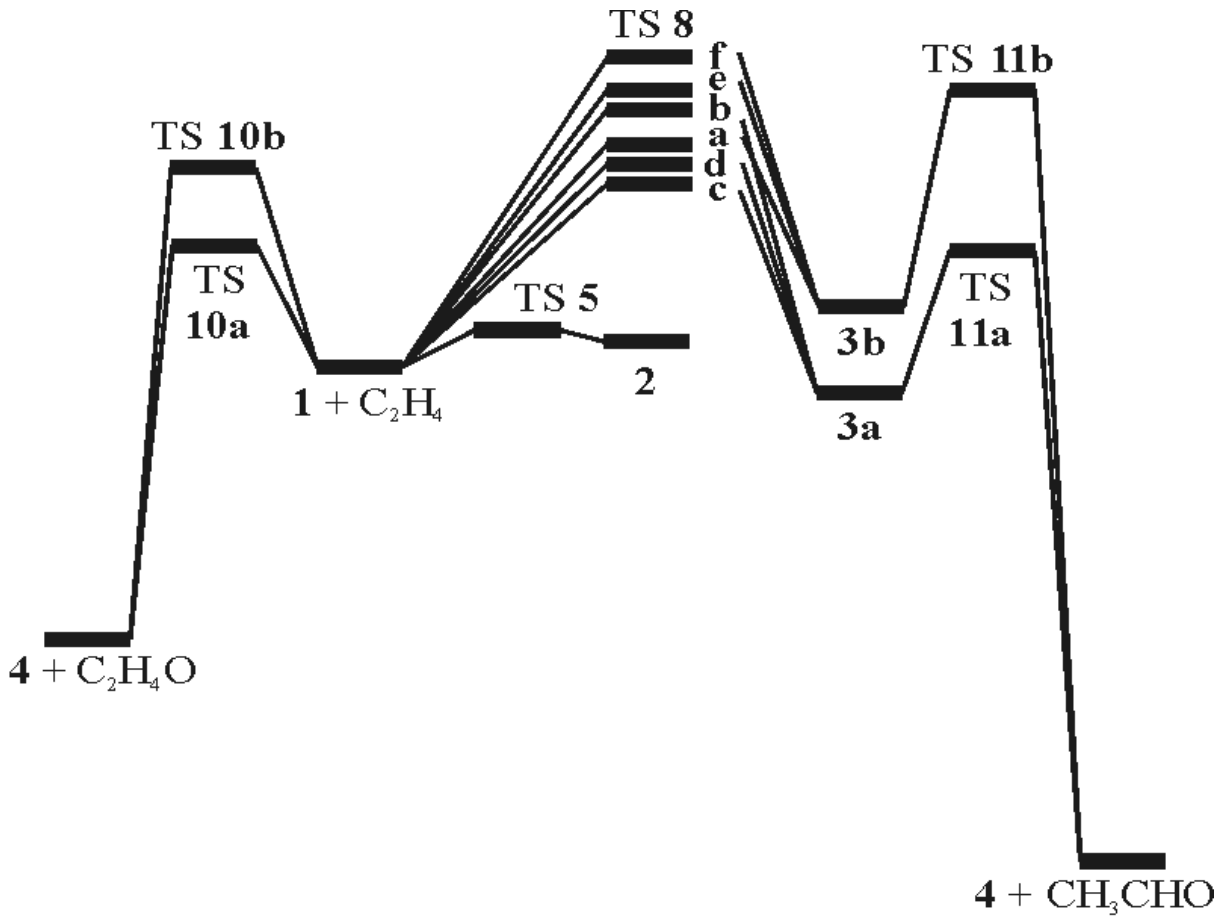
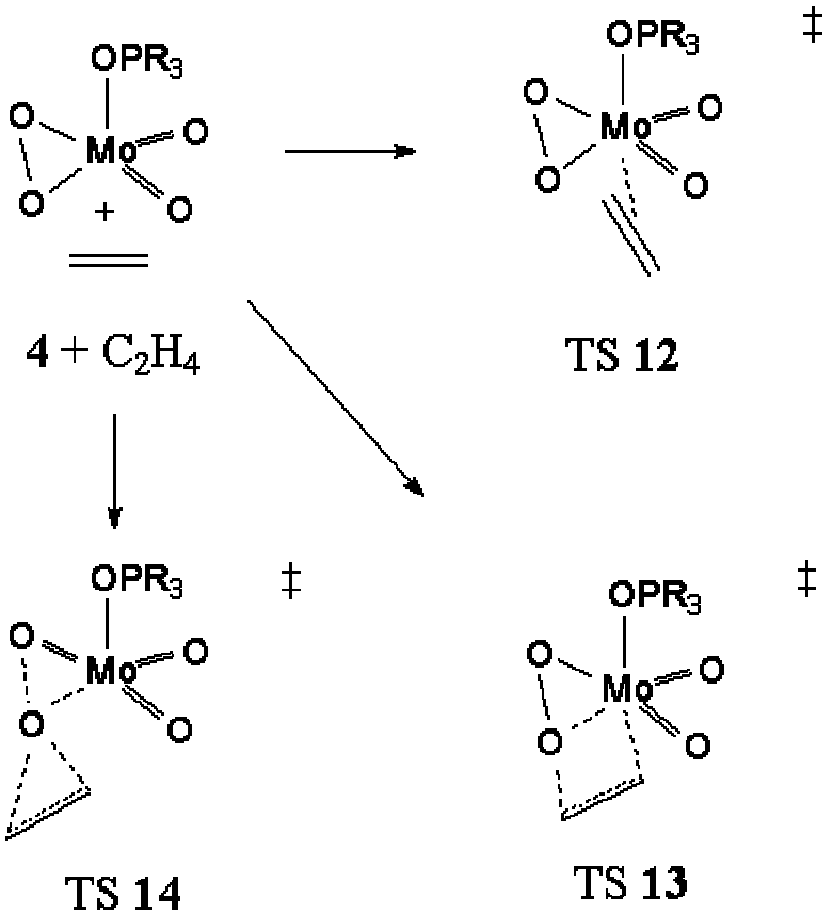


Abbildung 2-5. Berechnetes kinetisches Reaktionsprofil für die Epoxidierung von Ethylen mit $[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**1**).

Im Zweiphasensystem der BASF werden amphiphile Phosphanoxide des Typs OP(*n*-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 $OP(CH_3)_3$ 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-Modells[22] 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 $OP(CH_3)_3$-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 $[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$ (**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 optmiert; 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 $[MoO_2(O_2)(OPR_3)]$.

Tabelle 2-3. Berechnete relative Energien E_{rel} (B3LYP/III+//B3LYP/II) [kcal/mol] für die Übergangszustände der Ethylenepoxidierung mit dem Monoperoxokomplex $[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$ (**4**). ZPE-korrigierte Werte (B3LYP/II) in Klammern.

Molekül/ Übergangszustand		E_{rel}
$[MoO_2(O_2)(OPH_3)] + C_2H_4$	**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-Studien[24] und die chemoselektive Oxidation von Thianthren-5-oxid nach Adam[25] 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-Analysis (CDA).[12]

Der für die Epoxidierung von Olefinen durch $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ 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-Postulats[26] 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 Transfersauerstoffatoms, 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 S_N2-Reaktionen wurden bereits diskutiert.[27] Das CDA-Ergebnis steht in Einklang mit der leichten Erhöhung der Aktivierungsenergie beim Übergang vom OPH_3- zum $OP(CH_3)_3$-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 Studie[28] zweifelhaft.

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

d	*b*	*d/b*	*r*	*Δ*
C_2H_4→[M]	C_2H_4←[M]		C_2H_4↔[M]	
0.223 (0.187)[a]	0.116 (0.063)[b]	1.92	-0.275	-0.005

[a] HOMO→LUMO+1. [b] LUMO←HOMO.

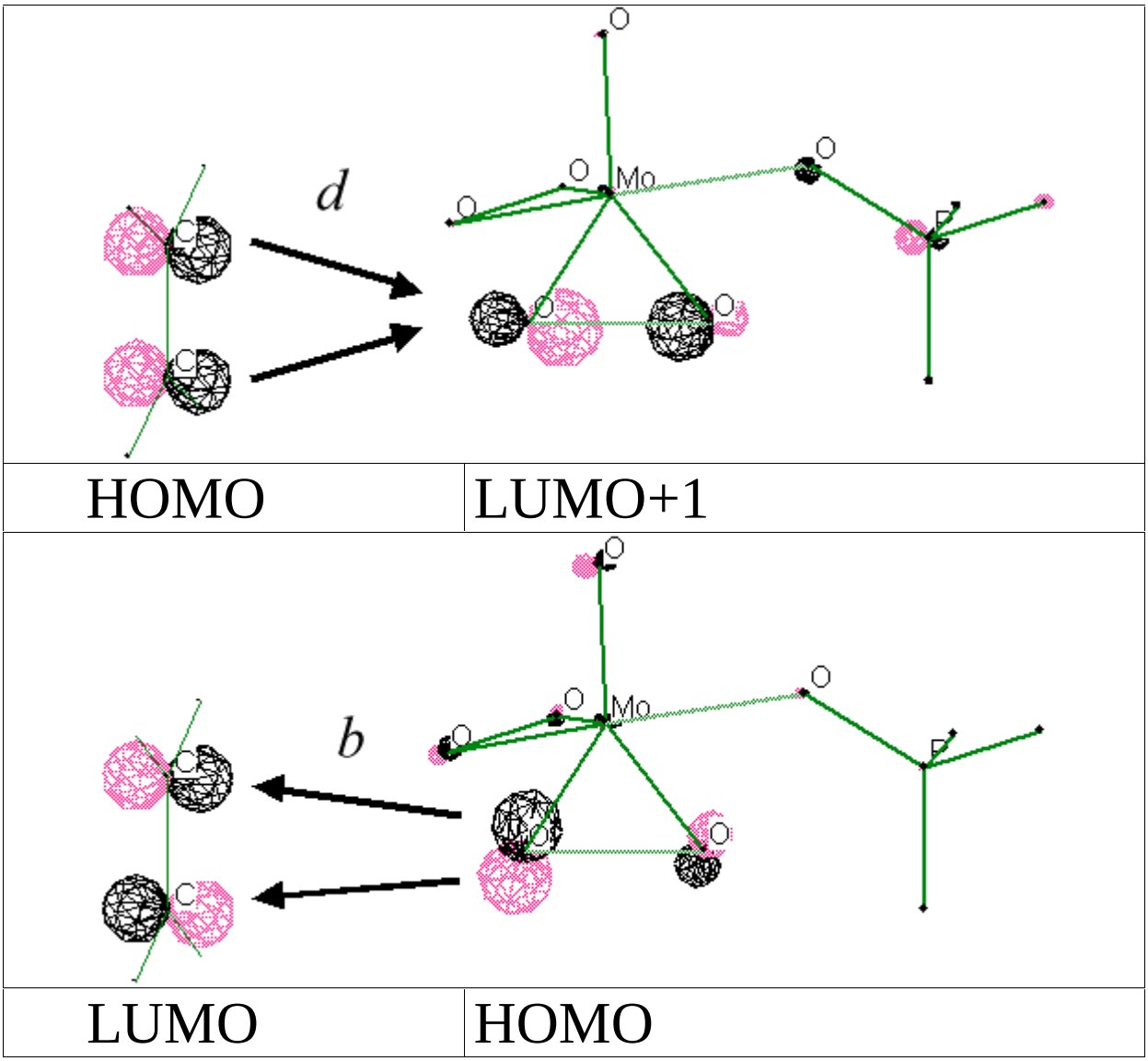


Abbildung 2-6. Dominierende Orbitalwechselwirkungen bei Donierung *d* und Rückdonierung *b* in der CDA von TS **10a**.

Das CDA-Ergebnis liefert eine einfache Erklärung, warum weitere Liganden L am Metallzentrum den Sauerstofftransfer inhibieren.[4] Mimoun[4] 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 $[MoO(O_2)_2(OPR_3)L]$ 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 Persäuren[29-31] 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
$[MoO(O_2)_2(C_2H_4)]$	**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
$[MoO(O_2)_2(OPH_3)(C_2H_4)]$	**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_2H_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
$[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)(C_2H_4)]$	**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_2H_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_2H_4		D_{2h}	-78.58582	-78.59165	32.1	0
C_2H_4O		C_{2v}	-153.78333	-153.79281	36.2	0
CH_3CHO		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 (μ_2,η^1:η^2-O_2)-verbrückte, dinucleare Spezies $[MoO(O_2)_2(R_3PO)]_2$, 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(η^2-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.