Projekt 3: Optimierung des Katalysators für die Olefinepoxidierung

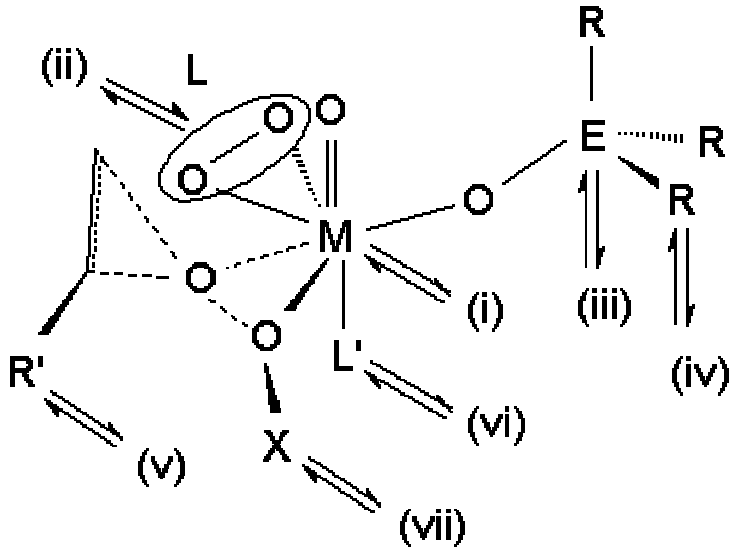
Zusammenfassung

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' = {□, H_2O, H_2O_2, OH^-, OOH^-} und X = {□, 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 metallaanalogen 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, (μ_2,η^1:η^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 $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ 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 Übergangszustand[2] 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 ($R = CH_3$); 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 = O_2, O
(iii) E = N, P, As
(iv) R = H, CH_3, C_2H_5
(v) R' = H, CH_3, CF_3, $CH{=}CH_2$, C_6H_5
(vi) L' = □, H_2O, OH^-, H_2O_2, OOH^- } dimer
(vii) X = □, H^+, SiH_3^+

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 bezw. 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-Verfahrens[8] 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 Rösch[13] mittels Dichtefunktionalmethoden untersucht. Weil die Patente der BASF[5] neben den Molybdän- auch die Wolframdiperoxokomplexe des Mimoun-Typs[26] umfassen, erweitern wir hier unsere Studie auf die gesamte 6. Gruppe.

Die Reaktivität der Diperoxokomplexe $[MO(O_2)_2(OPR_3)]$ in der Triade M = {Cr, Mo, 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 $[MO(O_2)_2(OPR_3)]$ ($R = CH_3$) für die drei Metalle nahezu konstant ist, steigt die Energie des LUMO+1 innerhalb der Gruppe Cr < Mo < W deutlich an. Am reaktivsten sollten damit die Chromkomplexe sein. Diese These wird durch NBO-Partialladungen[15] gestützt (Abbildung 3-1). Die Ladungen an den Metallzentren in $[MO(O_2)_2(OPR_3)]$ 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-Postulat[14] spricht dafür, dass die Chromverbindung am leichtes-ten 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.

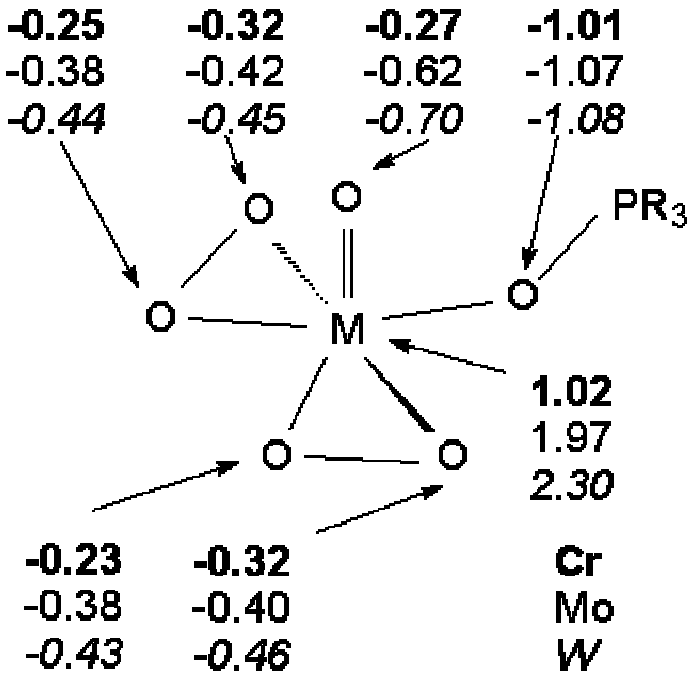


Abbildung 3-1. NBO-Partialladungen für $[MO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$; M = {Cr (**R 2**, **fett**), Mo (**R 1**, normaler Text), W (**R 3**, *kursiv*)}.

Tabelle 3-1. Grenzorbitalenergien [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 [Å] 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, Δ = -0.004. [c] d = 0.237, b = 0.145, r = -0.318, Δ = -0.005. [d] d = 0.233, b = 0.125, r = -0.301, Δ = -0.005.

Tabelle 3-2. Berechnete (B3LYP/III+// B3LYP/II) Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] für die Epoxidierung von Ethylen mit Diperoxokomplexen des Typs $[MO(O_2)_2(OE(CH_3)_3)]$; 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 $[MO(O_2)_2(OPR_3)]$ 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 Partialladungen 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 Partialladungen q(M)+q(O)+q(O) an der *gesamten* Metalladioxolangruppe $M(O_2)$ 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:

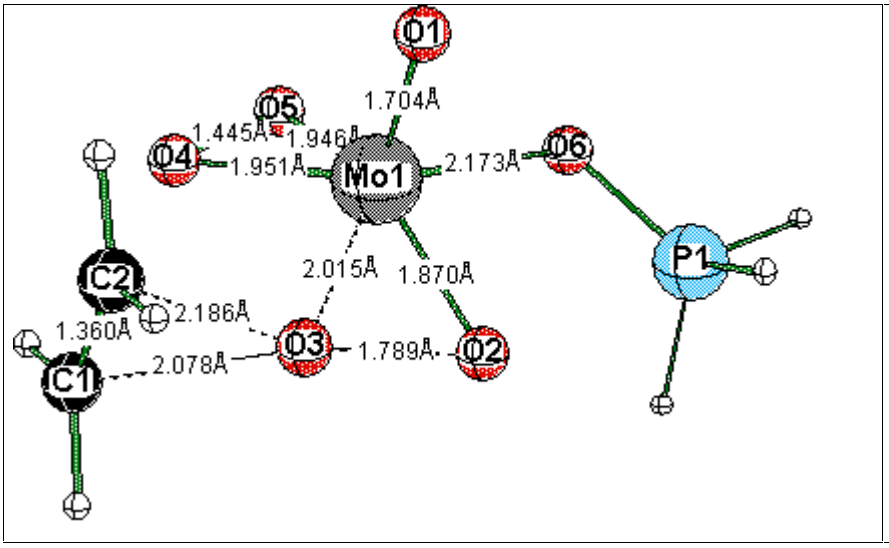
Je elektrophiler das Oxidans ist, desto früher wird der Übergangszustand durchlaufen. Projekt 4 enthält Analysen weiterer Sauerstofftransferreaktionen, die diesen Trend bestätigen werden.

(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 $[MO_2(O_2)(OPR_3)]$ 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.

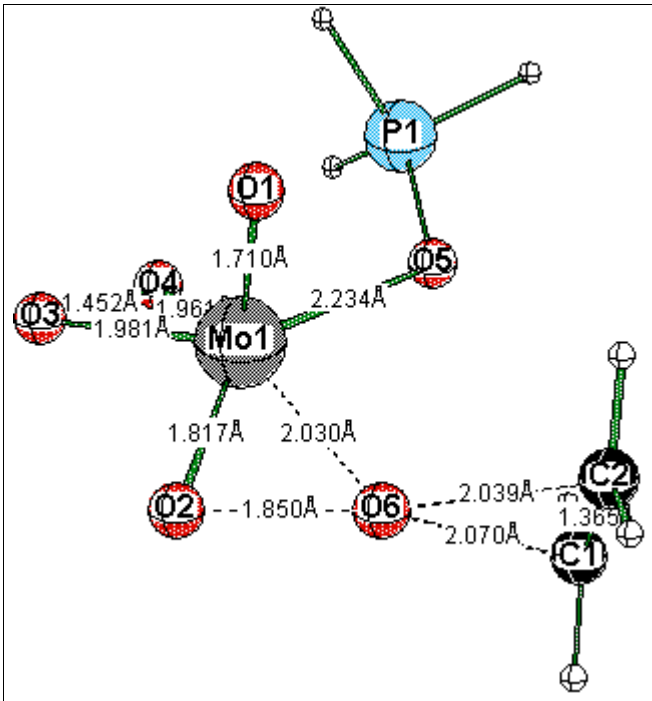
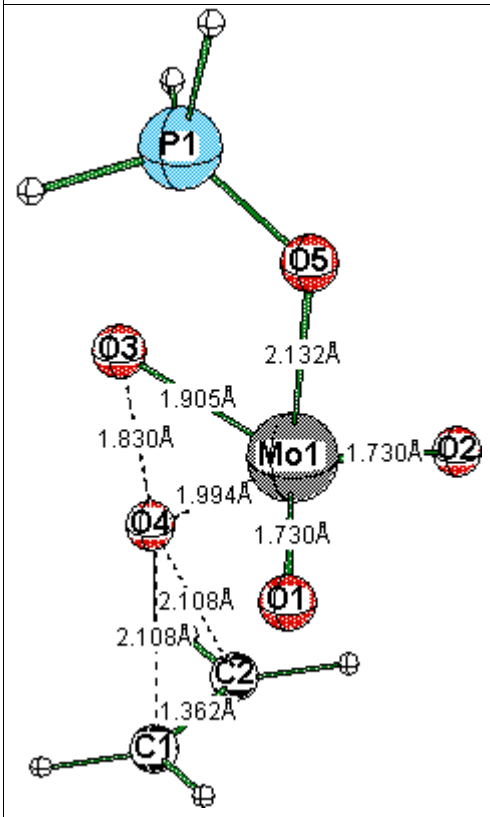
Tabelle 3-3 enthält die berechneten Aktivierungsenergien für die Übergangszustände der Epoxidierung von Ethylen durch Molybdändi- und -monoperoxokomplexe und die Resultate der CDA für diese Übergangszustände. Dabei wurden jeweils beide Regioisomere untersucht, d. h. ein Angriff *cis* bezw. *trans* zum 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 $[MoO(O_2)_2(OPH_3)]$ (**TS 10** bezw. **TS 10c**) und $[MoO_2(O_2)(OPH_3)]$ (**TS 12** bezw. **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 bezw. 18.0 kcal/mol). Der Grund hierfür lässt sich beim Betrachten der Strukturen des Di- und Monoperoxokomplex leicht erkennen (Abbildung 3-3): Während $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ (**R 10**) etwa gleich lange Mo-O(peroxo)-Bindungen aufweist, sind in $[MoO_2(O_2)(OPR_3)]$ (**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 Bach[17] 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 10

 P1 O1 1.710Å O4 O5 1.452Å 1.961 2.234Å O3 1.981Å Mo1 1.817Å 2.030Å O2 1.850Å O6 2.039Å C2 1.365 2.070Å C1	**TS 10c**
 P1 O5 2.132Å O3 1.905Å 1.830Å Mo1 1.730Å O2 1.994Å O4 1.730Å 2.108Å O1 2.108Å C2 1.362Å C1	**TS 12**

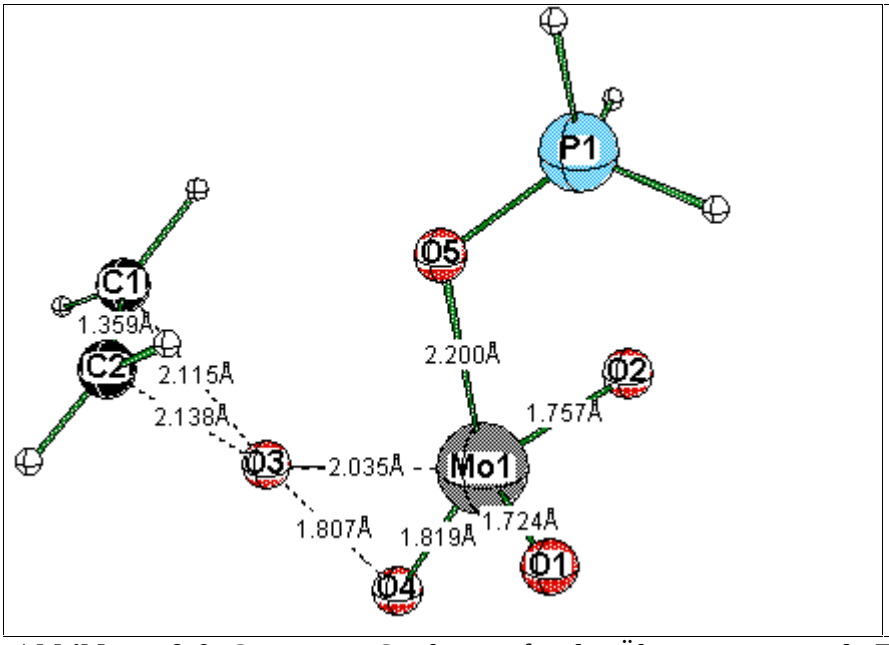
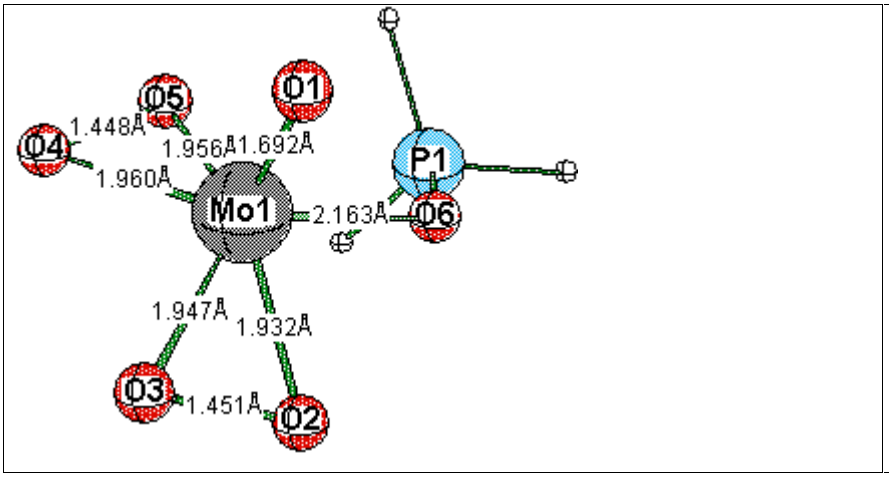
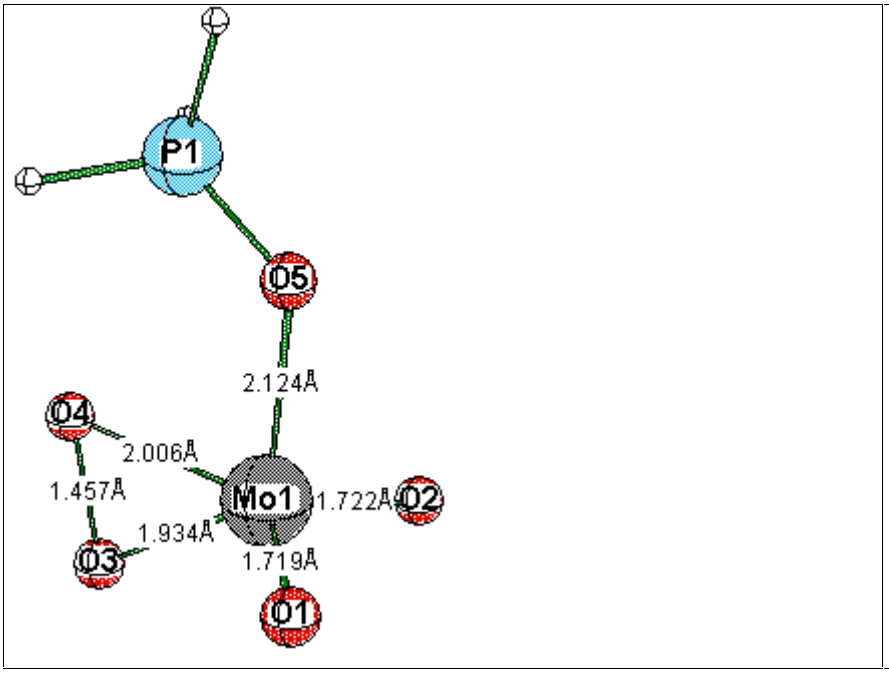


Abbildung 3-2. Optimierte Strukturen für die Übergangszustände **TS 10**, **TS 10c**, **TS 12** und **TS 12c** (B3LYP/II).





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 $[MoOL(O_2)(OPH_3)]$; L = {O_2 (**R 10**), O (**R 12**)}. Hauptbeiträge in Klammern.

	d	*b*	*d/b*	*r*	*Δ*	E_a
TS[a]	$C_2H_4 \rightarrow [M]O_2$	$C_2H_4 \leftarrow [M]O_2$		$C_2H_4 \leftrightarrow [M]O_2$		
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 OPH_3-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 $[MOLO_2(OPH_3)]$; M = {Mo, W}; L = {O_2, O}. ZPE-korrigierte (B3LYP/II) Werte in Klammern.

	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	
Nr.[a]	M	L	E	R	R‘	L‘	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)

13c	W	O	P	H	H	□	□	13.4 (14.4)

[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 OPH_3-Liganden.

(iii) Einfluss des Pnictogenatoms E. Die Patente der BASF[5] 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 $[MO(O_2)_2(OE(CH_3)_3)]$ 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 OPR_3-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 $n\text{-}C_kH_{2k+1}$ 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 $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ für R = {H, CH_3, C_2H_5} (Tabelle 3-5). Beim Übergang vom Phoshanoxid (R = H, E_a = 15.2 kcal/mol) zum Trimethylphosphanoxid (R = CH_3 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 $[MoO(O_2)_2(OP(n\text{-}C_kH_{2k+1})_3]$ 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 gefunden[20] 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_2H_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 Enantiofacialselektivität 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 CH_2=CHR, R‘ = {H, CF_3, CH_3, CH=CH_2, C_6H_5}, mit [$MoO(O_2)_2(OPH_3)$]. 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_6H_5	□	□	12.0 (12.5)

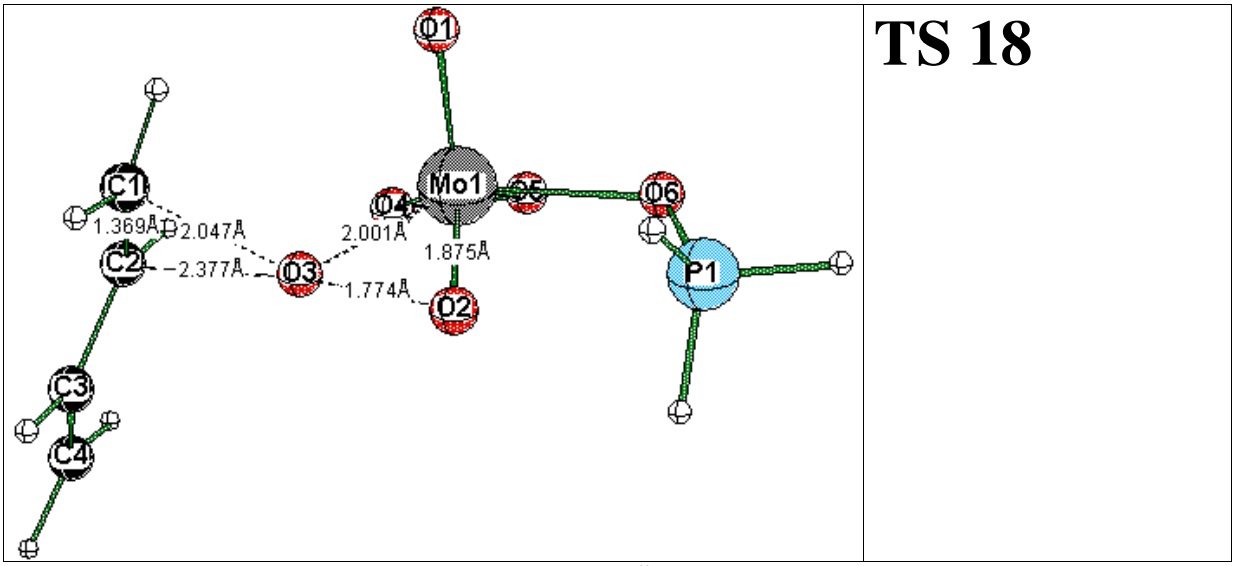


Abbildung 3-4. Optimierte Struktur für den Übergangszustand **TS 18** (B3LYP/II).

(vi) Einfluss weiterer Liganden L‘ am Metallzentrum. Die Epoxidierung von Olefinen mit Diperoxokomplexen des Typs $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ kann in verschiedenen Systemen erfolgen. Die Pionierarbeit von Mimoun[26] wurde *stöchiometrisch-einphasig* in organischer Phase durchgeführt. Die Methode der BASF[5] 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 Thiel[25] 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 L‘ = $\{H_2O, H_2O_2\}$ auf die Stabilität und Reaktivität von Diperoxoverbindungen des Typs $[MoO(O_2)_2(OPR_3)L‘]$. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-7 zusammengestellt. Die Koordination von Wasser und Wasserstoffperoxid an $[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$ verläuft mit -8.6 bezw. -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

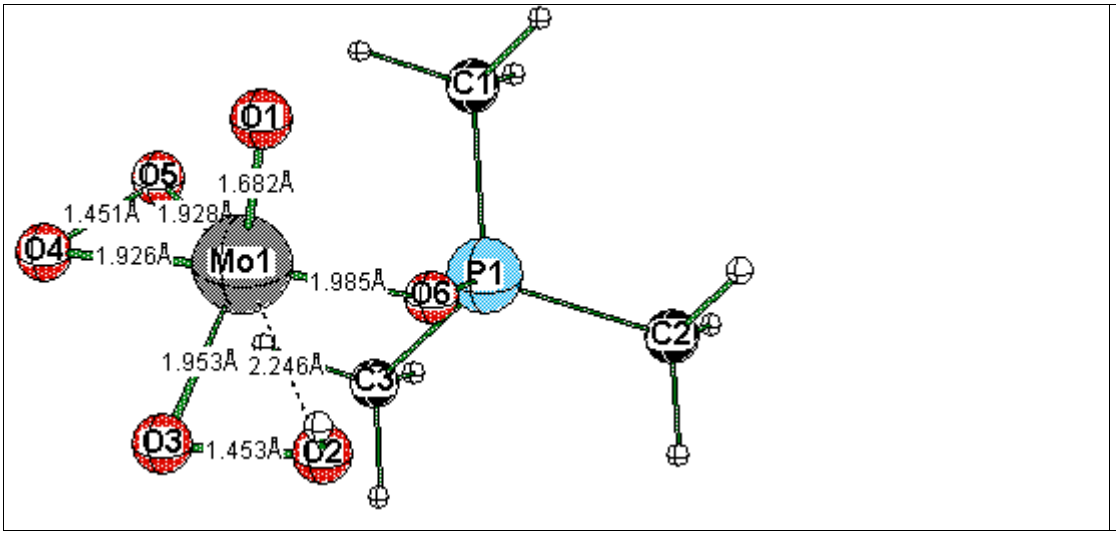
H_2O_2-Liganden konnte kein TS optimiert werden, denn der Olefin-Angriff auf O3 bewirkt die Dissoziation des Wasserstoffperoxidliganden. Die Erwartung einer Absenkung der Reaktivität für den Aquakomplex **C 22** wird jedoch bestätigt: Die Aktivierungsenergie steigt auf 24.2 kcal/mol. Die vollständige Inhibierung des Molybdänkatalysators durch Koordination eines weiteren Liganden ab einer Donorzahl von etwa 20 *versus* $SbCl_5$ 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 Methyloxodiperoxorhenium(VII) die Aktivierungsenergie der Olefinepoxidierung nur leicht.[13] In einer aktuellen, experimentellen und theoretischen Studie von Kühn und Rösch[27] 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‘ = {□, H_2O, H_2O_2, OH^-, OOH^-} bezw. X = {□, H^+, SiH_3^+} an $[MoO(O_2)(O_2)(OPR_3)]$ und Aktivierungsenergien E_a [kcal/mol] für die Epoxidierung von Ethylen mit $[MoO(O_2\text{-}X)(O_2)(OPR_3)L‘]$ 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_2O	□	-11.6 (-8.6)	23.8 (24.2)
23	Mo	O_2	P	CH_3[a]	H	H_2O_2	□	-15.0 (-12.6)	---[b]
24	Mo	O_2	P	CH_3[a]	H	H_2O	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_2O_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 H_2O_2-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 Phosphanoxidliganden und den Angriff des Olefins auf das zum OPR_3-Liganden *trans*-ständige Sauerstoffatom desselben Peroxoliganden. Die optimierten Strukturen des protonierten Komplexes $[MoO(O_2)(OOX)(OP(CH_3)_3)]$; 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 η^2-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 $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]$ 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).



C 20

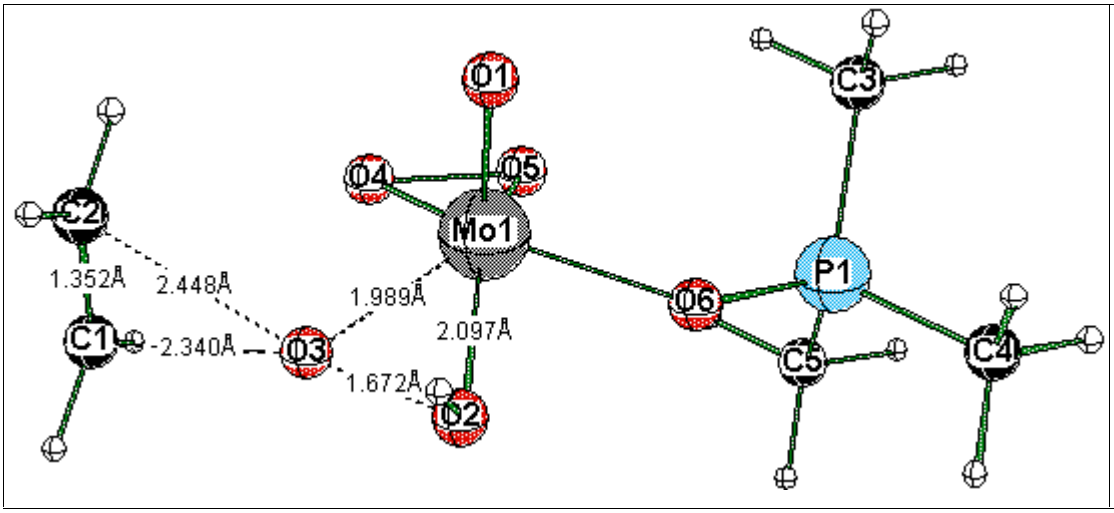


Abbildung 3-5. Optimierte Strukturen für **C 20** und **TS 20** (B3LYP/II).

Für das katalytische Zweiphasensystem der BASF[5] wurde postuliert,[6] dass neben dem Monomer $[MoO(O_2)_2(OPR_3)]_n$ (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 = 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 = H), aber deutlich unter der Aktivierungsenergie für den Aquakomplex. Diese Resultate stützen die These einer möglichen Beteiligung des dinuclearen Komplexes am katalytischen Prozess.

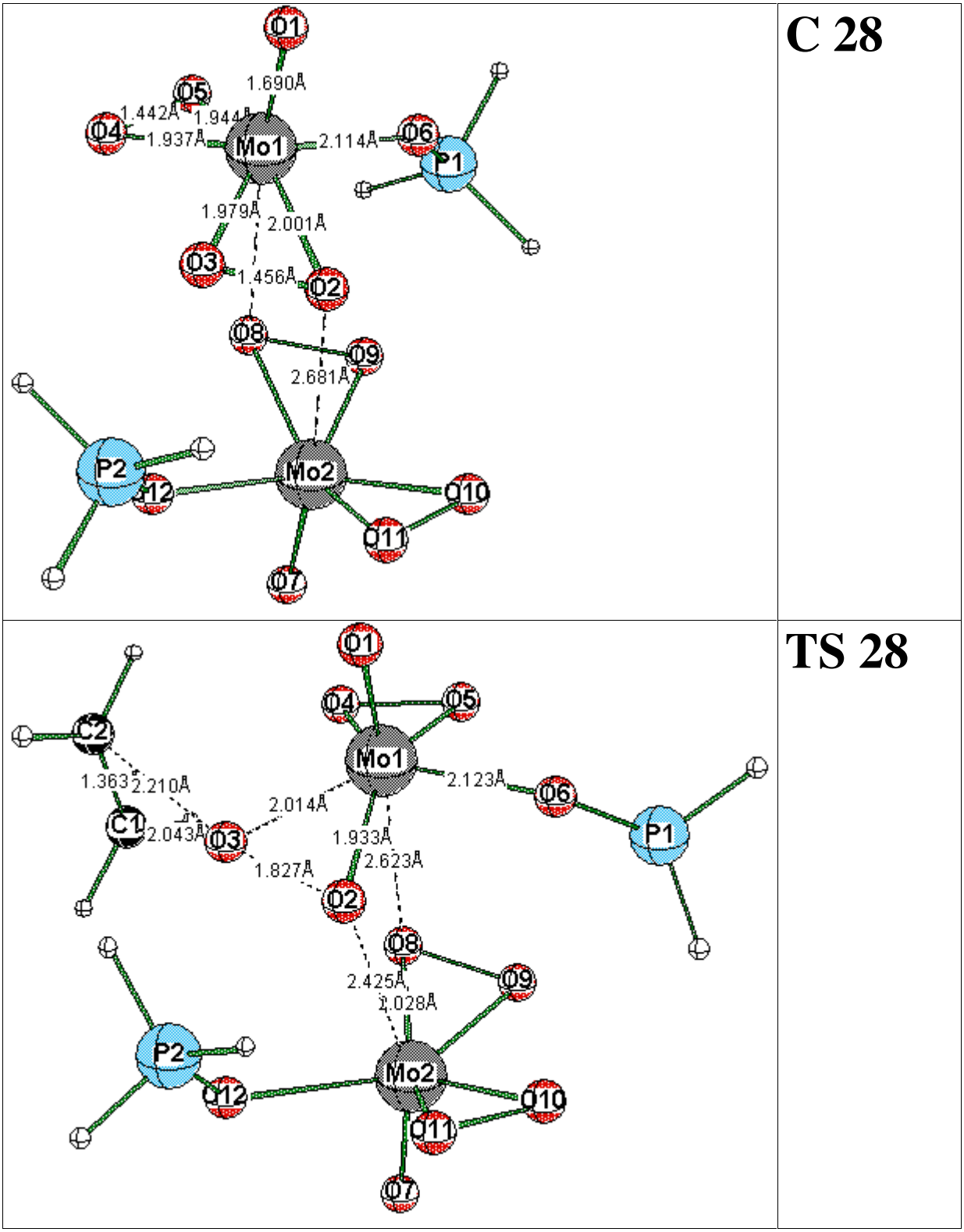


Abbildung 3-6. Optimierte Strukturen für **C 28** und **TS 28** (B3LYP/II).

Welches Geheimnis steckt aber hinter der katalytischen Aktivität im wässrigen Einphasensystem? Wie im Abschnitt (vi) gezeigt wurde, ist die Koordination eines Aqualiganden an $[MoO(O_2)_2(OP(CH_3)_3)]$ 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 [$MoO(O_2)(OOH^+)$ $(OP(CH_3)_3)L'$] betragen nur 2.7 kcal/mol für L' = H_2O und 4.3 kcal/mol für L' = H_2O_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- bezw. Wasserstoffperoxidliganden auf die Peroxofunktion 8.9 kcal/mol (**C 22 → C 25**) bezw. 11.2 kcal/mol (**C 23 → C 27**) Energie kostet (Tabelle 3-7). Interessanterweise ist der intramolekulare Protonentransfer an eine haptotrope Verschiebung des Peroxoliganden gekoppelt: Das betroffene Metalladioxiransystem $M(O_2)$ in **C 22** bezw. **C 23** wird geöffnet; Spezies des Typs [$MoO(\eta_2\text{-}O_2)(\eta_1\text{-}OOH)(OP(CH_3)_3)L'$] mit L' = OH (**C 25**) bezw. $\eta_1\text{-}O_2H$ (**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] Sheldon[31] und Thiel[25] 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.

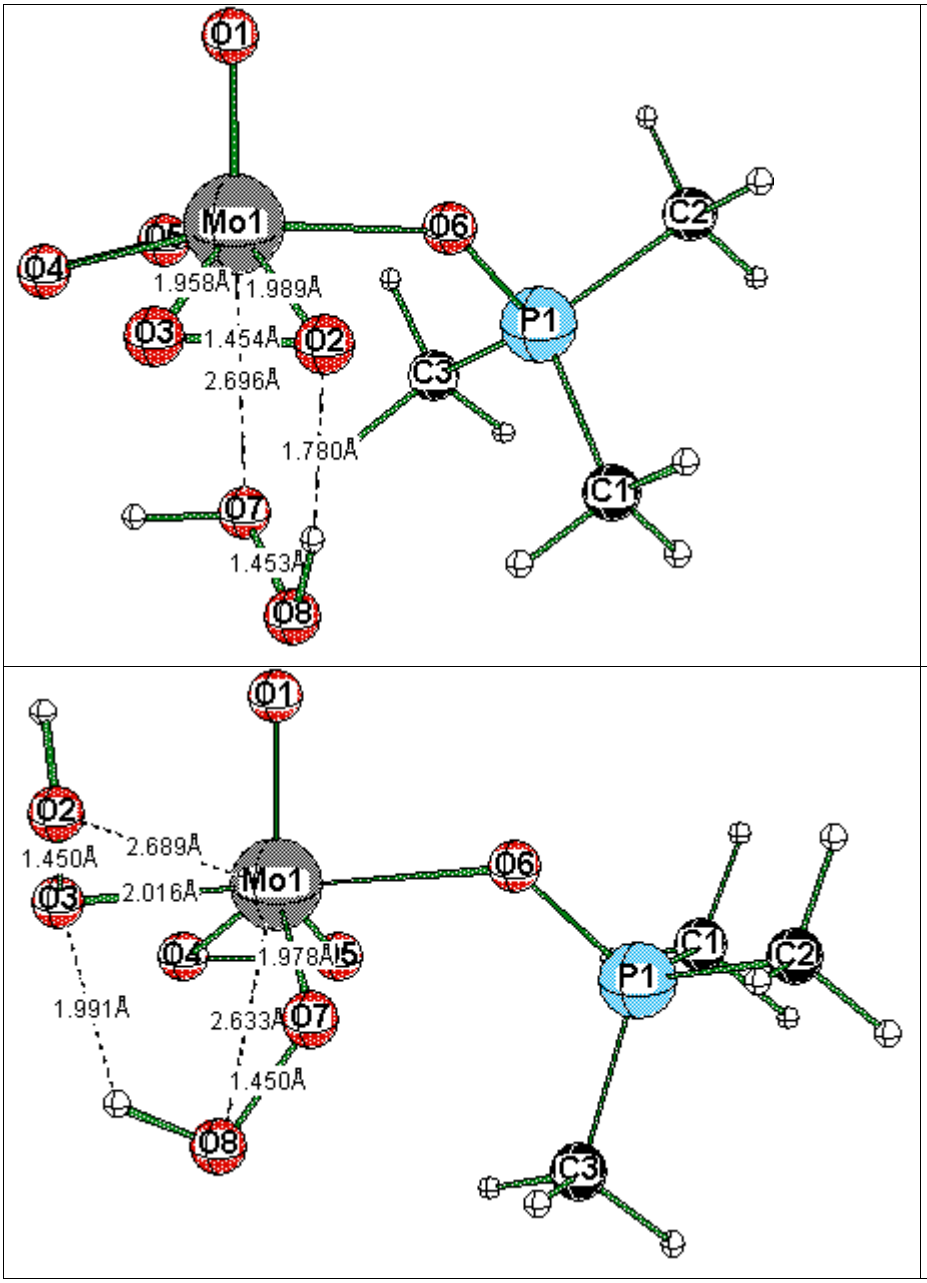


Abbildung 3-7. Optimierte Strukturen für **C 23** und **C 27** (B3LYP/II).

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
trans-Butadien	C_{2h}	-155.99800	-155.99800	53.6	0
Styren	C_s	-309.64179	-309.65522	83.9	0
C_2H_4O	C_{2v}	-153.78333	-153.79281	36.2	0
SiH_3^+	C_{3v}	-290.93144	-290.93205	14.0	0
H_2O	C_{2v}	-76.40702	-76.42114	13.2	0
H_2O_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. Eg. 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 Heterogenious 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.