

**DIE OXYGENIERUNG ORGANISCHER SUBSTRATE MIT
OXO-VERBINDUNGEN DER ELEMENTE
VANADIUM, CHROM UND MANGAN**

Tobias Wistuba

Dissertation

INAUGURAL - DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH - MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT - KARLS - UNIVERSITÄT
HEIDELBERG

VORGELEGT VON
DIPLOM - CHEMIKER TOBIAS WISTUBA
AUS MANNHEIM

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 17. MAI 2002

DIE OXYGENIERUNG ORGANISCHER SUBSTRATE MIT
Oxo-VERBINDUNGEN DER ELEMENTE
VANADIUM, CHROM UND MANGAN

GUTACHTER PRIV.-DOZ. DR. CHRISTIAN LIMBERG
 PROF. DR. ROLAND KRÄMER

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 1998 bis Oktober 2001 unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. Christian Limberg am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Christian Limberg möchte ich an dieser Stelle für die interessante Aufgabenstellung, die intensive persönliche Betreuung und die mit wertvollen Anregungen verbundenen Diskussionen danken.

Wir sehen in der Natur nicht Wörter sondern immer nur Anfangsbuchstaben von Wörtern, und wenn wir alsdann lesen wollen, so finden wir, daß die neuen sogenannten Wörter wiederum bloß Anfangsbuchstaben von andern sind.

Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799)

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand und Zielsetzung	2
2.1	Kenntnisstand	2
2.1.1	C–H-Bindungsaktivierung	2
2.1.2	Die Olefinoxidation	8
2.2	Zielsetzung	13
3	Methoden	14
3.1	Matrixisolations-Spektroskopie	14
3.2	Dichtefunktional-Methoden	16
3.2.1	Formale Basis	16
3.2.2	Herkunft des Dichtefunktionalformalismus	16
3.2.3	Näherungsverfahren	19
3.2.4	Änderung der Kernkoordinaten	20
3.2.4.1	Geometrieoptimierung	20
3.2.4.2	Frequenzrechnungen	21
3.2.4.3	Übergangszustände und Grundlagen der Thermodynamik	22
3.2.4.4	Intrinsische Reaktionskoordinate (IRC)	23
3.2.5	Das gewählte Funktional: B3LYP	24
3.2.6	Basissätze	25
3.2.6.1	Die Bedeutung des Basissatzes	25
3.2.6.2	Die gewählten Basissätze	26
3.2.6.2.1	Basissatz mit effektivem Kernpotential: LANL2DZ	26
3.2.6.2.2	Alle Elektronen betrachtender Basissatz: 6-311G(d)	27
3.2.7	Rechnerische Details	27
4	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	28
4.1	Umsetzungen mit Chromylchlorid	28
4.1.1	Synthese von $C_{20}H_{27}O_2CrOCl_2$ 1	28
4.1.1.1	Vorbemerkungen	28
4.1.1.2	Synthese und strukturelle Eigenschaften von $(C_{20}H_{27}O_2)CrOCl_2$ 1	30
4.1.1.3	Analytischen Daten von 1	33
4.1.1.4	Mechanistische Überlegungen zur Bildung von 1	35
4.1.1.5	Synthese von $C_{20}H_{28}O_2$ 3	39
4.1.2	Diskussion der analytischen Daten von $C_{20}H_{28}O_2$ 3	40
4.1.3	Resumee	41
4.2	Umsetzungen mit Vanadylchlorid	42
4.2.1	Umsetzung von B mit $VOCl_3$	42
4.2.1.1	Vorbemerkungen	42
4.2.1.2	Synthese und strukturelle Eigenschaften von $C_{20}H_{28}OVOCl_3$ 4	43
4.2.1.3	DFT-optimierte Struktur von 4	46
4.2.1.4	Diskussion der analytischen Daten von 4	48
4.2.2	Versuche zur Redoxstabilität von 4	50
4.2.2.1	Vorbemerkungen	50
4.2.2.2	Erhitzen von 4 in Gegenwart von überschüssigem $VOCl_3$	50
4.2.2.3	Umsetzung von 2 mit $VOCl_3$ im Überschuß	53
4.2.2.4	Gezielter Syntheseversuch von $C_{20}H_{27}O_2VCl_3$	56
4.2.3	Resumee	58
4.2.4	Vanadium-Alkoxide	59

4.2.4.1	Vorbemerkungen	59
4.2.4.2	Synthese von $(C_{20}H_{27}O_2)_2VOCl$ 5	60
4.2.4.2.1	Eigenschaften und analytische Daten von $(C_{20}H_{27}O_2)_2VOCl$ 5	62
4.2.4.3	Synthese von und Struktur von $(C_{20}H_{27}O_2)_2VOCl(CF_3SO_3)$ 6	63
4.2.4.3.1	Analytischen Daten von $(C_{20}H_{27}O_2)_2VOCl(CF_3SO_3)$ 6	67
4.2.4.4	Resumee	68
4.3	Reaktionen von Permanganyl-Verbindungen mit Olefinen	69
4.3.1	Untersuchung der Reaktivität von MnO_3Cl	69
4.3.1.1	Vorbemerkungen	69
4.3.1.2	Planung der Matrixisoliations-Experimente	71
4.3.1.3	IR-spektroskopische Informationen	72
4.3.1.4	Mögliche Produkte: Rechnungen und Diskussion	74
4.3.1.5	DFT-Rechnungen zur Thermodynamik und Kinetik des Systems MnO_3Cl /Ethylen	87
4.3.1.6	Kinetik des Systems MnO_3Cl /Tetramethylethylen	94
4.3.1.7	Statistische Betrachtung: Reaktionskanäle	97
4.3.1.8	Umsetzungen von MnO_3Cl mit Olefinen im präparativen Maßstab	101
4.3.1.8.1	Vorbemerkungen	101
4.3.1.8.2	Umsetzung von MnO_3Cl mit (E)-5-Decen	102
4.3.1.8.3	Umsetzung von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen (TME)	104
4.3.1.9	Resumee	105
4.3.2	Untersuchung zur Reaktivität von Permanganat unter wasserfreien Bedingungen	108
4.3.2.1	Vorbemerkungen	108
4.3.2.2	Umsetzung von $KMnO_4$ mit TME in CH_2Cl_2 – Eine neue CCl_2 -Synthese ?	109
4.3.2.3	Resumee	114
5	ZUSAMMENFASSUNG	116
6	EXPERIMENTELLER TEIL	123
6.1	Präparative Arbeitstechniken und verwendete Geräte	123
6.2	Apparatur für die Matrix-Isolation	126
6.2.1	Angeschlossene Maschinen und Messgeräte	126
6.2.2	Allgemeines zur Matrixisoliations-Apparatur	126
6.3	Ausgangsverbindungen und Reagenzien	129
6.4	Synthesvorschriften und analytische Daten	130
6.4.1	Umsetzungen mit Chromylchlorid	130
6.4.1.1	Synthese von $C_{20}H_{27}Cl_2CrO_3$ 1	130
6.4.1.2	Synthese von $C_{20}H_{28}O_2$ 3	131
6.4.2	Umsetzungen mit Vanadylchlorid	133
6.4.2.1	Synthese von $C_{20}H_{28}OVOC_3$ 4	133
6.4.2.2	Synthese von $(C_{20}H_{27}O_2)_2VOCl$ 5	134
6.4.2.3	Synthese von $(C_{20}H_{27}O_2)_2V(O)(CF_3SO_3)$ 6	136
6.4.3	Umsetzungen mit Permanganyl-Verbindungen	138
6.4.3.1	Synthese von $^{16/18}O_3MnCl$	138

6.4.3.2	Matrixisolationsexperiment: Isolation von 7	139
6.4.3.3	Umsetzung von MnO ₃ Cl mit (E)-5-Decen	140
6.4.3.4	Umsetzung von MnO ₃ Cl mit Tetramethylethylen	142
6.4.3.5	Umsetzung von KMnO ₄ mit Tetramethylethylen in CH ₂ Cl ₂	143
7	RÖNTGENSTRUKTURANALYSE	144
7.1	Experimentelle Bedingungen	144
7.2	Röntgenstrukturdaten	145
8	FORMELÜBERSICHT	146
9	DFT-OPTIMIERTE STRUKTUREN	148
10	LITERATURVERZEICHNIS	163
	DANK	172

1 Einleitung

Die metallvermittelte Oxyfunktionalisierung organischer Substrate hat sowohl bei chemischen Prozessen in der Natur als auch bei der Synthese von Feinchemikalien und der Produktion von Grundchemikalien eine herausragende Bedeutung.^[1-4] Während biochemische Prozesse in der Natur mit sehr hoher Selektivität verlaufen, ist dies bei technischen Verfahren häufig nicht der Fall. Daher werden in der chemischen Technologie zunehmend Prozesse gesucht, bei denen Kohlenwasserstoffe durch milde und selektive Oxidationsreaktionen in möglichst wenigen Schritten in wertvolle Produkte umgewandelt werden.

Bei Verbindungen, die Sauerstoff-Funktionen auf organische Substrate übertragen, handelt es sich meist um Übergangsmetalloxide und Übergangsmetalloxo-Komplexe. In jüngster Vergangenheit wandte man sich wieder zunehmend altbekannten Reaktionen einfacher Metalloxo-Verbindungen und Metalloxo-chloride, wie beispielsweise Chromylchlorid,^[5-11] Osmiumtetroxid^[12-14] oder Kaliumpermanganat^[15-19] zu, bei denen entweder Sauerstoff unter Bildung von Alkoholen in eine C–H-Bindung inseriert wird oder ungesättigte Substrate oxyfunktionalisiert werden. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen riefen seit den 40er Jahren des vergangenen Jahrhunderts großes Interesse in Bezug auf die ihren Reaktionen zu Grunde liegenden Aktivierungsmechanismen hervor.^[2, 12, 20-26] Während diese Reaktionen zunächst lediglich mittels kinetischer Studien untersucht werden konnten, stehen heute neuere Methoden wie quantenmechanische Rechnungen, Matrixisolationen, Gasphasenexperimente sowie höher entwickelte kinetische Methoden zur Verfügung. Die Mechanismen vieler bedeutender Reaktionen, über die lange spekuliert wurde, sind uns heute daher gut vertraut. Ungeachtet dieser Erfolge, auch bei der Erforschung der Reaktionsmechanismen metallvermittelter C–O-Bindungsknüpfungen, sind noch immer viele Reaktionen in ihren Elementarschritten unverstanden, was eine systematische Optimierung bestehender präparativer und technischer Oxidationsverfahren sehr erschwert.

2 Kenntnisstand und Zielsetzung

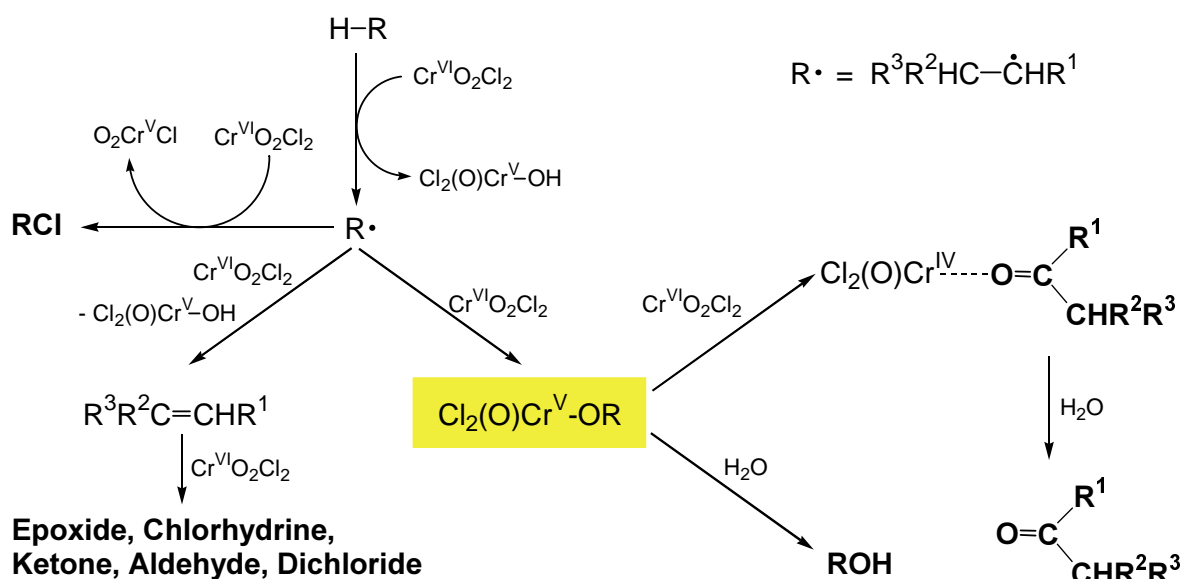
2.1 Kenntnisstand

2.1.1 C–H-Bindungsaktivierung

Die Aktivierung und die Funktionalisierung von C–H-Bindungen sind essentielle Schritte in vielen bedeutenden chemischen und biochemischen Prozessen. Untersuchungen hinsichtlich der ihnen zugrunde liegenden Mechanismen mit dem Ziel der Selektivitätserhöhung bei Oxidationen von Kohlenwasserstoffen sind daher nicht nur aus Sicht der Grundlagenforschung sondern auch aus wirtschaftlichen Gründen ein aktuell bedeutendes Forschungsgebiet. Eine ganze Reihe von Metalloenzymen katalysiert selektiv die Oxidation von C–H-Bindungen, z. B. die Cytochrome P450. In der Industrie werden als Katalysatoren für Reaktionen zur Funktionalisierung von C–H-Bindungen häufig Metalloxo-Verbindungen eingesetzt.^[27]

Schon seit mehr als einem Jahrhundert werden Chromylchlorid und Kaliumpermanganat zur Oxidation von Alkanen und Arylalkanen genutzt.^[28, 29] Die grundlegenden Prinzipien, auf denen ihre Reaktivität gegenüber organischen Substraten beruht, waren allerdings bis vor kurzem nicht verstanden. Lange Zeit war nicht klar, welche Eigenschaft es ihnen im Gegensatz zu anderen Metalloxo-Verbindungen ermöglicht, C–H-Bindungen zu oxygenieren. Dieses Unwissen ist sowohl auf die Komplexität der Reaktionen als auch auf den Mangel an gut untersuchten Modellsystemen zurückzuführen. Es wurde angenommen, dass ein H-Atom-Transfer auf Metalloxo-Funktionen nur dadurch möglich wird, dass zunächst ungepaarte Spindichte auf eine Metalloxo-Einheit übertragen und damit ein radikalisches Sauerstoffzentrum erzeugt wird, welches anschließend Radikalreaktionen hervorruft. Diese (wie man heute weiß) falsche Vorstellung basierte auf der vermuteten Analogie zur organischen Radikalchemie. Um die offengebliebenen Fragen hinsichtlich der Aktivierung von C–H-Bindungen zu beantworten, wurden in den Jahren 1994-96 von verschiedenen Arbeitsgruppen neue präparative und auch theoretische Untersuchungen durchgeführt.^[30-34]

Arbeiten von J. M. Mayer *et al.* führten dazu, dass heute der Schlüsselschritt der Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit CrO_2Cl_2 als ein *protonengekoppelter Elektronentransfer* betrachtet wird.^[35] Bei einem protonengekoppelten Elektronentransfer werden das Proton und das Elektron eines H-Atoms getrennt voneinander zu verschiedenen Orten übertragen: Durch die Übertragung des Elektrons in ein $\text{Cr}=\text{O}-\pi^*$ -Orbital wird die Basizität der Oxo-Gruppe erhöht, andererseits führt die Protonierung der Oxo-Funktionalität dazu, dass der entstehende Komplex zu einem besseren Elektronen-Akzeptor wird. Beide Prozesse begünstigen sich so gegenseitig. Auf diese Weise kann es unter formalen H-Atom-Abstraktionen durch d^0 -Metalloxo-Verbindungen zur Bildung organischer Radikale kommen. Dass es sich dabei wirklich um einen radikalischen Mechanismus handelt, ist eindeutig bewiesen. So konnten beispielsweise bei der Oxidation von Cyclohexan mit CrO_2Cl_2 intermediär auftretende Cyclohexyl-Radikale durch die Reaktion mit CBrCl_3 unter Bildung von Bromcyclohexan abgefangen werden.^[36] Einen Überblick über die verschiedenen Folgereaktionen der auftretenden Radikale gibt Schema 2.1.^[37]



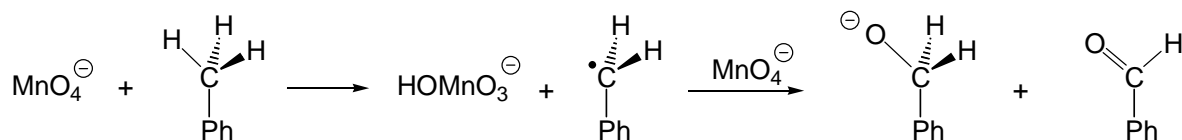
Schema 2.1: Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit CrO_2Cl_2 .

Den beim Abfangen der organischen Radikale mit CrO_2Cl_2 entstehenden Cr^{V} -Alkoxiden kommt eine zentrale Bedeutung zu. Aus ihren Folgereaktionen resultieren sowohl die im Produktspektrum auftretenden Alkohole als auch die Carbonylverbindungen. Zu Beginn der

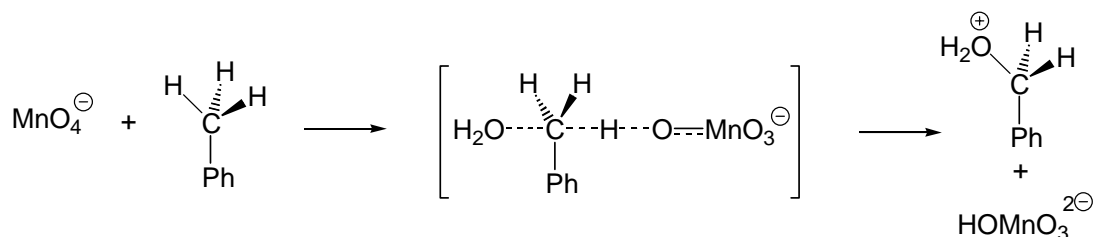
hier beschriebenen Arbeiten war es allerdings noch nicht gelungen, Vertreter dieser Verbindungsklasse röntgenographisch zu untersuchen und somit auf molekularer Ebene einen Beweis für deren Auftreten zu erbringen.

Ein ähnlicher, über Radikale verlaufender Mechanismus wurde für Oxidationen von Kohlenwasserstoffen mit Permanganat in aprotischen organischen Lösungsmitteln gefunden (Schema 2.2a).^[33, 34] Auch hier ist der Schlüsselschritt ein protonengekoppelter Elektronentransfer. Wird die Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Permanganat dagegen im wässrigen Milieu durchgeführt, kommt es im ersten Schritt zu einer Abstraktion eines Hydrid-Ions (Schema 2.2b).

a)



b)



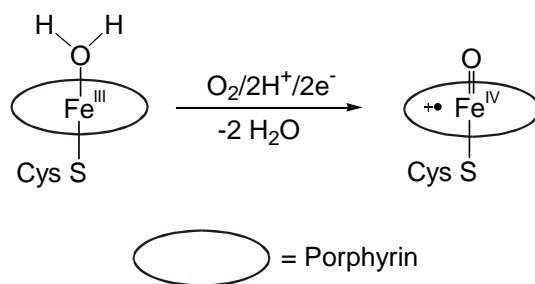
Schema 2.2: Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit MnO_4^- a) in aprotischen, organischen Lösungsmitteln, b) im wässrigen Milieu.

Die Entdeckung des protonengekoppelten Elektronentransfers (Schema 2.1 und Schema 2.2a) trägt zwar zum Verständnis des Reaktionsmechanismus' bei, jedoch wird nicht erklärt, was die eigentliche Triebkraft dieser Reaktionen ist. Der tatsächliche Grund dafür, dass die beiden d^0 -Spezies CrO_2Cl_2 und MnO_4^- H-Atome abstrahieren können, ist der, dass in beiden Fällen eine starke Bindung zum H-Atom ausgebildet wird.^[35] Die O–H-Bindungsstärke in HMnO_4^- , die der Standardreaktionsenthalpie ΔH^0 der H-Radikal-Addition an MnO_4^- entspricht, beträgt nach Berechnungen auf Basis experimenteller Ergebnisse und der Zerlegung der H-Radikal-Addition in alle Teilschritte entsprechend einem Born-Haberschen-Kreisprozeß -335 kJ/mol.

Auf Grundlage des gefundenen logarithmischen Zusammenhangs zwischen den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten diverser H-Abstraktionsreaktionen und der Bindungsstärke der neuen O–H-Bindungen konnte letztere für die Reaktion mit CrO_2Cl_2 auf einen Wert von -347 kJ/mol geschätzt werden.^[34, 35]

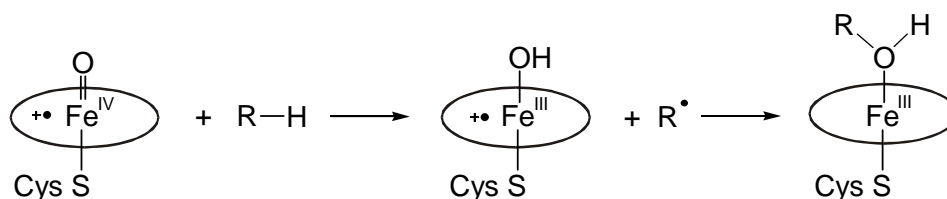
Die Ergebnisse von mechanistischen Untersuchungen zur C–H-Aktivierung mit CrO_2Cl_2 stellten deren Ähnlichkeit zu einem der wichtigsten Oxidationsprozesse in der Natur heraus, nämlich der Hydroxylierung von Kohlenwasserstoffen durch die Cytochrome P450. Bei der Gruppe der Cytochrom P450-Monooxygenasen handelt es sich um Häm-Thiolat-Proteine. Sie kommen in vielen Organismen – darunter Säugetieren, Fischen, Wirbellosen, Pflanzen und Mikroorganismen – vor und sind für den Metabolismus endogener und exogener Verbindungen von großer Bedeutung.^[38] Aufgrund der Mannigfaltigkeit der Reaktionstypen in Kontakt mit verschiedensten Substraten, die von Cytochromen P450 unter physiologischen Bedingungen und mit sehr hohen Selektivitäten katalysiert werden, wurde das Interesse von Forschern zahlreicher Arbeitsbereiche geweckt.

Die Alkanhydroxylierung ist eine Schlüsselreaktion, durch die Cytochrome P450 Xenobiotika im Stoffwechsel umsetzen.^[26] Hydrophobe Moleküle werden somit in wasserlösliche Alkohole umgewandelt, die vom Körper ausgeschieden werden können. Die Ruheform der aktiven Einheit von Cytochromen P450 besteht aus einem Eisen-Porphyrin-Komplex, in dem das Fe^{III} -Zentrum seine oktaedrische Koordinationssphäre durch axial koordiniertes H_2O und vonseiten des Proteins mit einem Cysteinat-Rest absättigt. Über einen sechsstufigen Reaktionsmechanismus, der von I. Schlichting *et al.* untersucht und eindrucksvoll dargestellt wurde,^[39] wird die aktive Einheit (nach Aufnahme zweier Elektronen, zweier Protonen sowie Addition von molekularem Sauerstoff) in eine $\text{O}=\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Radikalkation-Spezies umgewandelt (siehe Schema 2.3). Diese wird als die aktive Spezies der Cytochrome P450 betrachtet. Sie stellt eines der stärksten Oxidationsmittel dar, welches in der Natur nicht nur dazu dient, Alkane zu hydroxylieren, sondern auch Olefine zu epoxidieren, Amine zu dealkylieren und so weiter.



Schema 2.3: Aktivierung der Fe(III)-Spezies in Cytochrom P450.

Nach dem heute im allgemeinen akzeptierten Mechanismus (siehe Schema 2.4) kommt es bei der Alkanhydroxylierung zunächst zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Alkan. Mit DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass der intermediär auftretende $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}$ -Komplex in dielektrischer Umgebung, z. B. in Lösung oder in einem von einem Protein gebildeten Hohlraum, aus einem Fe^{III} -Zentralion und einem Porphyrinradikalkation besteht.^[40, 41] Abschließend erfolgt die „Wiederanbindung“ des Alkylradikals an die Hydroxylgruppe unter Bildung eines Fe^{III} -Alkohol-Komplexes („rebound mechanism“).^[42]

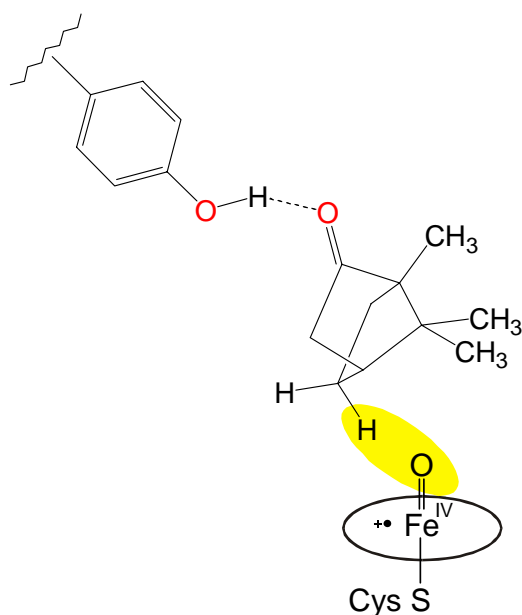


Schema 2.4: Darstellung des Wiederanbindungs-Mechanismus bei der Alkanhydroxylierung mit Cytochrom P450.

Die Annahme, dass in dieser Reaktion freie Radikale mit begrenzter Lebensdauer auftreten, wurde durch Untersuchungen bestätigt, bei denen umgelagerte Alkohole als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden konnten.^[38, 43] Zudem wurde festgestellt, dass bei den Hydroxylierungen einiger substituierter Alkane durch Cytochrome P450 nahezu die gleichen kinetischen Isotopeneffekte auftreten wie bei der H-Abstraktion durch das *tert*-Butoxyradikal, was auf ähnliche Übergangszustände in beiden Prozessen hinweist.^[44] Die Ergebnisse der mechanistischen Studien von Newcomb *et al.*,^[45-47] bei denen ultraschnelle Radikaluhren zum Sondieren des Vorhandenseins freier Radikale eingesetzt wurden, widersprechen allerdings den Vermutungen, dass während der Reaktion freie Radikale auftreten; statt dessen könnte es sich

um einen konzertierten Oxen-Insertionsmechanismus handeln. Somit ist der Mechanismus dieser bedeutenden Reaktion bis heute nicht vollständig verstanden.

Die $O=Fe^{IV}$ -Radikalkation-Spezies, die als die aktive Einheit der Cytochrome P450 betrachtet wird, ist angesichts der Vielfalt ihrer Oxidationsreaktionen ein mindestens so starkes Oxidationsmittel wie CrO_2Cl_2 oder MnO_4^- . Allerdings unterscheidet sie sich von diesen Reagentien durch ihre beeindruckende Selektivität. Diese ist durch die Präkoordination des Substrates über Wasserstoff-Brücken sowie über die Proteinhülle zu erklären. Im folgenden Schema ist dies vereinfacht für den Fall der Oxidation von Campher dargestellt.^[39, 48] Das Campher-Molekül wird in der Häm-Tasche durch eine H-Brücke zwischen einem Carbonyl-Sauerstoff-Atom und der Hydroxylgruppe einer an einer Seitenkette befindlichen Tyrosin-Einheit fixiert.

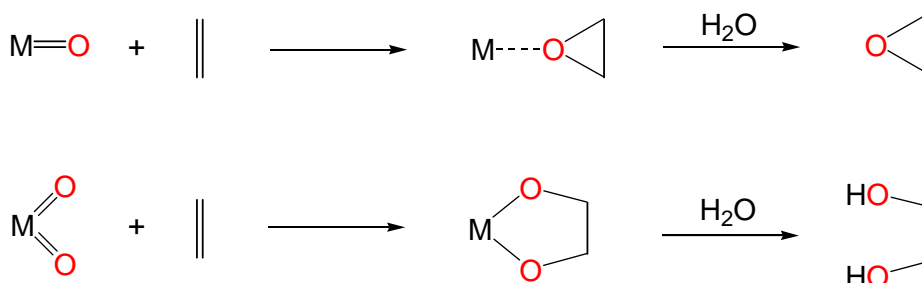


Schema 2.5: Struktur des $O=Fe(IV)$ -Intermediates bei der Hydroxylierung von Campher.

Durch diese Fixierung wird *selektiv* eine C-H-Funktion hydroxyliert. Das Verständnis der grundlegenden Prinzipien komplexer Reaktionen wie dieser kann auch dazu beitragen, in der chemischen Technologie effizientere Katalysatoren und Synthesemethoden zu entwickeln.

2.1.2 Die Olefinoxidation

Die Oxidation von Olefinen ist eine wichtige Klasse übergangsmetallvermittelter Sauerstoff-Übertragungsreaktionen, im Zuge derer wertvolle Produkte synthetisiert werden. Führt die Oxidation zu Epoxiden, wird *ein* Sauerstoff-Atom einer Metalloxo-Verbindung auf das Olefin übertragen. Ist das Oxidationsprodukt ein Diol, reagiert das Olefin im ersten Schritt im allgemeinen direkt in einer [3+2]-Cycloadditionsreaktion mit einer O=M=O-Einheit, und es entsteht ein Diolat.

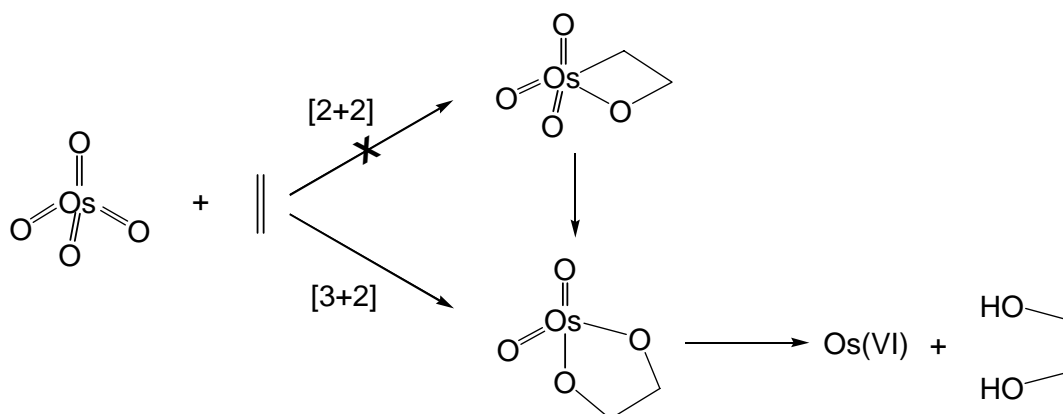


Schema 2.6: Übertragung der O-Atome von Metalloxo-Verbindungen auf Olefine unter Bildung von Epoxiden oder Diolen.

Ein hochselektives Reagenz, das schon seit langem zur *cis*-Hydroxylierung eingesetzt wird, ist OsO₄. OsO₄ ist allerdings nicht nur toxisch, sondern auch sehr teuer. Diese Nachteile können jedoch durch Verfahren, die mit katalytischen Mengen OsO₄ auskommen, minimiert werden.^[49-52] K. B. Sharpless *et al.* ist es gelungen, die OsO₄-katalysierte Dihydroxylierung als wichtige Methode zur enantioselektiven Funktionalisierung von Olefinen zu etablieren.^[53-55] Für seine Arbeiten über katalysierte asymmetrische Epoxidationsreaktionen wurde K. B. Sharpless im Jahre 2001 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Die intermediäre Bildung von cyclischen Estern der Perosmiumsäure bei Dihydroxylierungsreaktionen mit OsO₄ wurde schon sehr früh von R. Criegee postuliert.^[56] Ihre Existenz ist unbestritten, zumal derartige Ester (beispielsweise der dimere Ester aus der Umsetzung von OsO₄ mit Cyclohexen und Chinuclidin als Hilfsbase^[57]) sogar isoliert werden können.^[13] Ein erweiterter Mechanismus wurde 1977 von K. B. Sharpless vorgeschlagen.^[23] Er beinhaltet die

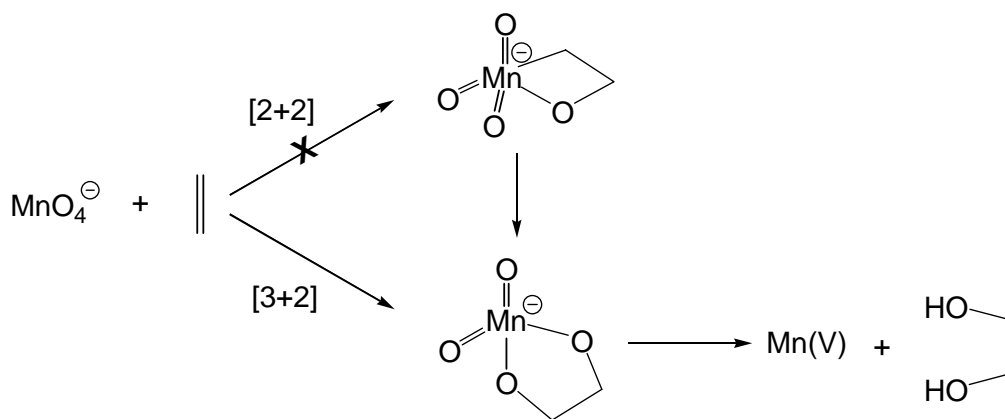
intermediäre Bildung eines Osmaoxetans über eine [2+2]-Cycloaddition, das dann zu dem cyclischen Osmat-Ester umlagert, wie in Schema 2.7 dargestellt. Diese Reaktionsfolge sollte die bis dahin unverstandene Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zugabe von tertiären Aminen und später auch die Übertragung stereochemischer Information von Aminen auf das Substrat erklären. In den folgenden 20 Jahren sammelten verschiedene Arbeitsgruppen theoretische und experimentelle Befunde für bzw. gegen diesen Mechanismus. Erst vor kurzem erhielt man jedoch deutliche Hinweise auf den tatsächlichen Verlauf dieser Reaktion: In den Jahren 1996/97 führten gleich vier Arbeitsgruppen unabhängig voneinander DFT-Rechnungen zur Frage der [2+2]- vs. [3+2]-Cycloaddition von Olefinen an OsO_4 im Primärschritt der Reaktion durch.^[58-61] Alle kamen zu dem Ergebnis, dass sowohl aus kinetischen wie auch aus thermodynamischen Gründen die Bildung eines [3+2]-Cycloadduktes bevorzugt sein sollte, so dass Osmaoxetane inzwischen als Intermediate ausgeschlossen werden.



Schema 2.7: Mechanismus der Olefinoxidation mit OsO_4 .

Ein ebenfalls seit langer Zeit in der organischen Chemie verwendetes Oxidationsmittel ist Kaliumpermanganat. Von den meisten Elementen des Periodensystems zeichnet sich das Mangan durch eine große Vielfalt verschiedener Oxidationsstufen in seinen Verbindungen aus; diese sind naturgemäß unterschiedlich starke Oxidationsmittel. Bei Oxidationsreaktionen unter Verwendung von Manganverbindungen in höheren Oxidationsstufen bleibt der Redoxprozeß keineswegs nach dem ersten Schritt der Reduktion des Mangans stehen. Während Permanganat im neutralen Milieu bis zu Mangan(IV)-oxid (Braunstein) reduziert wird, endet die Reduktion im sauren Milieu bei Mangan erst in der Oxidationsstufe +II. Die Variation des pH-Wertes

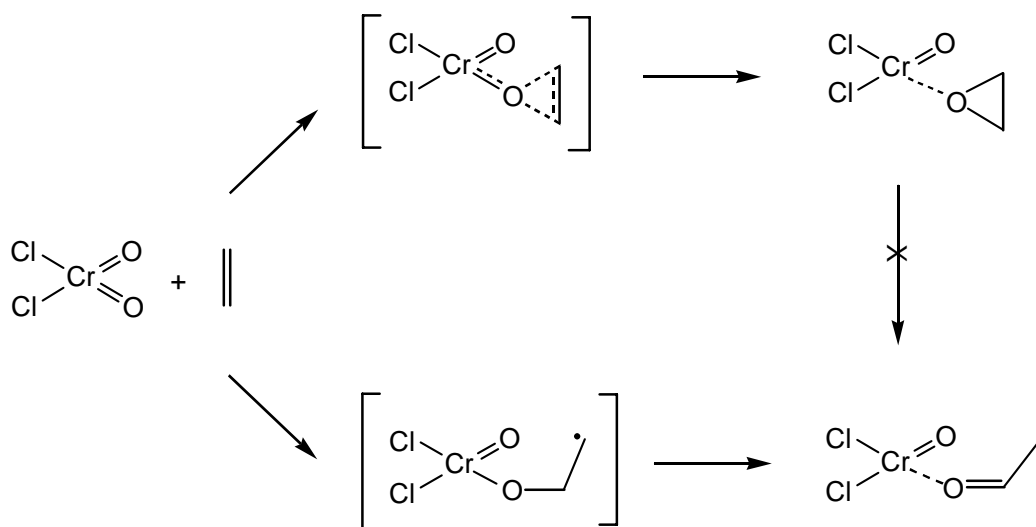
ermöglicht somit die Einstellung des Oxidationspotentials.^[62] Unter milden Reaktionsbedingungen bewirkt Permanganat die Oxidation von Alkenen zu Diolen. Als zusätzliche Produkte werden unter Oxidation von C–H-Funktionen darüber hinaus α -Hydroxyketone („Ketole“) erhalten. Des weiteren kann das Glycol unter Spaltung der C–C-Bindung weiteroxidiert werden, so dass eine genaue Kontrolle der Reaktionsbedingungen unabdingbar ist.^[15] Beispielsweise führt die Oxidation von Cyclohexen mit Kaliumpermanganat unter milden Bedingungen zu Cyclohexan-1,2-diol. Sowohl die Tatsache, dass hier ausschließlich die *cis*-Verbindung entsteht als auch die Ergebnisse kinetischer Messungen und auch Untersuchungen mit isotopenangereicherten Verbindungen deuten auf einen Mechanismus hin, der dem der oben beschriebenen Olefinoxidation mit Osmiumtetroxid gleicht. Das bedeutet: Intermediär sollte sich ein cyclischer Ester der Mangan(V)-säure ausbilden. Diese Ester sind jedoch im Gegensatz zu jenen aus Umsetzungen von Olefinen mit OsO_4 bei gewöhnlichen Laborbedingungen *nicht* isolierbar. Im Sog der Erforschung unbekannter Reaktionsmechanismen hat in jüngster Zeit auch diese Reaktion wieder vermehrtes Interesse auf sich gezogen. Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen bekräftigen die Vermutung, dass die Bildung der cyclischen Ester direkt über eine [3+2]-Cycloaddition verläuft.^[63, 64]



Schema 2.8: Mechanismus der Olefinoxidation mit MnO_4^- .

Da sie bei gewöhnlichen Laborbedingungen aufgrund eintretender Aggregationsreaktionen nicht isolierbar sind, wäre es von großem Interesse, zu ihrer Charakterisierung die heute zur Verfügung stehenden, modernen Arbeitstechniken zu nutzen.

In der Vergangenheit konnte mittels der Matrixisolationstechnik schon eine ähnliche Reaktion untersucht und die dabei primär auftretenden Intermediate charakterisiert werden, nämlich die Umsetzung von Chromylchlorid mit Olefinen.^[65, 66] Auch hier ist die Untersuchung der Intermediate, die bei der präparativen Umsetzung auftreten, sehr schwierig: Die primär entstandenen Oxidationsprodukte sind nicht fassbar, da ihre Lebensdauer durch Aggregationsreaktionen stark erniedrigt wird. In der letztlich resultierenden, schwerlöslichen Chrom-Verbindung, dem sogenannten Etard-Komplex,^[28] sind die Oxidationsprodukte vor einer Weiteroxidation geschützt. Lange wurden komplexe Mechanismen für die Olefinoxidation mit Chromylchlorid formuliert,^[23, 67-71] die die Produktvielfalt anhand unterschiedlichster Intermediate (z. B. Chromaoxetane, Chromalkoxide und Epoxidkomplexe) erklären sollten. Bis vor kurzem konnte allerdings keines von ihnen nachgewiesen werden. Mittels der Matrixisolations-Technik konnte schließlich IR-spektroskopisch gezeigt werden, dass bei der photochemisch induzierten Reaktion von Chromylchlorid mit Ethylen Acetaldehyd- und Ethylenoxid-Komplexe des bis dahin vielfach erwähnten, aber nie nachgewiesenen Oxochromdichlorides, $\text{O}=\text{Cr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$, entstehen (siehe Schema 2.9).^[65, 66]



Schema 2.9: Mechanismus der photochemischen Umsetzung von CrO_2Cl_2 mit Ethylen.

Durch Umsetzungen mit Methyl-substituierten Olefinen konnten zusätzliche mechanistische Informationen erhalten werden: Die Epoxidierung erfolgt stereoselektiv als *cis*-Addition. Die Carbonylierung erfolgt regioselektiv an dem Kohlenstoff-Atom, welches die wenigsten

Methyl-Gruppen trägt. Die Erhöhung des Methylierungsgrades an der olefinischen Bindung hat eine Verringerung des jeweiligen Carbonyl-Produktes zur Folge, so dass die Oxidation von Tetramethylethylen selektiv zum Epoxid verläuft.

Wie dargestellt erfolgt bei der Umsetzung von Olefinen mit Übergangsmetalloxiden wie OsO_4 oder MnO_4^- generell eine *cis*-Hydroxylierung.^[13, 15] Bei Umsetzungen von Olefinen mit Oxiden der frühen Übergangsmetalle wie Chrom (oder auch Titan und Vanadium) werden hingegen bevorzugt Epoxidierungen beobachtet.^[23, 72, 73] Die Ursache für diese unterschiedliche Reaktivität ist bislang unverstanden geblieben, und somit bedarf es der gründlichen Erforschung weiterer Oxidationsreaktionen, um die fundamentalen Prinzipien dieser Reaktionen zu verstehen.

2.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Mechanismen der Oxidation organischer Substrate mit einfachen Metalloxo-Verbindungen näher untersucht werden, denn trotz einfach aussehender Reaktionsgleichungen verlaufen derartige Reaktionen zumeist über sehr komplexe Mechanismen.

Ein Ziel war es, primär entstehende Produkte der Oxidation organischer Moleküle mit Chromylchlorid zu untersuchen. Die Isolierung und Charakterisierung solcher Substanzen ist von fundamentalem Interesse, um die Bildungsmechanismen von in der präparativen Chemie lange bekannten Produkten verschiedener Oxidationsreaktionen zu verstehen.

In den letzten Jahren wurden immer mehr biologische Systeme bekannt, in denen Vanadiumverbindungen eine bedeutende Rolle spielen. Die Vanadium-Chemie steht daher immer mehr im Blickpunkt der aktuellen Forschung. Aufgrund dessen sollte die Reaktivität hochvalenter Vanadium-Zentren untersucht werden.

Der letzte Themenbereich beruht auf dem Hintergrund der aktuellen mechanistischen Diskussionen hinsichtlich der bevorzugten Art der Addition von ungesättigten Substraten an Permanganat. Um Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten, sollte die Reaktion von Olefinen mit Permanganylchlorid, einem flüchtigen Derivat des Permanganat-Ions, mit Hilfe der Matrixisolationstechnik sowie Dichtefunktionalmethoden untersucht werden. MnO_3Cl wurde in der Vergangenheit zwar eingehend spektroskopisch untersucht, doch es existieren bislang keine Berichte über seine Reaktionen mit organischen oder anorganischen Verbindungen. Da man bis heute nicht versteht, wann eine Metalloxo-Verbindung die Epoxid- und wann die Diolat-Route einschlägt, stellte sich die spannende Frage, welchen Reaktionsweg MnO_3Cl bevorzugen wird.

3 Methoden

3.1 Matrixisolutions-Spektroskopie

Die Technik der Matrixisolation wurde in den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts unabhängig voneinander durch Pimentel *et al.* sowie Norman und Porter begründet.^[74, 75] Sie ermöglicht es, reaktive Moleküle bei tiefen Temperaturen in ein festes, inertes Wirtsgitter einzubetten und spektroskopisch zu untersuchen. Die reaktiven Spezies können durch unterschiedliche Methoden synthetisiert werden. Beispielsweise können sie pyrolytisch aus geeigneten Vorläufern in einem externen Ofen erzeugt werden und durch Verdünnen mit einem großen Überschuss Matrixmaterial in der Matrix eingebettet werden. In anderen Varianten werden sie durch photolytische oder thermische Anregung in der Matrix eingebetteter Vorläufer direkt (*in situ*) erzeugt. Das Matrixmaterial muss sowohl inert, als auch im interessierenden Wellenlängenbereich optisch transparent sein. Edelgase, die erst bei sehr tiefen Temperaturen mikrokristalline Festkörper bilden, erfüllen diese Anforderungen und werden daher bevorzugt für die Matrixisolationsspektroskopie verwendet. Aufgrund der Transparenz der Edelgase können IR-, Raman-, UV-, ESR- und Lumineszenzspektroskopie zur Untersuchung herangezogen werden, wobei zur Charakterisierung vorzugsweise, und im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich, die IR-spektroskopie verwendet wurde.

Durch die Isolation in der Inertgas-Matrix werden mehrere Effekte erreicht. Unter den dort herrschenden Bedingungen (tiefe Temperatur, inertes Matrixmaterial) werden Diffusion und Rotation der Moleküle und somit auch uni- und vor allem bimolekulare Folgereaktionen weitgehend vermieden. Bei Temperaturen von etwa 10 K und einem großen Überschuss an Inertgas von etwa 1000:1 liegen die zu untersuchenden Moleküle nahezu vollständig isoliert vor. Die Situation entspricht etwa derjenigen einer stark verdünnten Gasphase. Die verlängerte Lebensdauer der reaktiven Spezies ermöglicht es, dass letztere IR-spektroskopischen Untersuchungen zugänglich sind. Aufgenommene Spektren unterscheiden sich von Gasphasenspektren insofern, als dass man durch die in der Matrix unterbundene Rotation der Teilchen meist reine Schwingungsspektren erhält, was die Nachweisempfindlichkeit und das

Auflösungsvermögen stark ansteigen lässt, da die gesamte Intensität eines Übergangs sozusagen in einer einzigen, scharfen Linie vereinigt ist.

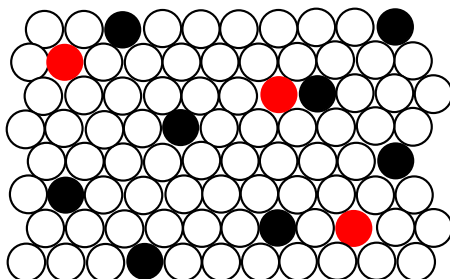


Abbildung 3.1: Zwei unterschiedliche Spezies von Molekülen (rot/schwarz) sind in einer Inertgasmatrix (weiß) isoliert.

Informationen, die die aus der Rotationsstruktur abgelesen werden können, gehen aus oben genannten Gründen verloren. Im Vergleich zu den Gasphasenspektren kommt es zu einigen weiteren Unterschieden. So findet man häufig geringfügige Abweichungen der Bandenlagen im Vergleich zu Gasphasenspektren („*Matrix-Shift*“). Diese sind auf schwache Wechselwirkungen zwischen Molekül und Matrixmaterial zurückzuführen. Gelegentlich kann man eine Aufspaltung von Banden in Multipletts („*Matrix-Splitting*“) oder aber deren Verbreiterungen („*Matrixsite-Effekte*“) beobachten. Hierfür ist eine Kopplung von Molekülschwingungen mit niederenergetischen Gitterschwingungen des Matrixmaterials bzw. eine unterschiedliche Einbettung der isolierten Moleküle in das Matrixmaterial verantwortlich. Tritt der letztgenannte Effekt auf, können die in das Kristallgitter eingeschlossenen Moleküle durch kurzzeitiges Erwärmen der Matrix bis zu ihrem Erweichungspunkt (bei Argon ca. 30 K) ihre unterschiedlichen Anordnungen relativ zum (nichtisotropen) Matrixkäfig verändern, was häufig zum Verschwinden der unerwünschten Effekte führt.

3.2 Dichtefunktional-Methoden

3.2.1 Formale Basis

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist eine prinzipiell exakte Theorie der elektronischen Struktur eines Systems, die auf der Verteilung der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ basiert.^[76] Sie ermöglicht die Bestimmung der Grundzustandsenergie eines Systems aus Elektronen und Ionen anhand von Dichtematrizen *ohne* vorherige Berechnung der Vielteilchenwellenfunktionen $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots)$.^[77]

3.2.2 Herkunft des Dichtefunktionalformalismus

Kurze Zeit nachdem die heutige Quantentheorie im Jahre 1926 von E. Schrödinger und W. Heisenberg begründet wurde, hatten L. H. Thomas^[78] und E. Fermi^[79] erstmals die Idee, die Energie E (sowie andere Eigenschaften) eines Systems als Funktional der Elektronendichte $\rho(r)$ auszudrücken. Die Genauigkeit der ersten Versuche war allerdings – durch den Mangel an geeigneten Molekülorbitalen – alles andere als zufriedenstellend.

Die grundlegenden Theoreme des Dichtefunktionalformalismus stammen von P. Hohenberg und W. Kohn (1. Hohenberg-Kohn-Theorem).^[80] Sie zeigten, dass die Eigenschaften des Grundzustandes eines Systems aus Elektronen und Ionen in einem äußeren Feld V_{ext} ausschließlich durch die Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ bestimmt werden. Aufgrund seiner Arbeiten zur Dichtefunktionaltheorie erhielt W. Kohn zusammen mit J. A. Pople, der entscheidend zur Entwicklung quantenmechanischer Berechnungen mit Computerprogrammen, die für einen breiten Anwenderkreis verfügbar sind, beitrug, im Jahre 1998 den Nobelpreis für Chemie.

Die Elektronendichte bestimmt das externe Potential eindeutig und damit den Hamilton-Operator, der wiederum die Wellenfunktion und somit alle Moleküleigenschaften als

Erwartungswerte entsprechender Operatoren bestimmt. Die Gesamtenergie ist also ein Funktional der Dichte, d.h. $E = E(n)$. Weiter zeigten P. Hohenberg und W. Kohn (2. Hohenberg-Kohn-Theorem), dass das Variationsprinzip auf Dichtefunktionale angewendet werden darf. Es gilt $E(n) \geq E_{GZ}$ (GZ=Grundzustand); die Gleichheit ist erreicht für $n = n_{GZ}$. Praktisch anwendbar wurde dieser Formalismus durch die Beobachtung von W. Kohn und L. J. Sham,^[81] dass die Minimierung von $E(n)$ wesentlich vereinfacht wird, wenn $E(n)$ aufgeschlüsselt wird in:

$$E(n) = T_0(n) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) (V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \varphi(\mathbf{r})) + E_{xc}(n) \quad [3.1]$$

T_0 ist hier die kinetische Energie eines Systems der Elektronendichte n ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung. $\varphi(\mathbf{r})$ ist das Coulomb-Potential, und E_{xc} definiert die Austauschkorrelationsenergie. Das Variationsprinzip ergibt [3.2], wobei μ der Lagrange-Parameter ist, der mit der Bedingung konstanter Teilchenzahl zusammenhängt.

$$\frac{\delta E(n)}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta n(\mathbf{r})} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad [3.2]$$

Gleichung [3.2] gilt für ein wechselwirkendes System aus Elektronen und Ionen. Die Lösung der entsprechenden Gleichung [3.3] für ein System nicht-wechselwirkender Teilchen wird durch Lösen der Schrödinger-Gleichung [3.4a] erhalten. Für die Dichte ergibt sich Gleichung [3.4b], in der die Summe über i Orbitale mit Besetzungszahlen f_i läuft.

$$\frac{\delta E(n)}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta n(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) = \mu \quad [3.3]$$

$$(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r})) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad [3.4a]$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad [3.4b]$$

Die Probleme [3.2] und [3.3] sind mathematisch identisch, wenn man $V(\mathbf{r})$ gemäß [3.5] definiert.

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}(n)}{\delta n(\mathbf{r})} \quad [3.5]$$

Diese Bedingung wird in der Praxis durch einen Selbstkonsistenz-Cyclus erfüllt (SCF-Methode; *self-consistent field*). Das Verfahren ist analog der Methode des selbstkonsistenten Feldes zur Lösung der Vielteilchen-Schrödingergleichung, es handelt sich ebenfalls um ein iteratives Verfahren. Zusätzlich wird bei DF-Rechnungen der Wert E_{xc} bestimmt, der jedoch nicht analytisch abgeschätzt werden kann, sondern über eine numerische Integration berechnet werden muss.

Bei der Methode des selbstkonsistenten Feldes wird zur Lösung der Schrödingergleichung zunächst eine bestimmte Basis für die Berechnung ausgewählt. Aus der mit dieser Basis erhaltenen Elektronenverteilung wird die potentielle Energie aller Elektronen berechnet. Die Schrödingergleichung für ein Molekül mit m Elektronen wird in m Gleichungen für jeweils ein Elektron aufgespalten. Für *ein* Elektron wird die Schrödingergleichung anschließend numerisch gelöst. Das Verfahren wird für alle Elektronen des Moleküls wiederholt, so dass man einen verbesserten Satz an Orbitalen erhält. Dieser unterscheidet sich in der Regel von der Originalbasis. Das Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis sich keine signifikante Änderung während der Iteration mehr ergibt. In diesem Stadium sind Orbitale selbstkonsistent und werden als beste Lösung für das System akzeptiert. Das Verfahren wurde ursprünglich von D. Hartree angewandt und durch W. A. Fock verfeinert. Aus diesem Grunde wird es häufig Hartree-Fock-Verfahren genannt.^[82]

Der mathematische Ausdruck des von W. Kohn und L. J. Sham erarbeiteten Verfahrens zur Berechnung der Elektronendichten ergibt sich aus dem Ansatz von D. Hartree und W. A. Fock. Die Gleichungen ähneln sich und sie sind mit denselben Methoden zu lösen. Das Verfahren zur Lösung der Dichtefunktional-Einteilchengleichungen beginnt mit einer Anfangsdichte n , die einer vorgegebenen geometrischen Ordnung der Atomkerne entspricht. Meist wird diese Anfangsdichte durch Extrapolation von Atomdichten erhalten. Im Standardverfahren werden die DF-Gleichungen gelöst, indem die Einteilchenwellenfunktionen (Molekülorbitale) variierend in Basissätze expandiert werden. Wenn der Hamilton-Operator und die Elemente der

Überlappungsmatrix berechnet sind, werden die Eigenwerte und Eigenvektoren bestimmt. Die Orbitale werden dem Aufbauprinzip entsprechend besetzt (unter Anwendung der Fermi-Dirac-Statistik) woraus eine neue Elektronendichte resultiert. Dies komplettiert einen Cyclus des SCF-Verfahrens.^[83] Von dem Anfangswert der Dichte n ausgehend wird also $V(\mathbf{r})$ berechnet und daraus n' . Dieser Vorgang wird wiederholt bis $n=n'$.

Als Lösung erhält man die Energie und Elektronendichte des Grundzustandes eines Systems und alle daraus abgeleitete Größen. Mit dieser Methode lässt sich allgemein der energetisch tiefstliegende Zustand einer gegebenen Symmetrie berechnen, wenn man sich bei der Dichtevariation auf Dichten beschränkt, die durch die richtigen Symmetriequantenzahlen charakterisiert sind.

Das Problem der DF-Theorie ist, dass zwar T_0 , sowie die Elektronen-Ionen- und Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen in Gleichung [3.1] ohne Schwierigkeiten zu bestimmen sind, aber E_{xc} nur als Differenz zwischen der Summe dieser Terme und der exakten Energie *definiert* ist. In E_{xc} sind alle unbekanntenen Größen enthalten. Für Atome und Moleküle ist E_{xc} relativ klein, aber dennoch keineswegs vernachlässigbar. Näherungen für E_{xc} spielen demnach in Anwendungen der DF-Theorie eine wesentliche Rolle, und es macht den Unterschied zwischen den verschiedenen Methoden und Näherungsverfahren aus, *wie* E_{xc} beschrieben wird.

3.2.3 Näherungsverfahren

Für Dichtefunktionalmethoden ist eine möglichst gute Annäherung an E_{xc} notwendig. Selbst die beste Lösung von DF-Gleichungen kann nur die Genauigkeit der Näherung für E_{xc} widerspiegeln. Es besteht keine Möglichkeit, die Genauigkeit der Rechnungen systematisch zu verbessern.^[84] Dies ist einer der bedeutendsten konzeptionellen Unterschiede zu Hartree-Fock-Methoden, bei denen zumindest prinzipiell ein systematischer Weg zur Verbesserung der Ergebnisse existiert.

Gewöhnlich wird E_{xc} aufgeteilt in den Austausch- und in den Korrelationsteil:

$$E_{xc}(n) = E_x(n) + E_c(n) \quad [3.6]$$

Beide Funktionale können dabei zwei unterschiedlichen Typen angehören: *lokalen* Funktionalen, die nur von der Elektronendichte abhängig sind oder *gradientenkorrigierten* Funktionalen, die zusätzlich einen Gradienten enthalten.^[85]

Die gängigste Näherung für E_{xc} ist die Lokale-Spindichte-Näherung (*local density approximation*, LDA).^[84]

$$E_{xc} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})) \quad [3.7]$$

Hier ist $\varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}))$ die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen, spinpolarisierten Elektronengases mit Dichten n_{\uparrow} und n_{\downarrow} für Spin \uparrow bzw. Spin \downarrow . Lokale Dichtenäherungen sind exakt für Systeme mit konstanter Elektronendichte, wie z. B. ein ideales Metall. Je stärker die Elektronendichte variiert, desto ungenauer ist die Methode. Dichteverteilungen in Atomen und Molekülen sind sehr inhomogen, daher sind gradientenkorrigierte Funktionale vorzuziehen, bei denen die Spindichten jeweils mit einem Gradienten erweitert werden.

3.2.4 Änderung der Kernkoordinaten

3.2.4.1 Geometrieoptimierung

Mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung kann man quantenmechanisch die elektronische Energie von Molekülen bei beliebiger Anordnung der Kerne bestimmen. Die elektronische Energie eines A -atomigen Moleküls mit je drei Translations- und Rotationsfreiheitsgraden ist im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung eine Funktion von $3A-6$ Koordinaten. Weil die elektronische Energie als potentielle Energie in die Schrödinger-Gleichung für die Kerne eingeht, wird sie als Potentialfläche bezeichnet. Interessant sind insbesondere die sogenannten stationären Punkte der Potentialfläche, für die alle ersten Ableitungen der Energie nach den $3A-6$ unabhängigen räumlichen Freiheitsgraden gleich Null. Energieminima sind jene

stationären Punkte, an denen alle Kraftkonstanten (also den zweiten Ableitungen der Energie nach den $3A-6$ Atomkoordinaten) positive Werte haben. Übergangsstrukturen sind Sattelpunkte, d. h. für sie ist genau *eine* dieser zweiten Ableitungen negativ. Die Stärken der Theoretischen Chemie liegen in der Berechnung dieser stationären Punkte mit Hilfe von Gradientenoptimierungstechniken in einem iterativen Verfahren, d. h. ausgehend von einer Startgeometrie in mehreren Optimierungszyklen. Das Verfahren ist beendet, sobald die Optimierung konvergiert ist: Mögliche Konvergenzkriterien sind die Änderung der Energie oder Geometrie zwischen zwei Zyklen sowie der Betrag des Gradienten.

3.2.4.2 Frequenzrechnungen

Im Anschluss an eine Geometrieoptimierung werden in der Regel Schwingungsfrequenzen berechnet, um den gefundenen stationären Punkt auf der Potentialhyperfläche als Minimum (Anzahl der *imaginären* Schwingungen $i = 0$), Übergangszustand ($i = 1$) oder als Sattelpunkt höherer Ordnung ($i > 1$) zu charakterisieren. Eine Frequenzanalyse ist nur bei Minima bzw. Maxima auf der Potentialhyperfläche gültig, d. h. die erste Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten muss Null sein. Bei Übergangszuständen ist eine der zweiten Ableitungen der Energie nach den $3A-6$ Atomkoordinaten negativ. Diese negative zweite Ableitung entspricht einer Kraftkonstanten für die Bewegung entlang der Reaktionskoordinaten.

Bei der Berechnung der Schwingungsfrequenzen werden zunächst in harmonischer Näherung die zweiten Ableitungen der Energie nach den kartesischen Koordinaten berechnet. Anschließend werden diese in massengewichtete Koordinaten transformiert. Hiervon ausgehend werden $3A$ Eigenvektoren und $3A$ Eigenwerte bestimmt ($A =$ Anzahl der Atomkerne), die Molekülrotationen und -translationen werden aussortiert, und man erhält schließlich $3A-6$ (bei linearen Molekülen $3A-5$) Schwingungsmoden, aus denen die Schwingungsfrequenzen berechnet werden. Mit letzteren werden die reduzierten Massen, die Kraftkonstanten und die Verschiebungen der Atomkerne in kartesischen Koordinaten berechnet.

3.2.4.3 Übergangszustände und Grundlagen der Thermodynamik

Zum Verständnis eines Reaktionsmechanismus' ist meist die Untersuchung der Übergangszustände notwendig. Bei der Optimierung der Struktur einer „Übergangsstruktur“ wird ein Sattelpunkt erster Ordnung auf der theoretisch bestimmten Potentialhyperfläche gesucht. Dieser trennt zwei Energieminima voneinander über den Weg der minimalen Energie (*minimum energy reaction path*). Der Begriff ist eng verwandt – jedoch nicht identisch – mit dem Begriff „Übergangszustand“, der den von Eyring *et al.* in der Theorie des Übergangszustandes definierten quasi-thermodynamischen Zustand bezeichnet. Ein Übergangszustand entspricht einem Maximum der Freien Enthalpie auf der Reaktionskoordinate, welches zwei Freie-Enthalpie-Minima voneinander trennt. Im Folgenden wird kurz der Zusammenhang zwischen der Energie E und der Freien Enthalpie G dargestellt, wobei allerdings zunächst H erklärt wird.^[86, 87]

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT \quad [3.8]$$

Darin steht ΔU für die Änderung der Inneren Energie und Δn für die Änderung der Zahl der Moleküle während der Reaktion. ΔU beinhaltet:

$$\Delta U = \sum (\Delta E + \Delta ZPE + C_v \Delta T) \quad [3.9]$$

Um die Innere Energie und damit die Enthalpie berechnen zu können, ist es also erforderlich, zu der elektronischen Energie die Nullpunktschwingungsenergie ΔZPE sowie den Energieterm $C_v \Delta T$ (worin C_v die Wärmekapazität bei konstantem Volumen darstellt) zu addieren. Die Berechnung des Terms $C_v \Delta T$ gelingt über die Zustandssummen, wobei es zur Berechnung der Zustandssumme der Schwingung erforderlich ist, zunächst die Schwingungsfrequenzen zu berechnen. Der Beitrag der Schwingungen zur molekularen Zustandssumme setzt sich aus den berechneten *realen* Schwingungsmoden zusammen. Jede dieser 3A-6 (für lineare Moleküle 3A-5) Schwingungsmoden hat eine charakteristische Schwingungstemperatur ($\theta_v = h\nu/k_B$; h = Plancksche Konstante, k_B = Boltzmann-Konstante).

Von der Enthalpie H gelangt man über die Gibbs-Funktion zur freien Enthalpie G :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [3.10]$$

Die Freie Enthalpie G unterscheidet sich von der Enthalpie H also um die Größe $-T\Delta S$; die Entropie S eines Moleküls oder eines Übergangszustandes wird wie die Wärmekapazität C durch Zustandssummen, die zunächst ermittelt werden müssen, bestimmt.

3.2.4.4 Intrinsische Reaktionskoordinate (IRC)

Die intrinsische Reaktionskoordinate (*intrinsic reaction coordinate*, IRC) ist ein Werkzeug der Computerchemie, das es erlaubt, einer Reaktion von einem Übergangszustand ausgehend den Reaktionspfad (*minimum energy reaction path*) entlang zu den Produkten bzw. zu den Edukten zu folgen. Das ermöglicht zum einen die Entscheidung, ob der betreffende Übergangszustand überhaupt derjenige der gesuchten Reaktion ist, zum anderen gibt sie Einblick in Vorgänge wie die Änderung von Bindungslängen.

Das Gaussian 98-Programmpaket^[88] implementiert die Methode von C. Gonzales und H. B. Schlegel.^[89, 90] Dabei wird der neue Punkt auf dem Pfad x_{n+1} dadurch bestimmt, dass von x_n ausgehend unter Verwendung des Geometriegradienten in x_n die Struktur des Moleküls um ein gewisses Maß S ausgelenkt wird. Diese neue Struktur ist zunächst kein Punkt des Reaktionspfades. Um wieder einen Punkt auf diesem zu erhalten, wird die Struktur in jedem Schritt unter der Bedingung, dass sie den Schritt S von dem vorherigen Punkt entfernt verbleibt, neu optimiert.

3.2.5 Das gewählte Funktional: B3LYP

Die Hartree-Fock-Theorie enthält genau wie die Dichtefunktionaltheorie einen Austauschterm. Von A. D. Becke wurden Funktionale formuliert, bei denen der Austauschterm sowohl Hartree-Fock- als auch DFT-Anteile enthält; der Korrelationsterm stammt aus der Dichtefunktionaltheorie. Die allgemeine Form eines Hybridfunktionals ist in Gleichung [3.11] dargestellt,

$$E_{xc}^{\text{hybrid}} = c^{\text{HF}} E_x^{\text{HF}} + c^{\text{DFT}} E_{xc}^{\text{DFT}} \quad [3.11]$$

wobei die c -Werte für verschiedene Konstanten stehen.

Für sämtliche Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurde Becke's Drei-Parameter-Hybridmethode^[91] B3LYP mit dem Korrelationsfunktional von C. Lee, W. Yang und R. G. Parr^[92, 93] verwendet. Dieses enthält sowohl lokale als auch nicht-lokale Anteile. Es hat die Form:

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = E_x^{\text{LDA}} + c_0 (E_x^{\text{HF}} - E_x^{\text{LDA}}) + c_x \Delta E_x^{\text{B88}} + E_c^{\text{VWN3}} + c_c (E_c^{\text{LYP}} - E_c^{\text{VWN3}}) \quad [3.12]$$

Der Parameter c_0 erlaubt hier jedes mögliche „Mischungsverhältnis“ bezüglich des Austauschterms zwischen Hartree-Fock und der lokalen Dichtenäherung (LDA). Zusätzlich ist Becke's Gradientenkorrektur für den LDA-Austauschterm in Form des Parameters c_x beinhaltet. Korrekturen können über die VWN3-Korrelationskorrektur^[94] erfolgen; über den Parameter c_c ist die LYP-Korrelations-Korrektur möglich.

Die Parameter im B3LYP-Funktional sind: $c_0 = 0.20$, $c_x = 0.72$ und $c_c = 0.81$. Sie wurden bestimmt durch Anpassung an die Ionisierungspotentiale, Protonenaffinitäten und an die Atomisierungsenergien der Elemente der ersten Periode im G1 Molekülsatz.^[91, 95, 96]

Es ist anzumerken, daß Becke in seiner ursprünglichen Arbeit das Korrelationsfunktional von Perdew-Wang 1991 anstelle von VWN3 bzw. LYP verwendet hat. Die Tatsache, dass dieselben Koeffizienten mit unterschiedlichen Funktionalen gute Ergebnisse liefern, reflektiert

die von A. D. Becke herausgestellte Angemessenheit, eine solche Mischung der Austauschsterme von Hartree-Fock und DFT zu verwenden.^[85]

3.2.6 Basissätze

3.2.6.1 Die Bedeutung des Basissatzes

Ein Basissatz ist die mathematische Beschreibung der Orbitale eines Systems. Je größer ein Basissatz ist, desto exakter kann er die Orbitale beschreiben, da die Elektronen weniger Zwängen bezüglich ihres Aufenthaltsraumes unterliegen. Im Atommodell der Quantenmechanik hat das Elektron schließlich auch eine endliche Wahrscheinlichkeit, überall im Raum zu existieren.

Standardbasissätze zur Bestimmung elektronischer Strukturen benutzen zur Beschreibung der Orbitale Linearkombinationen von Gauss-Funktionen. Die Basisfunktionen sind im weitesten Sinn den Wasserstoffeigenfunktionen entlehnt. Der exponentielle Anteil besteht im allgemeinen aus einer Gauss-Funktion, die Vorfaktoren sind Potenzen der kartesischen Koordinaten, bezogen auf das jeweilige Atom. Minimale Basissätze enthalten die kleinstmögliche Anzahl an Basisfunktionen für jedes Atom. Dementsprechend ist der einfachste Weg, einen Basissatz zu vergrößern, der, die Anzahl der Basisfunktionen für jedes Atom zu erhöhen. *Split valence*-Basissätze beinhalten zwei oder mehr Basisfunktionen für jedes Valenzorbital. Somit setzt sich ein *double zeta*-Basissatz, wie der Dunning-Huzinaga-Basissatz (D95)^[97] für jedes Molekülorbital aus einer Linearkombination zweier unterschiedlich großer Funktionen für jedes Atomorbital zusammen. Beispielsweise wird Wasserstoff dargestellt als $H: 1s, 1s'$, wobei diese beiden Orbitale von unterschiedlicher Größe sind.

Split valence-Basissätze erlauben den Orbitalen zwar ihre Größe zu ändern, nicht aber ihre Form. Hierfür benötigt man *polarisierte* Basissätze. Diese enthalten Basisfunktionen mit einer höheren Drehimpulsquantenzahl, als es für die Bestimmung der Grundzustands-

Elektronenkonfiguration mit minimalem Aufwand notwendig wäre. Beispielsweise addieren polarisierte Basissätze d-Funktionen zu Kohlenstoffatomen, f-Funktionen zu Übergangsmetallen oder sogar p-Funktionen zu Wasserstoffatomen. Eine weitere Möglichkeit, Orbitale zu vergrößern, bieten *diffuse* Funktionen. Bei letzteren handelt es sich um aufgeblähte s- oder p-Funktionen. Man benötigt diffuse Funktionen dann, wenn Elektronen relativ weit vom Kern entfernt sind, z. B. bei Molekülen mit freien Elektronenpaaren, Anionen und anderen Systeme mit signifikanter negativer Ladung, Systeme in angeregten Zuständen, Systemen mit geringem Ionisationspotential und so weiter.^[85]

3.2.6.2 Die gewählten Basissätze

3.2.6.2.1 Basissatz mit effektivem Kernpotential: LANL2DZ

Da Chrom und Vanadium Elemente unterhalb der dritten Periode des Periodensystems sind musste ein Basissatz gewählt werden, der die damit verbundenen Probleme berücksichtigt. Bei großen Kernen können kernnahe Elektronen in einer Näherung behandelt werden, und zwar über das sogenannte effektive Kernpotential (*effective core potential*, ECP). Dabei werden auch relativistische Effekte berücksichtigt, die bei Chrom und Vanadium allerdings noch nicht von Bedeutung sind. Der Basissatz LANL2DZ arbeitet mit solchen ECP's und wurde hier gewählt, da er sehr praktikabel ist, in der Vergangenheit oft eingesetzt wurde und sich schon zuvor in der Kombination mit dem Funktional B3LYP zur Berechnung insbesondere von Oxochromdichlorid-Systemen bewährt hat.^[66]

LANL2DZ spezifiziert den oben erwähnten D95-Basissatz^[97] für Elemente der ersten und zweiten Periode (H - Ne) und einen *double zeta* - Basissatz mit effektiver Kernladung (LosAlamos ECP plus DZ) für die Elemente von Natrium bis Bismut.^[98-100]

3.2.6.2.2 Alle Elektronen betrachtender Basissatz: 6-311G(d)

Der Basissatz 6-311G(d) beschreibt im Gegensatz zu LANL2DZ kernnahe Elektronen nicht durch ein effektives Kernpotential, sondern es werden alle Elektronen berücksichtigt. Die Verwendung dieses aufwendigeren Basissatzes wurde nötig, als es sich zeigte, dass mit dem Basissatz LANL2DZ bei der Untersuchung der Reaktion von MnO_3Cl mit Olefinen (siehe Kapitel 4.3.1.4) keine Übergangszustände zu lokalisieren waren. Wie I. Bytheway und M. W. Wong vor nicht allzu langer Zeit gezeigt haben, liegen die optimierten Strukturen von Metalloxo-Verbindungen bei der Kombination DFT/6-311G(d) noch näher an den experimentellen Befunden als im Vergleich dazu jene der Kombination DFT/LANL2DZ.^[101] Allerdings muss beachtet werden, dass mit dem Basissatz 6-311G(d) die Grundschrwingungen von Metall-Sauerstoff-Bindungen leicht überschätzt werden.

6-311G spezifiziert den 6-311G-Basissatz für Elemente der ersten Periode, den MacLean-Chandler-Basissatz für Elemente der zweiten Periode,^[102, 103] den Wachters-Hay-Basissatz^[104, 105] (dieser berücksichtigt alle Elektronen; es werden die Skalierungsfaktoren von K. Raghavachari und G. W. Trucks verwendet) für Elemente der ersten Übergangsmetall-Periode und den 6-311G-Basissatz von McGrath, Curtiss und deren Mitarbeitern für den Rest der dritten Periode (außer Kalium und Calcium).^[106-108]

3.2.7 Rechnerische Details

Die Rechnungen wurden auf den RS6000/260-Rechnern des Rechenzentrums der Universität Heidelberg mit dem GAUSSIAN 98-Programmpaket (RevA.6)^[88] durchgeführt.

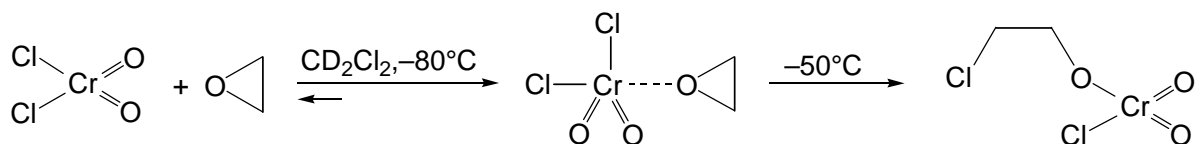
4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Umsetzungen mit Chromylchlorid

4.1.1 Synthese von $C_{20}H_{27}O_2CrOCl_2$ 1

4.1.1.1 Vorbemerkungen

Wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, wurde in Matrixstudien von C. Limberg *et al.*, die das Ziel hatten, reaktive Primärprodukte bei Olefinoxidationen mit Chromylchlorid unter inerten Bedingungen zu isolieren und identifizieren, gezeigt, dass es möglich ist, die Oxidation von Ethylen durch Chromylchlorid in einer Argonmatrix bei 10 K auch photochemisch einzuleiten. Unter diesen Bedingungen konnten Acetaldehyd- und Ethylenoxid-Komplexe des bis dahin unbekannt gebliebenen Oxochromdichlorids $O=CrCl_2$ isoliert werden.^[65, 66] Diese ließen sich photochemisch nicht ineinander überführen. Wenn man die Reaktion unter gewöhnlichen präparativen Bedingungen durchführt, könnte wegen der vergleichsweise hohen Reaktivität von Epoxiden jedoch prinzipiell eine Lewis-Säure-katalysierte Epoxid-Keton-Isomerisierung erfolgen. Da $O=CrCl_2$ präparativ nicht zu handhaben ist, kann diese Möglichkeit aber nicht direkt geprüft werden. Um den in Lösung ablaufenden Reaktionen von Epoxiden in Gegenwart hochvalenter Chrom-Zentren dennoch auf den Grund zu gehen, wurde ihre Reaktivität gegenüber Chromylchlorid untersucht. Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen wurden Ringöffnungsreaktionen beobachtet, die – wie in Schema 4.1 exemplarisch für den Fall des Oxirans dargestellt – zur Bildung des Cr^{VI} -Alkoxids $[ClO_2Cr(OCH_2CH_2Cl)]$ führten.^[109, 110]



Schema 4.1: Epoxidringöffnung mit CrO_2Cl_2 .

Cr^{VI} -Alkoxide dieser Art zersetzen sich schon bei -30°C über intermolekulare α -protonengekoppelte Elektronentransfers auf die $\text{Cr}=\text{O}$ -Funktionen. Dabei entstehen paramagnetische Komplexe chlorierter Carbonylverbindungen. Die Reaktionen für Ethylenoxid und Propylenoxid wurden im Zuge dieser Studien eingehend NMR-spektroskopisch untersucht.

Verschiedene Möglichkeiten bieten sich an, um stabile Alkoxid-Derivate $[\text{Cl}(\text{O})_2\text{Cr}(\text{OCR}_2\text{CR}_2\text{Cl})]$ herzustellen: Die erste sollte darin bestehen, Epoxide *ohne* α -H-Atome einzusetzen, um somit α -protonengekoppelte Elektronentransfers auf die $\text{Cr}=\text{O}$ -Funktionen zu unterbinden. Zwei einfache Epoxide, die für Experimente dieser Art geeignet erscheinen, sind Tetramethyl- oder Tetraphenyloxiran. Die Alkyl- bzw. Arylsubstituenten führen zu einer hohen Elektronendichte der olefinischen Doppelbindung, wodurch deren Reaktivität erhöht wird. Werden die Epoxide in präparativen Experimenten bei -50°C mit CrO_2Cl_2 zur Reaktion gebracht, erhält man nach der wässrigen Aufarbeitung allerdings in guten Ausbeuten die umgelagerten Carbonylverbindungen Pinakolon, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{=O})\text{CH}_3$ bzw. Triphenylacetophenon, $\text{Ph}_3\text{CC}(\text{=O})\text{Ph}$. Es findet also in beiden Fällen eine Epoxid/Keton-Isomerisierung statt, die unter der Zielsetzung der Synthese von stabilen Cr^{VI} -Alkoxiden natürlich nicht erwünscht ist. Die zweite Klasse möglicherweise geeigneter Epoxide beinhaltet ebenfalls keine α -H-Atome, die olefinische Doppelbindung ist hier jedoch von elektronenziehenden Substituenten umgeben. Perhalogenierte Epoxide dieser Art, wie beispielsweise Perfluorpropenoxid sind jedoch bedingt durch ihren Elektronenmangel zu unreaktiv, um überhaupt mit CrO_2Cl_2 zu reagieren.

Ein für die beschriebenen Anforderungen ideales Epoxid-Substrat müsste daher, um Zersetzungsreaktionen über α -protonengekoppelte Elektronentransfers zu verhindern, an den α -Positionen vollständig substituiert sein. Um eine ausreichende Reaktivität gegenüber CrO_2Cl_2 zu besitzen, muss es außerdem elektronenreich sein. Damit es nicht zu der beschriebenen Isomerisierung kommt, muss es gegenüber Umlagerungen beispielsweise durch

Ringsysteme stabilisiert sein. Bisadamantylidenepoxid **A** wurde ausgewählt, da es all diese Anforderungen scheinbar erfüllt.

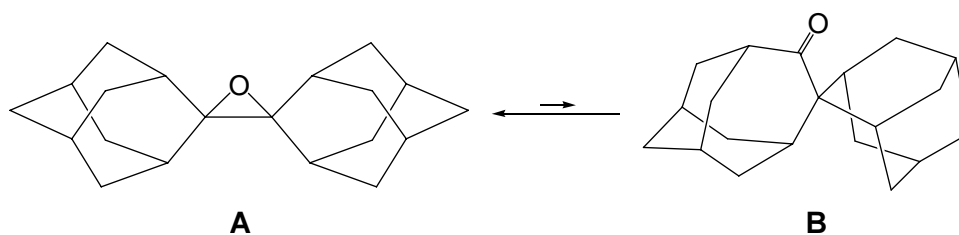


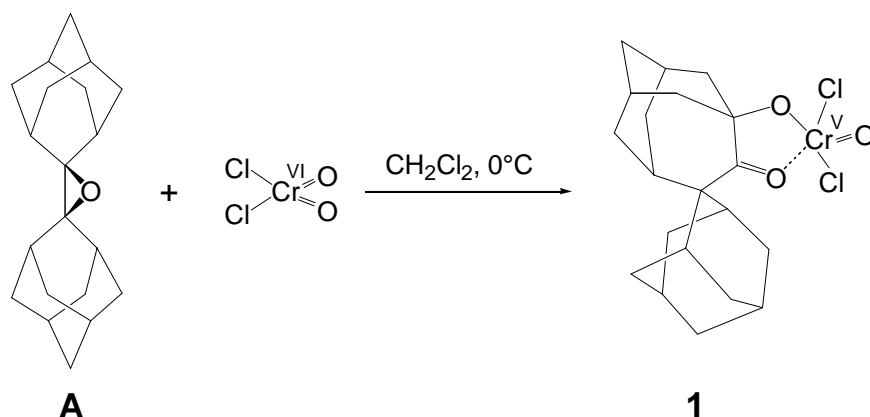
Abbildung 4.1: Das säureabhängige Gleichgewicht zwischen Bisadamantylidenepoxid **A** und Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) **B**: Nur in Gegenwart sehr starker Säuren liegt es auf der rechten Seite.

Aufgrund der zwei stabilen Adamantan-Ringsysteme liegt das Gleichgewicht der säurekatalysierten Epoxid/Keton-Isomerisierung nur in Gegenwart einer starken Säure, wie z. B. konzentrierter Schwefelsäure, auf der Seite des Spiroketons **B**.^[111] Ein weiterer Grund für die Verwendung von **A** ist der, dass es aufgrund der beiden Ringsysteme sterisch sehr anspruchsvoll ist, so dass potentiell entstehende Produkte gegenüber weiteren Reaktionen durch die Abschirmung kinetisch stabilisiert sein sollten.

4.1.1.2 Synthese und strukturelle Eigenschaften von $(C_{20}H_{27}O_2)CrOCl_2$ **1**

Eine Lösung von **A** in Methylenchlorid wurde mit flüssigem Stickstoff auf $-196^\circ C$ gekühlt. Anschließend wurde CrO_2Cl_2 im Überschuss auf die Oberfläche des eingefrorenen Blocks kondensiert. Nach Erwärmen der Mischung auf $-50^\circ C$ entstand eine blutrote Lösung.

Eine analog in einem NMR-Röhrchen hergestellte Lösung in CD_2Cl_2 wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{13}C -NMR-Signal der Epoxidring-Kohlenstoffatome von **A** war um $\Delta\delta = 0.5$ ppm zu tieferem Feld verschoben, was auf die Bildung eines Komplexes $[CrO_2Cl_2 \cdots A]$ hindeutete. Ein Vergleich dieser Tieffeldverschiebung mit jener, die für Ethylenoxid im Komplex $[CrO_2Cl_2 \cdots \text{Ethylenoxid}]$ gefunden wurde ($\Delta\delta = 9.6$), zeigte, dass **A** – vermutlich aufgrund seines sterischen Anspruches – relativ schwach am Cr-Zentrum gebunden wird.



Schema 4.2: Synthese von **1** durch Umsetzung von **A** mit CrO_2Cl_2 .

Bis zu einer Temperatur von -5°C war es möglich, die Probe NMR-spektroskopisch zu untersuchen. Die erwartete formale Insertion des Epoxides in eine Cr–Cl-Bindung blieb jedoch aus. Weiteres Erwärmen führte schließlich zur Bildung paramagnetischer Spezies.

Beim Erwärmen des Ansatzes der im präparativen Maßstab durchgeführten Umsetzung auf 0°C färbte sich die Lösung schnell rotbraun und das Ausfallen eines braunen Feststoffes war zu beobachten. Nachdem der Ansatz fünf Stunden bei dieser Temperatur gerührt wurde, wurden ohne weiteres Erwärmen alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der nach dem Waschen mit *n*-Hexan erhaltene braune Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen. Beim Kühlen des Filtrates bei -30°C bildeten sich braune Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich bei der Verbindung um Dichlorooxo((η^1, η^1)-spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-olat)chromat(V) **1** handelt.^[112]

1 kristallisiert zusammen mit einem Äquivalent an CH_2Cl_2 -Solvensmolekülen in Form brauner Kristalle der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Das solvatisierende CH_2Cl_2 -Molekül ist nicht abgebildet. Das Cr-Zentrum in **1** ist fünffach koordiniert. Für die Beschreibung der Koordinationssphäre fünffach koordinierter Metallzentren wurde der Parameter τ eingeführt.^[113] Er ergibt sich aus den größten Winkeln (α und β mit $\beta > \alpha$) am Metallatom in folgender Weise: $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$. Der Wert von τ wird 1 für eine trigonale Bipyramide und 0 für eine quadratische Pyramide.

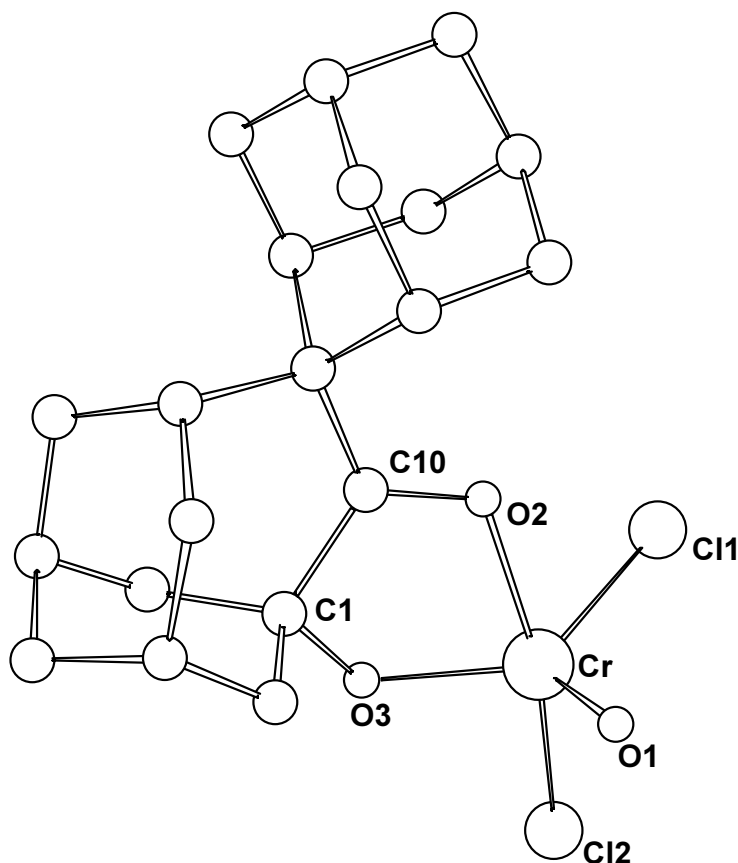


Abbildung 4.2: Molekülstruktur von **1** (Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet)

Berechnet man τ für Verbindung **1**, so ergibt sich ein Wert von 0.65, d. h. die Koordinationssphäre des Cr-Zentrums kann als verzerrt trigonal-bipyramidal mit Cl2 und O2 als axiale Liganden beschrieben werden (der O2–Cr–Cl2-Winkel β beträgt $164.88(3)^\circ$). Dementsprechend nähert sich der Cl1–Cr–Cl2 Winkel mit $93.35(3)^\circ$ einem rechten Winkel an, während der zweitgrößte Winkel α O3–Cr–Cl1 fast 120° ca. ($125.80(6)^\circ$).

1 ist zwar das erste strukturell charakterisierte neutrale O=Cr^V-Alkoxid, allerdings sind die Strukturen einiger geladener Cr^V-Spezies im Kristall bekannt. Eine Zusammenstellung der kristallographischen Daten dieser Cr^V-Komplexe sowie deren charakteristische Eigenschaften gaben R. P. Farrell und P. A. Lay.^[114] Unter anderem fanden sie in Cr^V-Komplexen eine Bevorzugung der Koordinationszahl 5. Dies untermauert die grundsätzliche Bevorzugung dieser Koordinationszahl in d¹-Systemen mit Oxo-Gruppen. Die Koordinationssphäre der Cr^V-Zentren liegt im allgemeinen zwischen der einer quadratischen Pyramide und einer trigonal-bipyramidalen Struktur. Entspricht sie eher dem ersten Fall, besetzt die Oxo-Gruppe die axiale,

im zweiten Fall dagegen eine äquatoriale Position. Die hier gefundene Geometrie bestätigt diese Regel: Die Koordinationssphäre des Cr-Zentrums ist verzerrt trigonal-bipyramidal, und die Oxo-Funktion (O1) befindet sich in der äquatorialen Ebene. Der Vergleich mit den bei R. P. Farrell und P. A. Lay zusammengestellten Komplexen^[115-126] belegt, dass alle Bindungslängen von **1** in charakteristischen Bereichen liegen (siehe Tabelle 4.1).

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Cr–O1	1.561(2)	O2–Cr–O3	78.83(6)
Cr–O2	2.032(2)	O2–Cr–Cl2	164.77(5)
Cr–O3	1.781(2)	O3–Cr–Cl1	125.80(6)
Cr–Cl1	2.1991(8)	Cl1–Cr–Cl2	93.35(3)
Cr–Cl2	2.2139(7)	O1–Cr–O2	93.09(7)
C1–O3	1.432(2)	Cr–O3–C1	120.1(1)
O2–C10	1.240(2)		
C1–C10	1.527(3)		

Tabelle 4.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **1**. Der in Klammer angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

4.1.1.3 Analytischen Daten von **1**

Die ESR-Spektroskopie ist die Methode, mit der die ersten Chrom(V)-Spezies in Lösung charakterisiert wurden.^[114, 127] Durch sie wurde es möglich, diverse Chrom(V)-Spezies als Intermediate bei der Oxidation von organischen und biologischen Substraten mit Chrom(VI)-Verbindungen nachzuweisen.^[128-133]

1 zeigt ein für d^1 -Cr-Systeme typisches ESR-Signal. Das Vermessen einer kristallinen Probe bei Raumtemperatur zeigte ein intensives Singulett bei $g = 1.9864$ (der Kernspin I von ^{52}Cr ist gleich Null). Dieser g -Wert liegt im Bereich literaturbekannter Werte von Cr^{V} -Verbindungen (1.964 bis 1.988).^[114, 116, 118, 119, 127, 133-141]

Eine Hyperfeinaufspaltung aufgrund von ^{53}Cr ($I = 3/2$; natürliche Häufigkeit: 9.55 %) wurde nicht beobachtet. Da das ESR-Signal von Cr^{III} -Verbindungen aus einem sehr breiten Singulett besteht,^[142] und Cr^{IV} -Verbindungen nur bei sehr tiefen Temperaturen ein ESR-Signal zeigen,^[143] belegt das gemessene ESR-Spektrum, dass es sich bei **1** tatsächlich um eine paramagnetische Cr^{V} -Verbindung mit d^1 -Elektronenkonfiguration handelt. Eine weitere Charakterisierung über NMR-spektroskopische Methoden kam daher nicht in Frage.

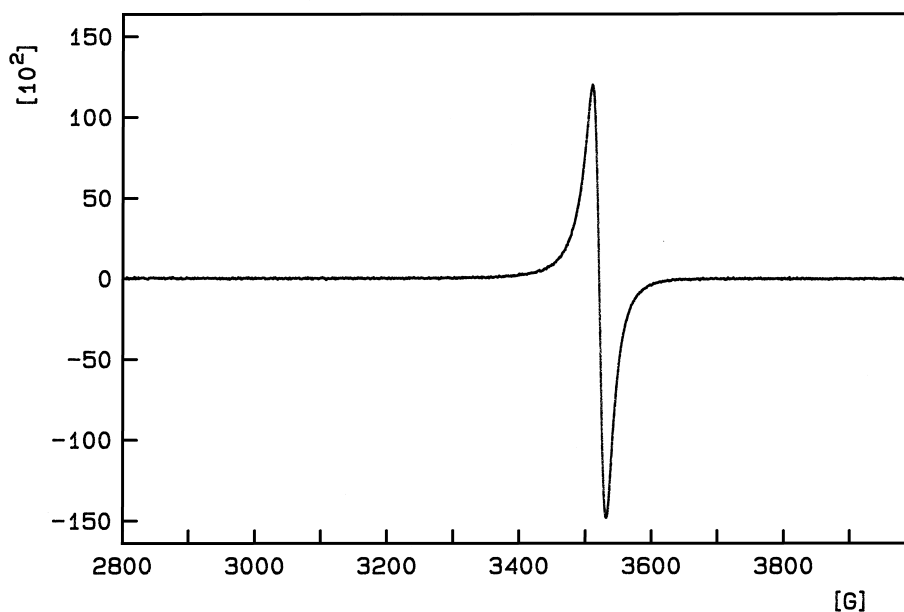


Abbildung 4.3: ESR-Spektrum einer kristallinen Probe von **1** bei Raumtemperatur.

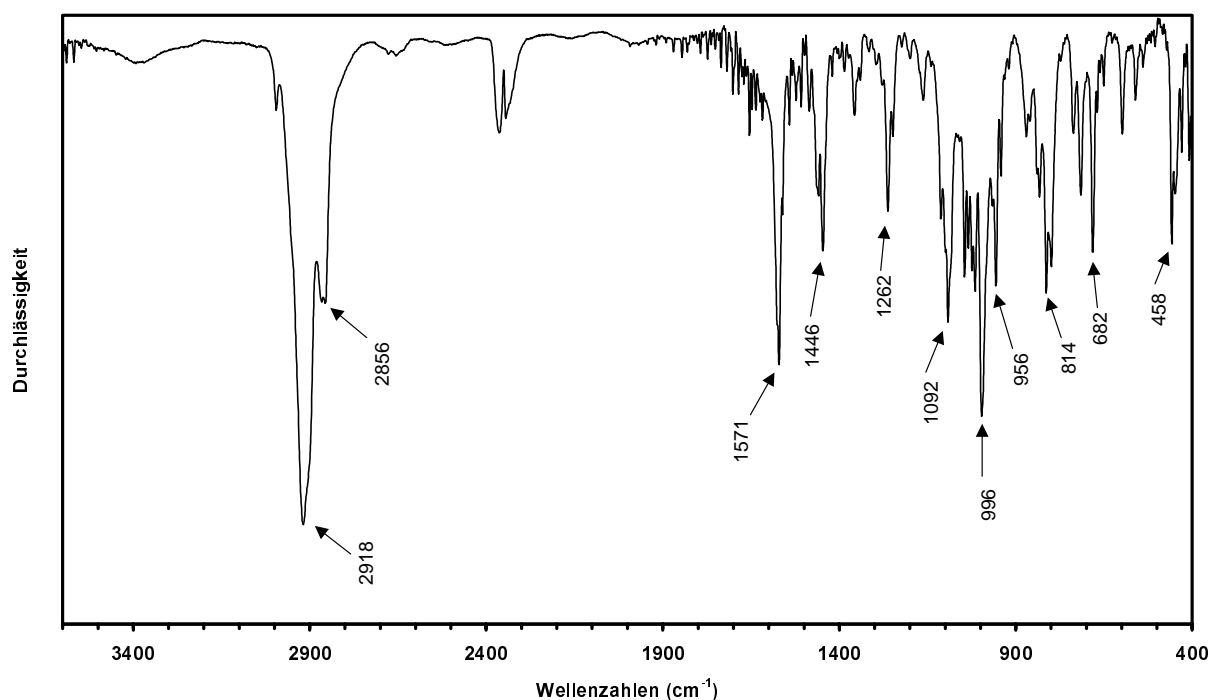
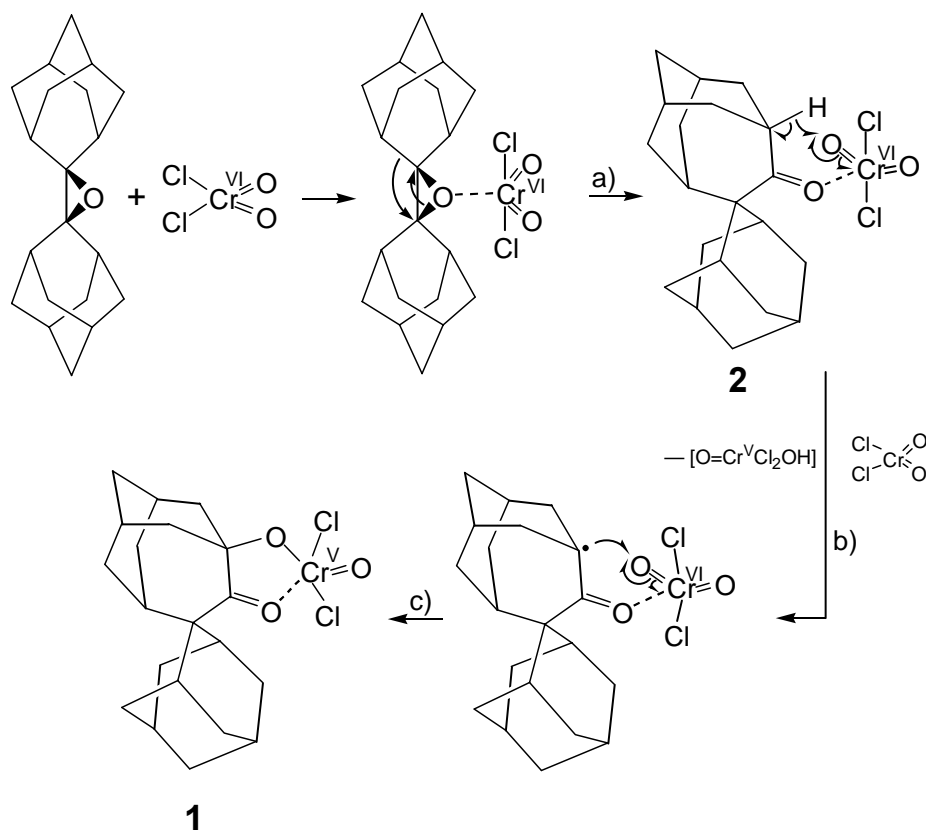


Abbildung 4.4: IR-Spektrum von **1** (KBr-Pressling).

Das IR-Spektrum von **1** zeigt eine intensive Carbonyl-Schwingungsabsorption bei 1571 cm^{-1} . Des weiteren findet man eine intensive Bande bei 996 cm^{-1} , die der Cr=O-Schwingung zuzuordnen ist. Banden bei ca. 1000 cm^{-1} werden von R. P. Farrell und P. A. Lay als charakteristisch für Cr^V=O-Verbindungen beschrieben.^[114] Die Banden bei 458 und 449 cm^{-1} (letztere ist im Spektrum nicht gekennzeichnet) können vermutlich auf Cr–Cl-Schwingungsabsorptionen zurückgeführt werden.

4.1.1.4 Mechanistische Überlegungen zur Bildung von **1**

Die Synthese von **1** ist insbesondere aufgrund seines Bildungsweges von Interesse (siehe Schema 4.3). Der erste Schritt a) besteht aus einer Cr^{VI}-katalysierten Epoxid/Keton-Isomerisierung. Das dabei gebildete Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) **B** bildet mit CrO₂Cl₂ den Komplex **2**. Im nächsten Schritt b) wird selektiv das α -H-Atom abstrahiert, und es entsteht ein tertiäres, donorfunktionalisiertes Radikal.



Schema 4.3: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **1**.

Diese H-Abstraktion ist in mancherlei Hinsicht bemerkenswert. Die Reaktionsbedingungen, unter denen sie abläuft, sind sehr mild, bedenkt man, dass durch CrO_2Cl_2 eingeleitete H-Abstraktionen bei anderen Substraten erst bei 70°C mit zufriedenstellender Geschwindigkeit ablaufen. Diese Reaktionen zeigen zudem bei weitem nicht eine zu der hier beschriebenen Reaktion vergleichbare Selektivität.^[31, 32, 144, 145]

Wie ist die beobachtete selektive Abstraktion des α -H-Atoms in **B** zu erklären? Es könnte es sich bei der H-Abstraktion prinzipiell um eine Intrakomplex-Reaktion oder aber um eine bimolekulare Reaktion zwischen **2** und freiem CrO_2Cl_2 handeln. In der Literatur gibt es einige Hinweise auf eine in bestimmten Systemen bevorzugte Funktionalisierung der α -Keto-position.^[31, 32, 144, 145] Eine solche Bevorzugung des α -H-Atoms könnte mit einem schwachen elektronischen Effekt wie dem „*capto-dativen*“ Effekt erklärt werden. Darunter versteht man die Stabilisierung eines Radikalzentrums durch gleichzeitiges Vorhandensein von Donor- und Akzeptorsubstituenten, wobei die Stabilisierung aus der gegenseitigen Verstärkung der beiden Substituenteneffekte erfolgt.^[15] Wäre dieser Effekt die Erklärung für das beobachtete

Reaktionsverhalten bei der Reaktion von CrO_2Cl_2 mit **B**, dann müsste sich eine entsprechende Reaktivität auch bei ähnlichen Systemen beobachten lassen. Dies konnte allerdings nicht bestätigt werden. Die Umsetzung von CrO_2Cl_2 beispielsweise mit Methylisopropylketon $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ bei 0°C lieferte nach wässriger Aufarbeitung das entsprechende α -Hydroxyketon nur in sehr geringen Ausbeuten; der größte Teil des eingesetzten Eduktes konnte zurückgewonnen werden. Auch bei der Umsetzung des zu **B** elektronisch sehr ähnlichen 2-Adamanton konnte lediglich aufgrund der eintretenden Farbänderung eine Komplexbildung beobachtet werden. Bei der direkten Umsetzung von **B** mit CrO_2Cl_2 konnte dagegen bereits bei -50°C NMR-spektroskopisch die Bildung paramagnetischer Zentren beobachtet werden. Bei dem in Schema 4.3 vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus ist die zu **2** führende Umlagerungsreaktion daher mit Sicherheit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Selektivität und die hohe Geschwindigkeit der H-Abstraktion können nur mit der chelatunterstützten Intrakomplex-Variante erklärt werden. Das bedeutet, dass in **2** das leicht abstrahierbare α -H-Atom direkt neben einer $\text{Cr}=\text{O}$ -Funktion positioniert ist.

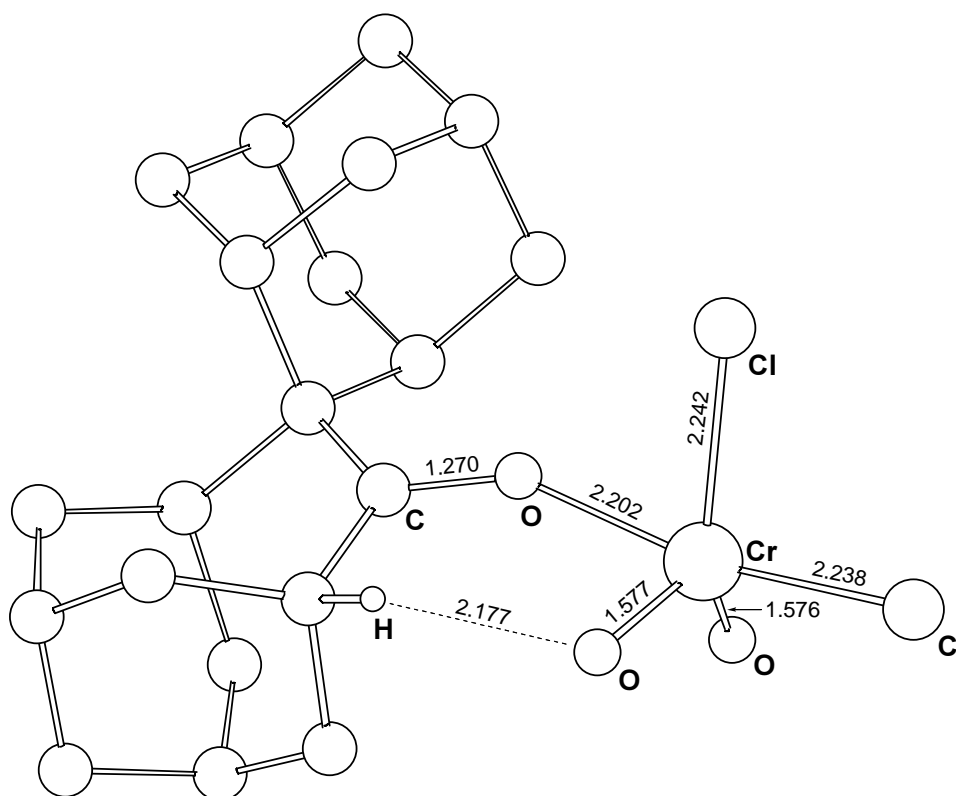
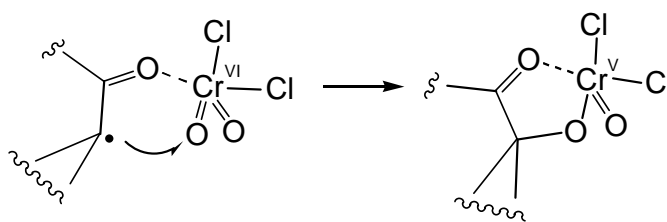


Abbildung 4.5: Struktur von **2^R** nach der Optimierung mit DFT-Methoden (B3LYP/LANL2DZ).

Die Struktur dieses postulierten, intermediär auftretenden Komplexes **2** konnte durch DFT-Rechnungen optimiert werden (**2^R**). Die optimierte Struktur ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Koordinationssphäre des Cr-Zentrums kann wie auch in **1** als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden ($\tau = 0.71$). Die Oxo-Funktionalität, die das H_{α} -Atom abstrahiert, liegt in der äquatorialen Ebene. Der entscheidende Abstand $Cr=O \cdots H_{\alpha}$ beträgt hier lediglich 2.18 Å. Das System befindet sich somit bereits relativ hoch auf der C–H-Aktivierungsbarriere. Das bei der H-Abstraktion gebildete $Cr^V(OH)(O)Cl_2$ ist kein guter Radikalfänger, und es wird anschließend schnell durch eines der im Überschuss vorhandenen CrO_2Cl_2 -Moleküle ersetzt, was zu der Situation führt, wie sie in Schema 4.3 für den Schritt b) gezeigt ist. Der letzte Schritt c) in Schema 4.3 gehört einem Reaktionstypus an, der bereits Gegenstand intensiver Diskussionen war: Das gebildete Radikal addiert sich an eine $O=Cr^{VI}$ -Funktion und liefert damit ein $O=Cr^V$ -Alkoxid.



Schema 4.4: Abfangen des organischen Radikals durch eine $O=Cr^{VI}$ -Funktion.

Genau diese Art der Reaktivität, die sich nun in der Bildung von **1** manifestiert hat, war vorgeschlagen worden, um das Auftreten von Alkoholen in den Produktpaletten der CrO_2Cl_2 -Alkanoxidation zu erklären (siehe Schema 2.1). Die Addition organischer Radikale an d^0 - $M=O$ -Bindungen war zuvor auch bei anderen Prozessen als Elementarschritt postuliert worden, z. B.

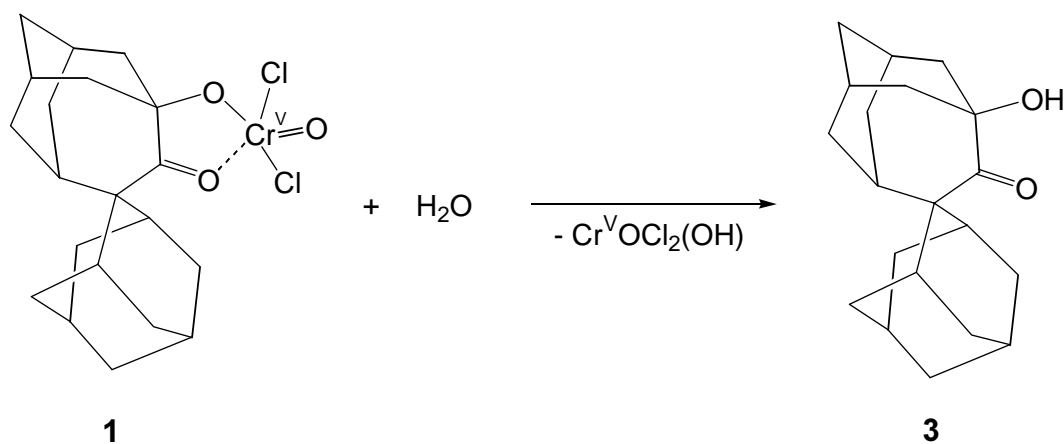
- um plausibel zu machen, dass CrO_4^{2-} und MnO_4^- Radikalfänger darstellen,^[35, 146, 147]
- um die Bildung von Acrolein bei der Propenoxidation an α - $[Bi_2MoO_6]$ zu erklären (bei der nachweislich Allylradikale eine Rolle spielen)^[148] oder auch
- um den Elektronentransfer von Methylradikalen auf d^0 -Metallionen während der Methanoxidation an Metalloxid-Oberflächen^[149] und in der Gasphase^[150] zu verstehen.

Die Synthese und Charakterisierung von **1** erbringt nun einen Beleg für diesen fundamentalen Reaktionstyp.

4.1.1.5 Synthese von C₂₀H₂₈O₂ **3**

Die Existenz neutraler O=Cr^V-Alkoxide war vorgeschlagen worden, um das Auftreten von Alkoholen in den Produktpaletten der CrO₂Cl₂-Alkan-Oxidation zu erklären.^[31, 144, 145] Demnach ist bei Hydrolyse von **1** die Bildung von Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-ol) **3** zu erwarten.

Zur Hydrolyse wurde **1** mit einer Mischung Wasser/Diethylether im Verhältnis 1:1 behandelt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase noch einige Male mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingengt. Der feste, hellbraune Rückstand wurde anschließend mit *n*-Hexan aufgenommen und die farblose Lösung durch Filtration vom ungelösten braunen Rückstand abgetrennt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. So konnte ein farbloser Feststoff erhalten werden, bei dem es sich um Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-ol) **3** handelte. **3** wurde IR- und NMR-spektroskopisch, MS-spektrometrisch sowie durch eine Elementaranalyse charakterisiert.



Schema 4.5: Hydrolyse von **1** unter Bildung von **3**.

Die Synthese von **3** bestätigte die Vermutung, dass die wässrige Aufarbeitung von O=Cr^V-Alkoxiden zur Bildung von Alkoholen führt.

4.1.2 Diskussion der analytischen Daten von $C_{20}H_{28}O_2$ **3**

Das IR-Spektrum von **3** zeigt eine intensive OH-Schwingungsabsorption bei 3445 cm^{-1} . Die Carbonylbande ist gegenüber **B** geringfügig von 1678 auf 1671 cm^{-1} verschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man wie erwartet eine starke Verschiebung des oxidierten C-Atoms: gegenüber 58.1 ppm in **B** findet man das entsprechende Signal im Spektrum von **3** bei 79.47 ppm . Das Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms bleibt praktisch unverändert.

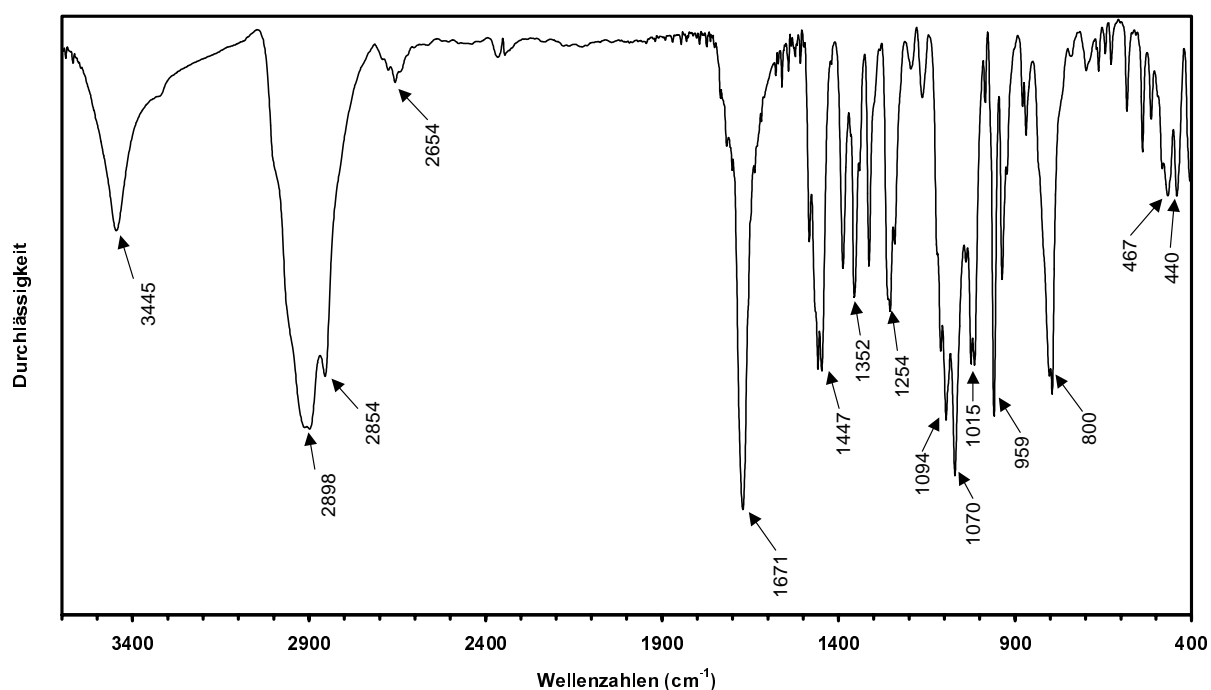
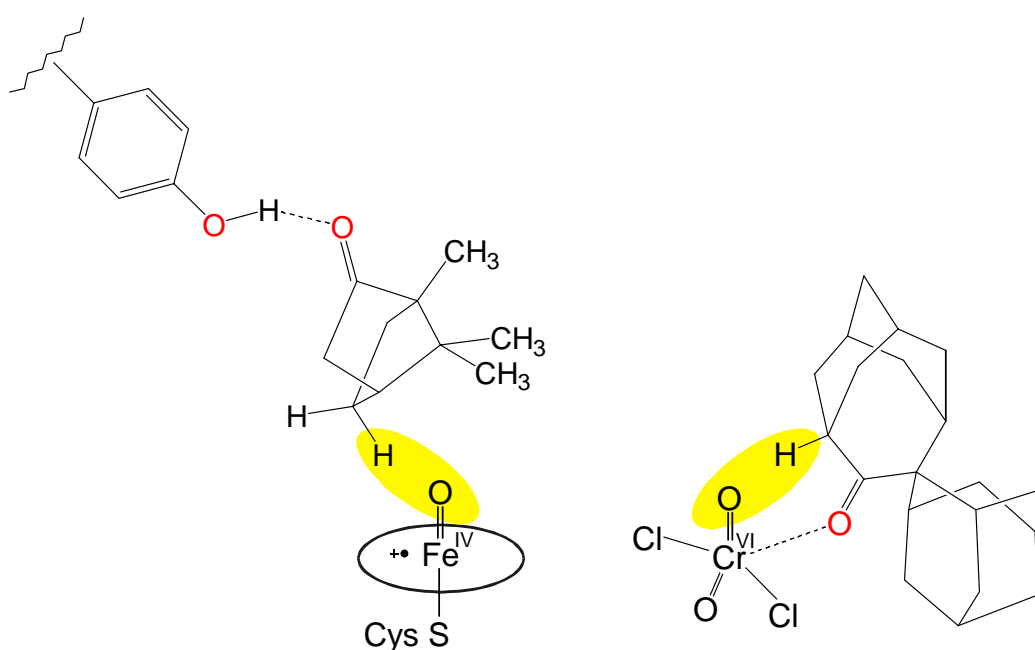


Abbildung 4.6: IR-Spektrum von **3** (KBr-Pressling).

4.1.3 Resumee

Die Reaktion von Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) **B** mit CrO_2Cl_2 zeigt, dass letzteres nicht nur dazu geeignet ist, organische Radikale zu erzeugen, sondern es kann diese auch wieder abfangen. Die hohe Selektivität der H-Abstraktion ist auf die Präkoordination des Substrates zurückzuführen. Auf dem selben Prinzip beruht die hohe Selektivität der Hydroxylierung von Campher durch Cytochrome P450 (siehe Abschnitt 2.1.1).



Schema 4.6: Fixierung des Substrates führt zu hoher Selektivität.

Da bei ähnlichen Carbonylverbindungen keine H-Abstraktion zu beobachten war, scheint **B** aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Ringsysteme für die Untersuchung dieser Reaktion ein besonders gut geeignetes Substrat zu sein. Zeigen auch Metalloxo-Halogen-Verbindungen *anderer* Metalle bei Reaktionen mit **B** diese Reaktivität ?

4.2 Umsetzungen mit Vanadylchlorid

4.2.1 Umsetzung von **B** mit VOCl_3

4.2.1.1 Vorbemerkungen

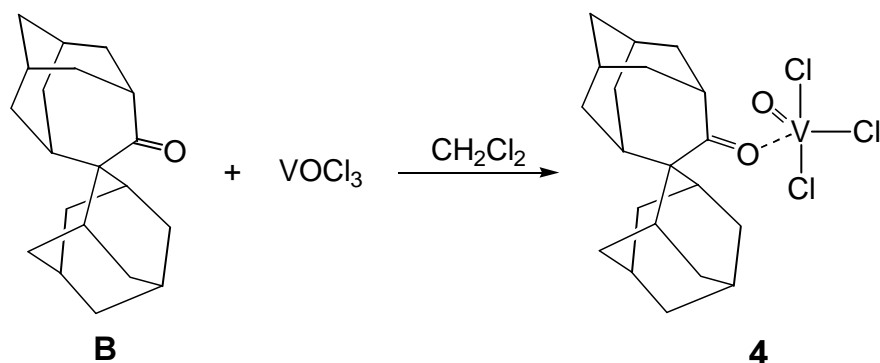
Wie beschrieben führt die Umsetzung von Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) **B** mit CrO_2Cl_2 zur Bildung des Chrom(V)-Alkoxides **1**. Dabei entsteht zunächst aus **B** und CrO_2Cl_2 der Komplex **2**, der jedoch nicht isolierbar ist, da es schon bei -50°C zu einer intramolekularen H-Abstraktionsreaktion kommt. Zwar konnte mit **2^R** die Struktur dieses Komplexes durch DFT-Methoden optimiert werden konnte, jedoch wäre als weiterer Beleg für den vorgeschlagenen Mechanismus (vgl. Schema 4.3) die Synthese eines stabilen Derivates von Interesse. Eine geeignete Metalloxo-Verbindung muss ebenfalls wie CrO_2Cl_2 eine starke Lewis-Säure sein, damit das Gleichgewicht der Komplexbildungsreaktion auf der Seite des Komplexes liegt. Die Oxidationskraft müsste jedoch so gering sein, dass eine Isolierung und idealerweise eine röntgenographische Charakterisierung möglich ist. Eine Metalloxo-Halogen-Verbindung eines anderen Metalls, welche hierfür geeignet erscheint, ist Vanadyl(V)-chlorid VOCl_3 . Vanadium(V)- sind zwar verglichen mit Chrom(VI)-Verbindungen schwächere Oxidationsmittel, es ist jedoch bekannt, dass auch Verbindungen des Vanadiums in hohen Oxidationsstufen Oxidationsreaktionen einleiten können.^[151] Pentavalente Vanadium-Verbindungen wie VOCl_3 oder auch VF_5 werden im allgemeinen als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel betrachtet.^[151]

Bei der Umsetzung von **B** mit VOCl_3 ist die Bildung eines zu **2^R** ähnlichen VOCl_3 -Komplexes zu erwarten. In der Literatur sind einige Komplexverbindungen von VOCl_3 mit Donormolekülen bekannt. Diese werden in der Regel als instabil beschrieben, vermutlich aufgrund eintretender Redoxreaktionen. Untersucht wurden bereits u. a. Komplexe mit Benzaldehyd,^[152] Campher, Benzophenon,^[153] Phtalaldehyd, Naphtaldehyd, Benzanthron, Ethylacetat, Methyl- sowie Ethylformiat.^[154] Bei allen handelt es sich um tiefrote, hygroskopische Verbindungen. Sowohl die Frequenz der Carbonyl-Schwingung der Donor-

Moleküle als auch die Streckschwingung der V=O-Gruppe des VOCl_3 -Moleküls werden zu tieferen Wellenzahlen verschoben, was darauf hindeutet, dass das jeweilige Donormolekül über das O-Atom der Carbonylgruppe an das VOCl_3 -Molekül koordiniert ist. VOCl_3 ist eine so starke Lewis-Säure, dass zwei Donormoleküle am Vanadium-Zentrum koordinieren können. Dementsprechend haben die Verbindungen häufig eine 2:1-Stöchiometrie, in der sich die räumliche Anordnung vom verzerrt tetraedrischen VOCl_3 zu oktaedrischen Verbindungen verändert, wobei die zusätzlichen Liganden dabei entweder *cis*- oder *trans*-ständig zueinander koordiniert sein können. Bislang existierte allerdings keine Kristallstruktur eines Beispiels dieser Verbindungsart. Die Zuordnung, ob die Liganden *cis*- oder *trans*- zueinander angeordnet sind, sowie die allgemeine Beschreibung der Koordination beruht einzig auf der Auswertung von IR-Spektren und auf deren Vergleich mit Edukt-Spektren.

4.2.1.2 Synthese und strukturelle Eigenschaften von $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{OVOCl}_3$ 4

Eine Lösung von **B** in Methylenchlorid wurde mit flüssigem Stickstoff auf -196°C gekühlt. Anschließend wurde VOCl_3 im Überschuss auf die Oberfläche des eingefrorenen Blocks kondensiert. Auch bei dieser niedrigen Temperatur konnte überall dort an der Apparatur, wo VOCl_3 mit **B** in Berührung kam, sofort eine intensive violette Färbung beobachtet werden, was auf die Entstehung einer Koordinationsverbindung aus den Edukten hindeutete. Bei Erwärmen der Mischung wurde eine violette Lösung erhalten. Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.



Schema 4.7: Synthese von **4** durch Umsetzung von **B** mit VOCl_3 .

Der nach dem Waschen mit *n*-Hexan erhaltene violette Rückstand wurde mit Methylenchlorid aufgenommen. Beim Kühlen dieser Lösung konnten violette Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich wie erwartet um die zu **2** analoge Vanadium-Verbindung **4** handelte, bestehend aus VOCl_3 und **B**. Die verglichen mit CrO_2Cl_2 geringere Oxidationskraft von VOCl_3 ermöglicht somit die Isolation und Charakterisierung eines stabilen Derivates der als Intermediat postulierten Verbindung **2**.

Ogleich schon einige Vertreter dieser Klasse von Komplexen bekannt sind, ist **4** dennoch die erste Verbindung, von der eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnte (siehe Abbildung 4.7). Die Koordinationssphäre des Vanadiumzentrums kann als quadratisch-pyramidal mit O1 als axialem Liganden beschrieben werden ($\tau = 0.20$; zur Definition von τ siehe Abschnitt 4.1.1.2). Die drei Chlor-Liganden und das Sauerstoffatom O2 der Carbonylgruppe sind die vier Ecken der Pyramidengrundfläche. Die Abstände dieser vier Atome zum Vanadium-Zentrum sind untereinander recht ähnlich: Der Abstand $\text{V}\cdots\text{O2}$ beträgt $2.076(3) \text{ \AA}$, die $\text{V}-\text{Cl}$ -Bindungslängen variieren zwischen $2.192(2)$ und $2.230(2) \text{ \AA}$. Vergleicht man die Bindungswinkel zwischen O1 und den vier anderen Atomen der Pyramide erkennt man, dass der Bau letzterer annähernd ideal ist. Wie in Tabelle 4.2 zusammengefasst variieren diese Winkel zwischen $101.0(2)^\circ$ ($\text{O1}-\text{V}-\text{O2}$) und $107.3(2)^\circ$ ($\text{O1}-\text{V}-\text{Cl2}$).

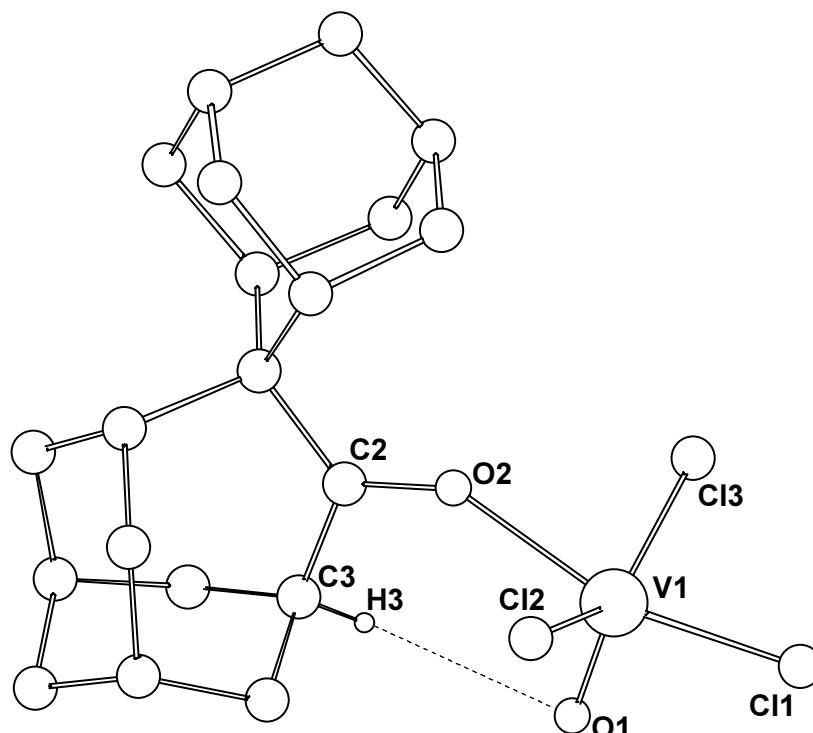


Abbildung 4.7: Molekülstruktur von **4** (Mit Ausnahme des H_{α} -Atoms H3 sind die H-Atome der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet). O1 ist die Spitze einer quadratischen Pyramide.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V–O1	1.560(3)	O1–V–O2	101.0(2)
V–O2	2.076(3)	O1–V–Cl1	102.4(2)
V–Cl1	2.192(2)	O2–V–Cl1	156.29(9)
V–Cl2	2.230(2)	O1–V–Cl3	106.1(2)
V–Cl3	2.197(2)	O2–V–Cl3	82.35(9)
C2–O2	1.247(5)	Cl1–V–Cl3	94.58(5)
		O1–V–Cl2	107.3(2)
		O2–V–Cl2	79.55(9)
		Cl1–V–Cl2	90.04(5)
		Cl3–V–Cl2	144.42(6)
		C2–O2–V	142.5(3)

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4**. Der in Klammer angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

4.2.1.3 DFT-optimierte Struktur von 4

Wie in Abschnitt 4.1.1.4 diskutiert, wurde die Struktur des intermediär auftretenden Komplexes **2** bestehend aus CrO_2Cl_2 und **B** durch DFT-Rechnungen (B3LYP/LANL2DZ) optimiert. Der für die Aktivierungsbarriere der H-Abstraktion wichtige Abstand $\text{Cr}=\text{O}\cdots\text{H}_\alpha$ beträgt hier lediglich 2.18 Å. Um zu prüfen, ob die gewählte Methode überhaupt geeignet ist, die Strukturen derartiger Koordinationsverbindungen richtig vorherzusagen, wurde nun auch die Struktur des VOCl_3 -Komplexes **4** mit derselben Methode optimiert. Als Ausgangsgeometrien wurden die optimierte Struktur **2^R** sowie die Röntgenstruktur von **4**, in der der Abstand $\text{V}=\text{O}\cdots\text{H}_\alpha$ 2.56 Å beträgt, verwendet. Die DFT-optimierte Struktur **4^R** ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

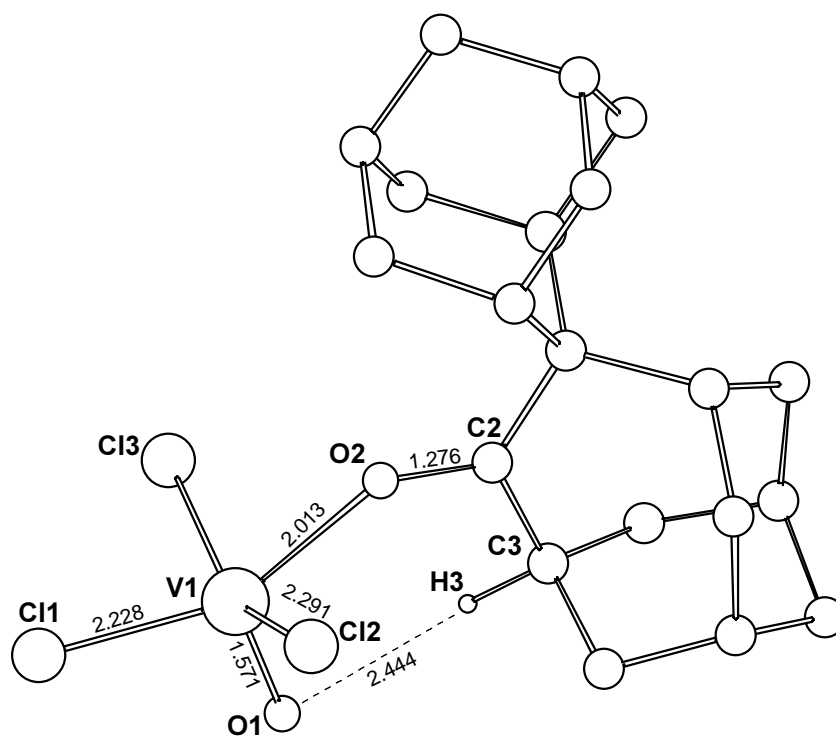


Abbildung 4.8: DFT-optimierte Struktur **4^R** (B3LYP/LANL2DZ). Mit Ausnahme des α -H-Atoms sind die H-Atome der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Die Koordinationssphäre des V-Zentrums wurde, wie schon in der Röntgenstrukturanalyse gefunden, als quadratisch-pyramidal mit O1 als axialem Liganden optimiert ($\tau = 0.003$). Die

drei Chlor-Liganden und das Sauerstoffatom O2 der Carbonylgruppe bilden wiederum die vier Ecken der quadratischen Pyramidenfläche. Der Abstand $V=O\cdots H_{\alpha}$ (O1-H3) beträgt 2.44 Å.

	Röntgenstrukturanalyse 4	DFT (B3LYP/LANL2DZ) 4^R
O1-H3	2.56	2.444
V-O2	2.076(3)	2.013
O2-C2	1.247(5)	1.276
V-O1	1.560(3)	1.571
V-Cl1	2.192(2)	2.228
V-Cl2	2.230(2)	2.284
V-Cl3	2.197(2)	2.291

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen der Röntgenstrukturanalyse **4** werden mit denen der DFT-optimierten Struktur **4^R** verglichen (Bindungslängen in [Å]). Der in Klammer angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Weitere, die Carbonylgruppe und deren Koordination an das Metallzentrum betreffende, berechnete Bindungslängen sowie ergänzend dazu die Bindungslängen des koordinierenden $VOCl_3$ -Moleküls sind in Tabelle 4.3 den gemessenen Werten gegenübergestellt.

Der Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Daten zeigt, dass die Kombination B3LYP/LANL2DZ gut geeignet ist, um die Strukturen derartiger Vanadium- bzw. Chrom-Halogen-Oxo/Keton-Komplexe zu berechnen. Lediglich V-Cl-Bindungslängen werden um bis zu 0.1 Å überschätzt. Der gemessene Abstand des Vanadium-Atoms zum Carbonyl-Sauerstoffatom $V\cdots O_2$ beträgt 2.076(3) Å. Der Abstand dieser koordinativen Bindung wird durch die DFT-Rechnung mit 2.013 Å sehr genau vorhergesagt. Der berechnete Abstand im CrO_2Cl_2 -Komplex **2^R** beträgt dagegen 2.202 Å und ist somit deutlich größer. Dies belegt, dass $VOCl_3$ zwar verglichen mit CrO_2Cl_2 die stärkere Lewis-Säure ist, die Stabilität von **4** aber zeigt, dass es das deutlich schwächere Oxidationsmittel ist.

4.2.1.4 Diskussion der analytischen Daten von **4**

Die Beschreibung von Komplexverbindungen, die aus VOCl_3 und einer Carbonylverbindung bestehen, basierte bislang einzig auf der Auswertung von IR-Spektren bzw. auf deren Vergleich mit Edukt-Spektren. Bei allen bekannten Komplexen dieser Art ist eine deutliche Verschiebung der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten.^[154] Dies ist auch hier der Fall. Während die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung in reinem **B** bei 1678 cm^{-1} absorbiert, ist die Absorptionsbande der komplexierten Carbonylgruppe bei 1578 cm^{-1} zu finden. Das IR-Spektrum eines KBr-Presslings (siehe Abbildung 4.9) zeigt allerdings, dass neben der Verbindung **4** auch die Edukte in kleinen Mengen vorliegen. Im IR-Spektrum ist sowohl eine Carbonylbande von freiem **B** bei 1680 cm^{-1} als auch eine sehr schwache Bande bei 1034 cm^{-1} zu finden. Letztere ist auf die $\text{V}=\text{O}$ -Valenzschwingung von freiem VOCl_3 zurückzuführen.^[154] Es konnte gezeigt werden, dass das Ausmaß der Rückreaktion von **4** zu den Edukten von den Eigenschaften des umgebenden Mediums abhängig ist. Die Rückreaktion lässt sich bei Verwendung von Polyethylen statt KBr als Material für den Pressling minimieren. Da Polyethylen in den Spektralbereichen, in denen $\text{C}-\text{H}$ - bzw. $\text{C}-\text{C}$ -Valenzschwingungen absorbieren, nicht transparent ist, ist statt des vollständigen Spektrums lediglich innerhalb Abbildung 4.9 der Bereich von $1500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ des gemessenen Differenzspektrums (das IR-Spektrum von reinem Polyethylen wurde subtrahiert) abgebildet.

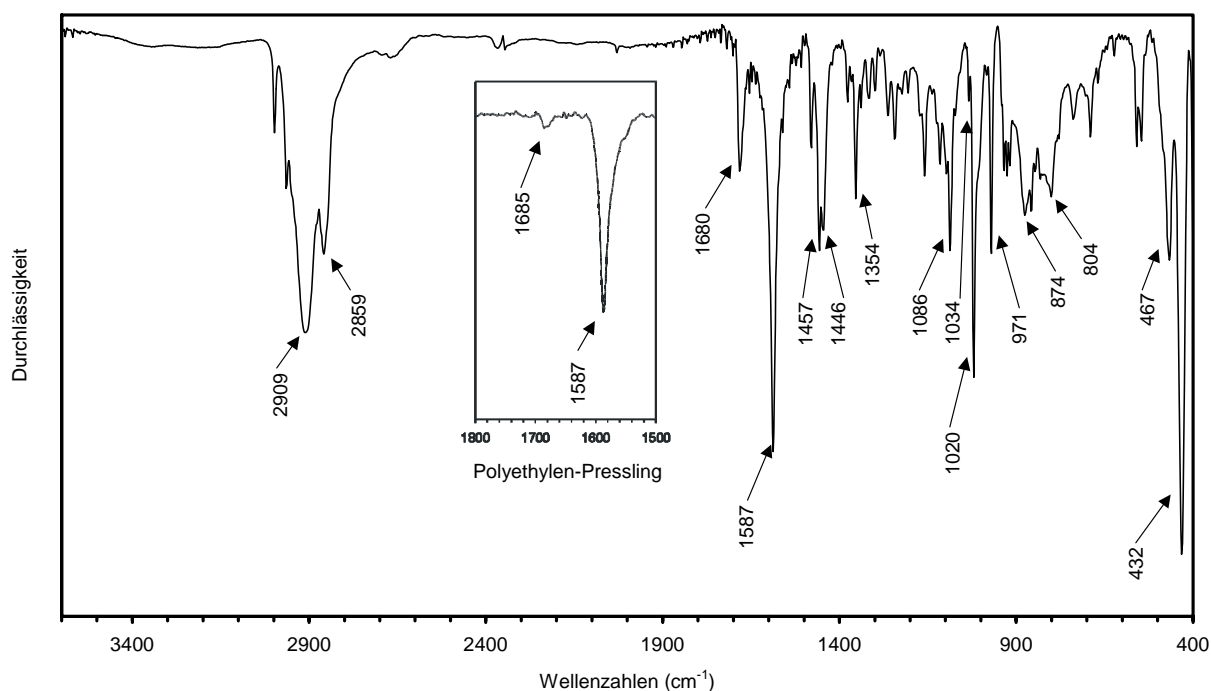


Abbildung 4.9: IR-Spektrum von **4** (KBr-Pressling). Die Rückreaktion zu den Edukten lässt sich minimieren wenn man für den Pressling Polyethylen (eingeblennder Spektrenausschnitt) statt KBr verwendet.

Weder aus dem ¹H- noch aus dem ¹³C-NMR-Spektrum waren zusätzliche Informationen zu erhalten. Das ⁵¹V-NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal bei $\delta = -22.5$ (VOCl₃ zeigt im Vergleich dazu ein scharfes Signal bei $\delta = -8.4$). Massenspektrometrisch konnte sowohl bei der EI- als auch bei der FAB-Ionisation lediglich **B** nachgewiesen werden. Abschließend wurde **4** durch eine Elementaranalyse charakterisiert.

4.2.2 Versuche zur Redoxstabilität von **4**

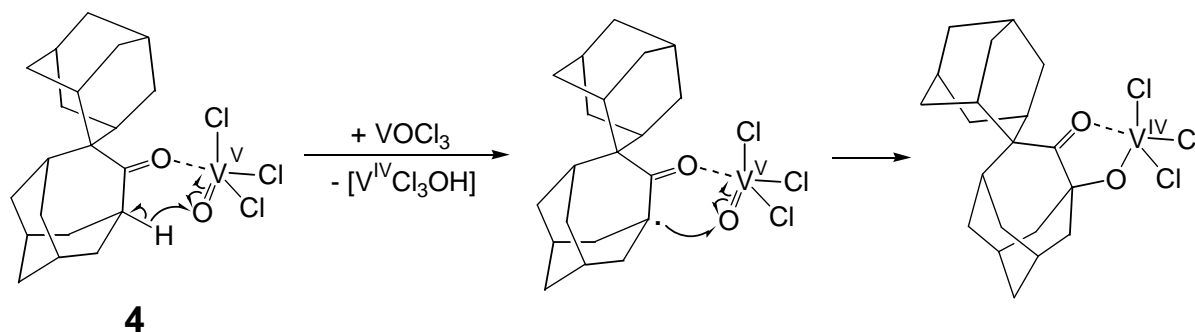
4.2.2.1 Vorbemerkungen

Die Stabilität des Komplexes **4** ermöglichte eine eindeutige Charakterisierung desselben. Der größere Abstand $M=O \cdots H_{\alpha}$ im Vergleich zum DFT-optimierten CrO_2Cl_2 -Komplex **2^R** (2.177 Å) beträgt 2.56 Å, was bedeutet, dass sich das System viel niedriger auf der C–H-Aktivierungsbarriere befindet. Ist es dennoch möglich, Bedingungen zu schaffen, unter denen diese C–H-Funktion oxygeniert wird, d. h. ist es möglich, das V^{IV} -Alkoxid Trichloro((η^1, η^1)-spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-olat)vanadat(IV) zu synthetisieren ?

4.2.2.2 Erhitzen von **4** in Gegenwart von überschüssigem $VOCl_3$

4 wurde in einem Carius-Rohr mit Teflonventil vorgelegt. Anschließend wurde der erhaltene Komplex unter Argon in CCl_4 gelöst und daraufhin im Vakuum $VOCl_3$ im Überschuss zukondensiert. Zur Reaktion wurde das Reaktionsgefäß 16 Stunden bei 80°C erhitzt. Nach Abkühlen war keinerlei Feststoff entstanden, was aber nach einer erfolgreichen H-Abstraktion unter Bildung der Spezies $V^{IV}Cl_3OH$ und deren Aggregation zu erwarten gewesen wäre.

Die Reaktion wurde auch analog, nun aber statt in CCl_4 in CH_2Cl_2 durchgeführt. Hier konnte eine Umsetzung beobachtet werden. Nachdem der Ansatz 16 Stunden lang bei 80°C erhitzt wurde, hat sich ein grünbrauner Feststoff abgesetzt, dessen Farbe auf eine reduzierte Vanadium-Spezies hindeutete. Die Lösung wurde über eine Kanüle abfiltriert, anschließend wurden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. So konnte ein brauner, glänzender, schaumförmiger Feststoff erhalten werden, der sich von dem violetten Edukt **4** deutlich unterschied.



Schema 4.8: Möglicher Reaktionsmechanismus, bei dem zunächst ein H-Atom abstrahiert wird, und im nächsten Schritt das intermediär gebildete organische Radikal durch VOCl_3 abgefangen wird.

Von der erhaltenen Substanz konnten keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden, so dass eine eindeutige Charakterisierung nicht möglich war. Sowohl ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren sind wie bei den durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisierten Verbindungen **1** und **4** im Hinblick auf die Konstitution wenig informativ. Das gleiche gilt für aufgenommene Massenspektren: Bei keiner der Verbindungen wurde ein Peak in der Nähe des zu erwartenden Molpeaks gefunden. Über das Messen von ESR-Spektren sollte es möglich sein, festzustellen, ob es sich um eine V^{IV} -Verbindung handelt. Hier wurde aber lediglich das gleiche schwache Signal gefunden, wie es auch analysenreine Einkristalle der Verbindung **4** zeigten (obwohl es sich bei diesem Komplex ja um eine diamagnetische Spezies handelt). Eine Erklärung für diese Beobachtung folgt in Abschnitt 4.2.3. Das IR-Spektrum (Abbildung 4.10) zeigt deutlich, dass es zu einer Reaktion gekommen ist. Weder die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen von **B** (1678 cm^{-1}) noch die von **4** (1587 cm^{-1}) sind im Spektrum vorhanden. Statt dessen findet man eine intensive Absorption bei 1611 cm^{-1} . Eine weitere starke Bande erscheint bei 1008 cm^{-1} . Diese ist eventuell auch im IR-Spektrum von **4** als Schulter der Bande bei 1020 cm^{-1} vorhanden. Zusätzlich sind eine neue, breite Bande bei 878 cm^{-1} sowie zwei intensive, direkt nebeneinander liegende Banden bei 787 und 761 cm^{-1} zu beobachten. Die im Edukt **4** nur schwache Absorption im Bereich von 464 cm^{-1} ist im Produktspektrum wesentlich intensiver.

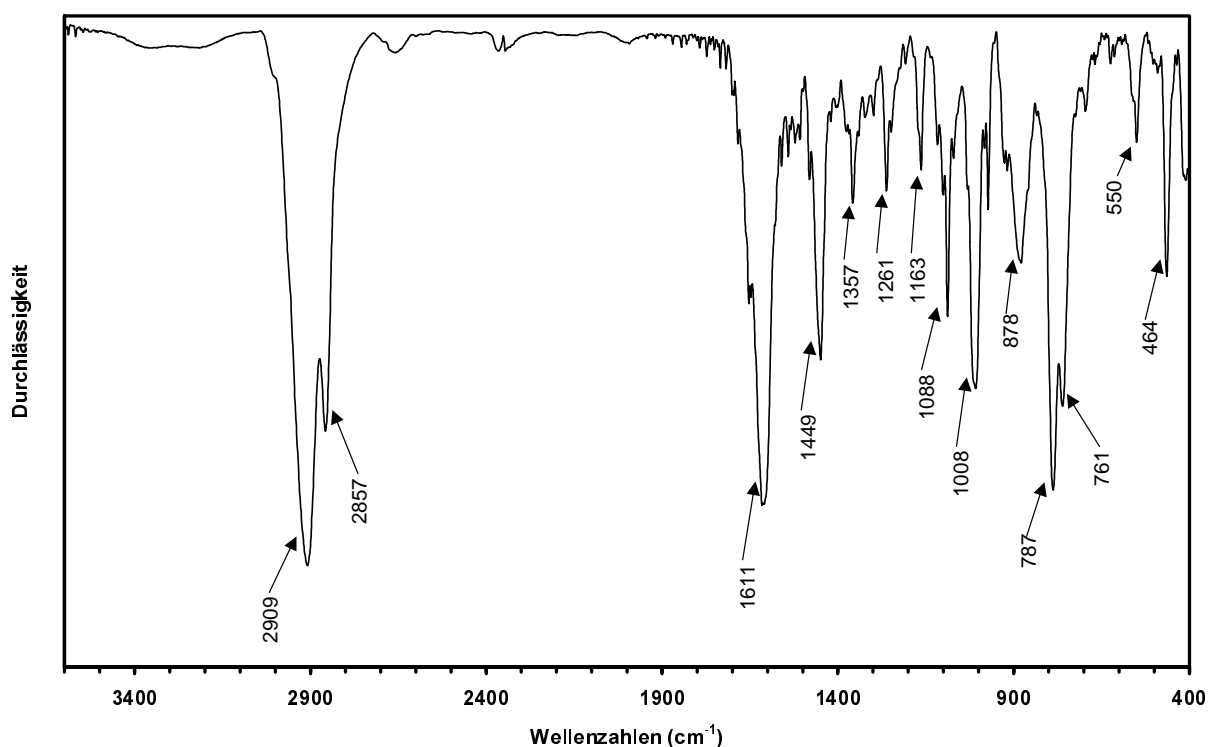
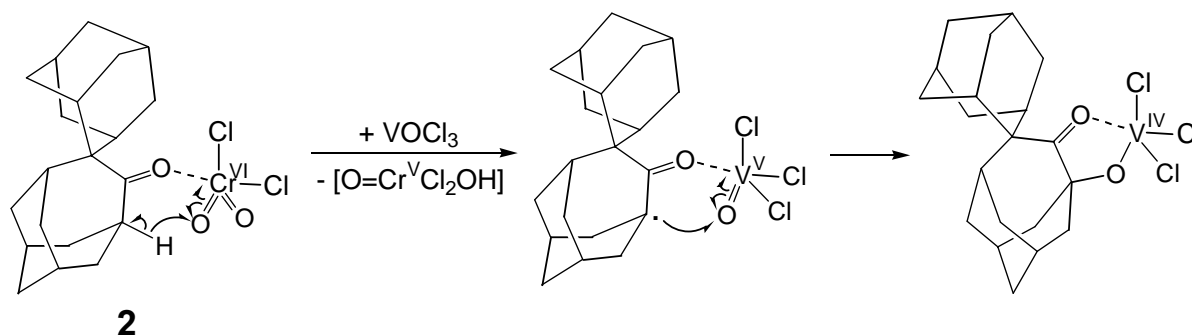


Abbildung 4.10: IR-Spektrum (KBr-Pressling) nach der Umsetzung von **4** mit überschüssigem VOCl_3 .

Sowohl das IR-Spektrum als auch die beobachtete Farbänderung verglichen mit dem Edukt zeigen, dass es zu einer Reaktion gekommen ist. Letztendlich kann wohl nur eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse darüber Aufschluss geben, welche Verbindung entstanden ist. Zusätzlich stellt sich die Frage, inwiefern das Lösungsmittel eine Rolle spielt. Bei gleicher Temperatur kommt es anders als in CCl_4 in CH_2Cl_2 zu einer Reaktion. Zum einen kann die höhere Polarität von CH_2Cl_2 von Bedeutung sein, zum anderen ist anzumerken, dass CH_2Cl_2 bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht mehr inert ist, und wahrscheinlich während der Umsetzung durch Zersetzung von CH_2Cl_2 auch HCl im System vorhanden ist, welches ebenfalls an einer Reaktion beteiligt sein könnte.

4.2.2.3 Umsetzung von **2** mit VOCl_3 im Überschuß

Eine andere, möglicherweise erfolgreichere und sicherlich elegantere Variante, Trichloro((η^1, η^1)-spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-olat)vanadat(IV) über eine Oxidation der $\alpha\text{-C-H}$ -Funktion in **B** darzustellen, könnte die folgende sein: Die bei der Umsetzung von **B** mit CrO_2Cl_2 nach der H-Abstraktion entstandene, an die Carbonylgruppe koordinierende Spezies $\text{O}=\text{Cr}^{\text{V}}\text{Cl}_2\text{OH}$ wird gegen VOCl_3 ausgetauscht, um so mit letzterem das entstandene organische Radikal abzufangen. Da hier also CrO_2Cl_2 als Oxidationsmittel auftritt, ist nicht die Bildung eines grünen, auf reduzierte Vanadium-Verbindungen hindeutenden Feststoffes, sondern wie schon bei der Synthese von **1** eines braunen, unlöslichen Feststoffes, der aggregierte reduzierte Chrom-Verbindungen beinhaltet, zu erwarten. Der mögliche Ablauf einer solchen Reaktion ist in Schema 4.9 dargestellt.



Schema 4.9: Möglicher Reaktionsmechanismus, bei dem zunächst eine H-Atom-Abstraktion durch CrO_2Cl_2 erfolgt. Anschließend wird $\text{O}=\text{Cr}^{\text{V}}\text{Cl}_2\text{OH}$ durch VOCl_3 ersetzt, bevor es im letzten Schritt zu einer Abfangreaktion des intermediär gebildeten organischen Radikals durch das koordinierte VOCl_3 kommt.

Ein Problem bei dieser Umsetzung ist, dass, wie schon in Abschnitt 4.1.1.4 beschrieben, Komplex **2** nur bis ca. -50°C stabil ist. Er kann daher nicht als definiertes Produkt eingesetzt werden, sondern muss in situ hergestellt werden. Dabei ist ein exaktes Verhältnis von Donor zu Akzeptor von 1:1 unabdingbar. Ist CrO_2Cl_2 im Überschuss vorhanden, so wird auch dieses das entstandene $\text{O}=\text{Cr}^{\text{V}}\text{Cl}_2\text{OH}$ ersetzen, und man würde bei der Umsetzung **1** als Nebenprodukt erhalten. Wäre dagegen mehr als ein Äquivalent **B** vorhanden, so würde dieses mit VOCl_3 den stabilen Komplex **4** bilden, der wohl nur schwer, wenn überhaupt, von möglicherweise

entstehendem Trichloro((η^1, η^1)-spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-olat)vanadat(IV) abtrennbar wäre.

In einem Experiment wurde **B** in einem Carius-Rohr mit Teflonventil vorgelegt und unter Argon in CH_2Cl_2 gelöst. Nach dem Entgasen wurde im Vakuum eine zuvor exakt abgewogene Menge CrO_2Cl_2 zukondensiert. Nach Auftauen des Reaktionsansatzes im Ethanol-Trockeneis-Kühlbad (-80°C) entstand eine orangerote, trübe Lösung. Anschließend wurde bei dieser Temperatur eine ebenfalls auf -80°C gekühlte Lösung, die ca. 10 Äquivalente VOCl_3 in CH_2Cl_2 enthielt, über eine Teflonkanüle langsam zugetropft. Der Ansatz färbte sich dabei sofort dunkelrot, und es konnte wie erwartet die Bildung eines braunen Feststoffes beobachtet werden. Unter Rühren wurde die Lösung im Kühlbad langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die rote Lösung konnte mittels Filtration durch einen Glasfaserfilter von dem braunen Feststoff abgetrennt werden. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der so erhaltene rotbraune, ölige Rückstand wurde zunächst mit *n*-Hexan gewaschen, nochmals im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit, dann in CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und ein weiteres Mal wurden im Vakuum sämtliche flüchtigen Bestandteile entfernt. So wurde ein brauner, glänzender, schaumartiger Rückstand erhalten, der dem im vorherigen Abschnitt 4.2.2.2 beschriebenen Reaktionsprodukt glich.

Auch hier konnten leider keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden. Das Messen von NMR-Spektren schied wie erwähnt aufgrund des geringen Informationsgehaltes zur Charakterisierung aus. Das Massenspektrum enthält als intensivsten Peak den bei einem Massen/Ladungs-Verhältnis von 283, was der Masse der um ein H-Atom reduzierten Verbindung **B** entspricht. Dieser Peak wäre – wie das Massenspektrum von **1** zeigte – nach einer erfolgreichen C–H-Oxidation als intensives Signal zu erwarten.

Die meisten Informationen wurden wie schon bei den zuvor beschriebenen Umsetzungen aus dem IR-Spektrum erhalten. Im Bereich der C=O-Valenzschwingungen findet man eine Bande bei 1603 cm^{-1} , die allerdings eine relativ geringe Intensität aufweist. Wie es bei der Bildung eines V^{IV} -Komplexes zu erwarten wäre, ist die Carbonylbande weniger stark zu kleineren Wellenzahlen verschoben, als es in dem V^{V} -Komplex **4** der Fall ist.

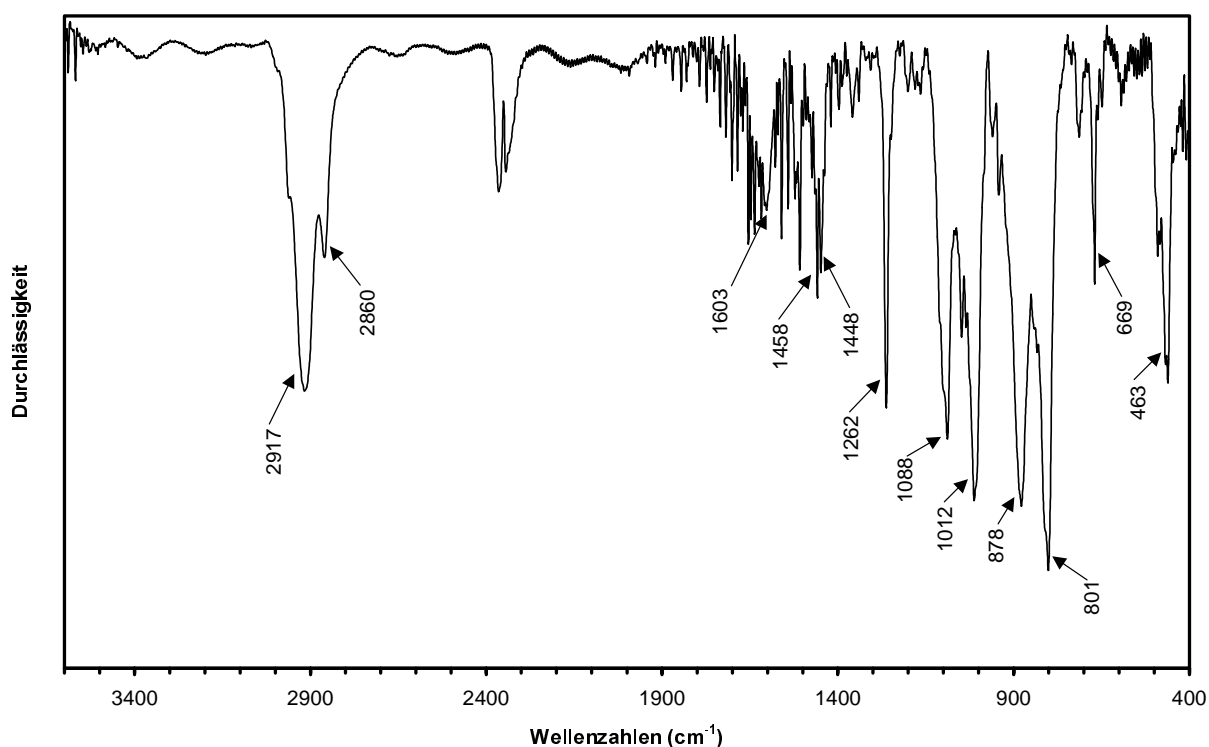
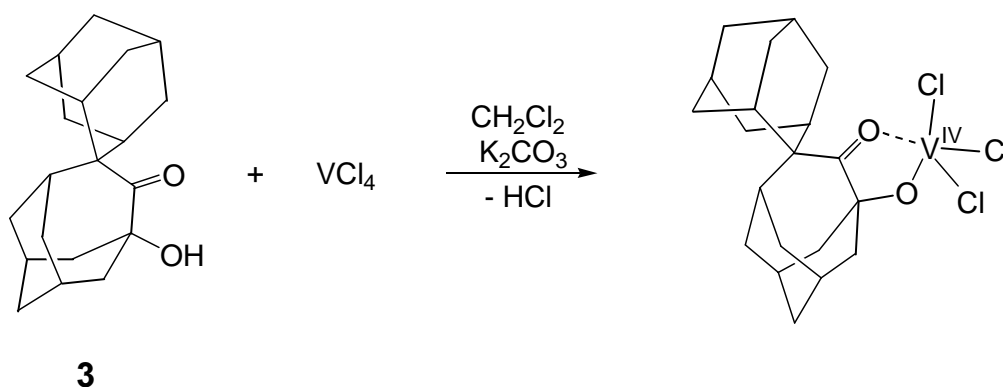


Abbildung 4.11: IR-Spektrum (KBr-Pressling) nach der Umsetzung des Komplexes aus Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) und CrO_2Cl_2 mit überschüssigem VOCl_3 .

Die intensive Bande bei 1262 cm^{-1} findet man auch bei der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Umsetzung von **4** mit überschüssigem VOCl_3 , allerdings weniger intensiv. Im Spektrum von **4** ist sie nur sehr schwach vorhanden. Die Bande bei 1088 cm^{-1} , die auch in den zuvor beschriebenen IR-Spektren zu beobachten ist, gehört zu Edukt **B**. Für die intensive Bande bei 878 cm^{-1} gilt das gleiche wie für jene bei 1262 cm^{-1} . Die stärkste Bande ist die bei 801 cm^{-1} . Ebenfalls neu ist die Bande bei 669 cm^{-1} . Beide sind im Spektrum der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Umsetzung nicht vorhanden. Wie in der vorherigen Umsetzung recht intensiv ist die Bande bei 463 cm^{-1} . Anzumerken ist, dass keine der für das Cr^{V} -Alkoxid **1** charakteristischen Banden hier beobachtet wird, d. h. bei der Umsetzung war kein überschüssiges CrO_2Cl_2 vorhanden, welches das Radikal abfangen konnte. Dennoch ist festzustellen, dass die Form des Bandenmusters jener im IR-Spektrum von Verbindung **1** ähnlich ist, was auf eine erfolgreiche Reaktion hindeutet. Auch hier kann allerdings wohl nur eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse darüber Aufschluss geben, welche Verbindung tatsächlich entstanden ist.

4.2.2.4 Gezielter Syntheseversuch von $C_{20}H_{27}O_2VCl_3$

Um möglicherweise entstandenes Trichloro((η^1, η^1)-spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-olat)vanadat(IV) über spektroskopische Methoden eindeutig identifizieren zu können, wurde versucht, dieses über eine alternative Syntheseroute darzustellen. Die Umsetzung von $V^{IV}Cl_4$ mit dem Hydroxyketon **3** sollte unter Abspaltung eines Äquivalentes HCl zum Zielprodukt führen.



Schema 4.10: Hypothetische Reaktion zur Synthese von Trichloro((η^1, η^1, η^1)-spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-olat)vanadat(IV), bei der VCl_4 mit **3** unter Abspaltung eines Äquivalents HCl reagiert.

In einem Carius-Rohr mit Teflonventil wurden **3** und K_2CO_3 vorgelegt. Nach der Zugabe von CH_2Cl_2 wurde der Reaktionsansatz auf $-196^\circ C$ gekühlt und VCl_4 wurde im Vakuum zukondensiert. Nach dem Auftauen entstand eine rote Lösung, die noch drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach der Filtration durch einen Glasfaserfilter wurden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. So konnte ein hellbrauner Feststoff als Rückstand erhalten werden. Beim Versuch, diesen wieder zu lösen, wurde festgestellt, dass sich die Löslichkeit stark verringert hat, was darauf hindeutete, dass sich beim Entfernen des Lösungsmittels Koordinationspolymere ausbildeten.

Das gemessene IR-Spektrum zeigt nur bedingt Ähnlichkeit mit den IR-Spektren der bisherigen Versuche, Trichloro((η^1, η^1)-spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-olat)vanadat(IV) darzustellen. Das Fehlen der Carbonylbande von **3** bei 1671 cm^{-1} zeigt, dass **3** nicht mehr frei

vorliegt. Allerdings findet man eine Bande bei 1588 cm^{-1} , die im selben Bereich wie die Carbonylbande-Bande in Komplex **4** (1587 cm^{-1}) liegt.

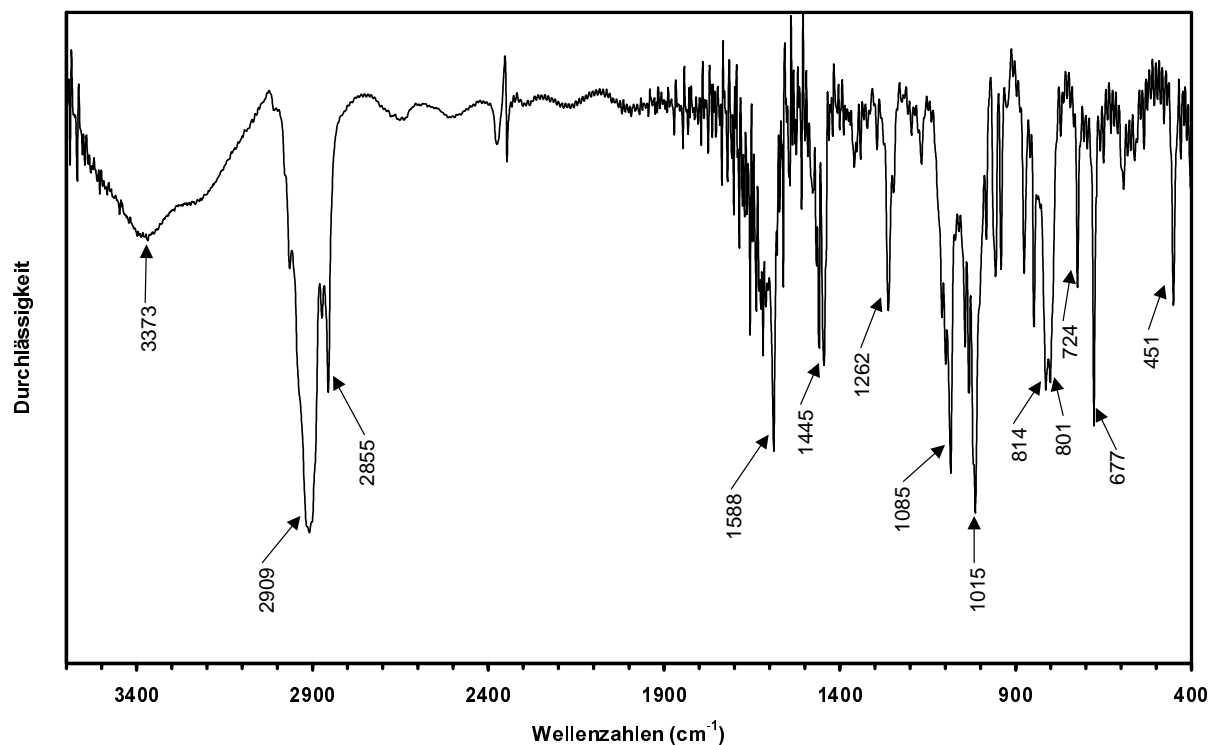


Abbildung 4.12: IR-Spektrum der Umsetzung von **3** mit VCl_4 (KBr-Pressling).

Die gleichzeitig starke Absorption im Bereich der O–H-Valenzschwingung deutet darauf hin, dass **3** lediglich über die Carbonylgruppe an ein Vanadium-Zentrum koordiniert ist. Während man zu den bei 1445, 1262, 1085 und 1015 cm^{-1} beobachteten Banden entsprechende Absorptionen in den IR-Spektren der zuvor beschriebenen Umsetzungen (Abschnitte 4.2.2.2 und 4.2.2.3) finden kann, unterscheidet sich der Bereich von $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ deutlich von diesen. Genau in diesem wären aber V–O-Valenzschwingungen möglicherweise entstandener Vanadium-Alkoxide zu erwarten.

Die Löslichkeit des erhaltenen Feststoffs war sowohl in unpolaren, als auch in polaren Lösungsmitteln äußerst gering. Da dies vermuten lässt, dass nicht das Zielprodukt vorlag, sondern polymere Verbindungen entstanden sind, wurde diese Reaktion nicht weiter untersucht.

4.2.3 Resumee

Bei Umsetzung von **B** mit VOCl_3 konnte mit **4** ein stabiles Derivat des in Abschnitt 4.1.1.4 postulierten Komplexes **2** isoliert und charakterisiert werden. Die Folgeuntersuchungen konnten aufgrund uneinheitlicher Befunde nicht abschließend klären, ob die α -Keto-C-H-Bindung durch die V=O-Gruppierung funktionalisiert werden kann bzw. ob auch VOCl_3 eine geeignete Verbindung ist, um organische Radikale abzufangen. Sowohl bei der Umsetzung von **4** mit überschüssigem VOCl_3 bei hoher Temperatur (80°C), als auch bei der Umsetzung des Komplexes **2** aus CrO_2Cl_2 und **B** mit überschüssig vorhandenem VOCl_3 bei tiefer Temperatur (-80°C) erhält man nach Aufarbeitung einen braunen Feststoff. Die Auswertung der IR-Spektren lässt aufgrund zahlreicher Übereinstimmungen vermuten, dass das Produkt bei beiden Reaktionen das selbe ist, welches auch stets bei der Synthese von **4** in kleinen Mengen als Nebenprodukt angefällt. Dies könnte erklären, warum im ESR-Spektrum einer Probe des diamagnetischen Komplexes **4** ein Signal zu finden war.

4.2.4 Vanadium-Alkoxide

4.2.4.1 Vorbemerkungen

Die Vanadium-Chemie steht immer mehr im Blickpunkt aktueller Forschung. Dies ist darin begründet, dass in den letzten Jahren immer mehr biologische Systeme bekannt wurden, in denen Vanadiumverbindungen eine bedeutende Rolle spielen. Vanadium ist darüber hinaus eines der am häufigsten gefundenen Spurenmetalle in Rohöl,^[155-157] und es gewann somit den Status eines nicht nur in vielen niederen Organismengruppen, sondern auch in höher organisierten Lebewesen bis hin zu Wirbeltieren essentiellen *Biometalls*.^[158] Es nimmt, ähnlich dem Molybdän, unter den Biometallen eine besondere Stellung ein, da es in anionischer und kationischer Form in biologische Prozesse einzugreifen vermag.^[159] Darüber hinaus hat Vanadium die Fähigkeit, in unterschiedlichen Oxidationsstufen aufzutreten. In physiologischen Systemen spielen nur die Oxidationsstufen V, IV und III eine Rolle. Von besonderer Bedeutung sind der Befund, dass Vanadium einen Einfluss auf Phosphat-metabolisierende Systeme hat, und die Entdeckung, dass es auch ein aktives Zentrum von Enzymen sein kann. Bis heute sind zwei Arten von Vanadoenzymen bekannt, die Haloperoxidasen und die Nitrogenasen.^[160] Vanadiumabhängige Haloperoxidasen katalysieren die Zweielektronenoxidation von Halogenidionen (X^-) zu den entsprechenden Monooxohalogenensäuren (HOX).^[161] Der jeweilige Name der Haloperoxidase ergibt sich aus dem elektronegativsten Halogenidion, dessen Oxidation katalysiert wird.

Vanadiumverbindungen spielen aber nicht nur in der Biologie, sondern auch in der technischen Chemie eine Rolle. Sie werden häufig als Katalysatoren für die Olefinoxidation mit Wasserstoffperoxid oder Alkylhydroperoxiden eingesetzt. In dem Fall, dass Alkylhydroperoxide als Oxidationsmittel verwendet werden, wird das Auftreten von Vanadium(V)-alkylperoxid-Komplexen als aktive Spezies während des Katalysekreislaufs vermutet.^[3, 162, 163] Bis heute gibt es aber nur wenige Fälle, in denen Verbindungen dieses Typs spektroskopisch oder durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.^[72, 164, 165] Die erste erfolgreiche Synthese und röntgenographische Untersuchung eines d^0 -Metall-Alkylperoxid-

Komplexes, bei dem der Alkylperoxid-Ligand sogar η^2 -koordiniert ist, zeigen Arbeiten von H. Mimoun und seinen Mitarbeitern.^[164]

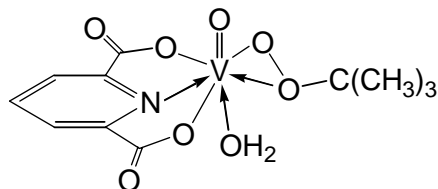


Abbildung 4.13: Der Vanadium-Alkylperoxid-Komplex $(dipic)VO(OO'Bu) \cdot H_2O$ der Arbeitsgruppe um H. Mimoun (*dipic* = 2,6-Pyridindicarboxylat).

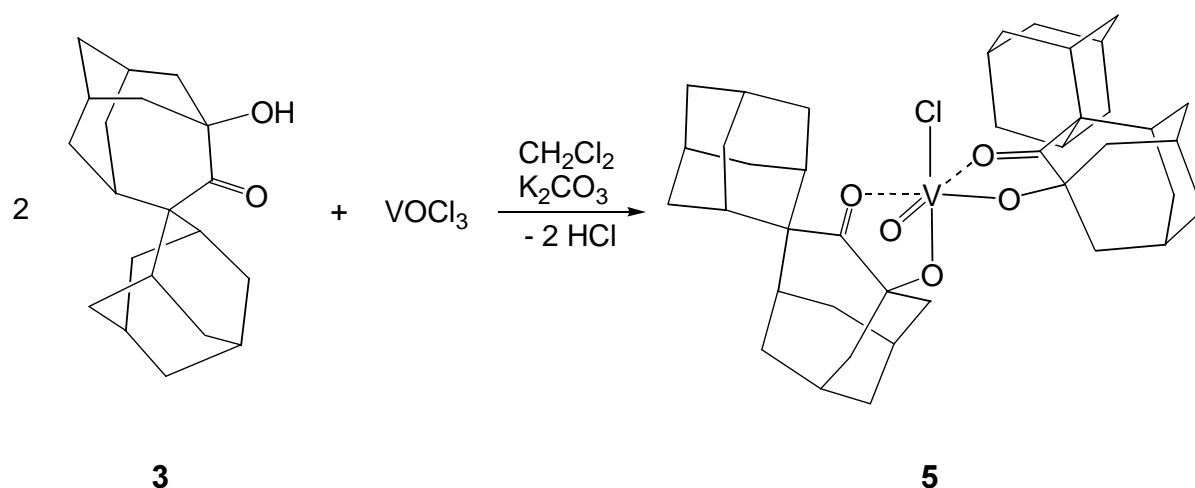
Weitere Experimente zur Erforschung der Reaktivität dieses Komplexes und diverser Derivate ergaben, dass sie sowohl Alkane als auch Aromaten hydroxylieren.

Die Stabilität des in Abbildung 4.13 gezeigten Vanadium-Alkylperoxid-Komplexes muss auf Eigenschaften des Ligandensystems zurückzuführen sein. Das Vanadium-Zentrum ist neben dem Alkylperoxid-Rest von zwei neutralen sowie zwei anionischen Ligandfunktionen und einem terminalen Sauerstoff-Liganden umgeben. Eine möglicherweise als Vorstufe für Vanadium-Alkylperoxid-Komplexe geeignete Verbindung mit einer ähnlichen Koordinationssphäre um eine $V^V=O$ -Einheit könnte durch Umsetzung von zwei Äquivalenten des deprotonierten **3** mit $VOCl_3$ gelingen. Deprotoniertes **3** beinhaltet eine neutrale sowie eine anionische Ligandfunktion. Die Verwendung dieses sperrigen Liganden könnte neben der sterischen Abschirmung des Metallzentrums noch den Vorteil einer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln mit sich bringen. Entsprechende Umsetzungen von $VOCl_3$ mit Ligandensystemen, die eine Hydroxy-Funktion beinhalten, sind in der Literatur bekannt.^[166]

4.2.4.2 Synthese von $(C_{20}H_{27}O_2)_2VOCl$ **5**

Die Synthese von Vanadium(V)-Alkoxiden ausgehend von $VOCl_3$ ist eine bekannte Reaktion. Je nach Ligand können dabei ein, zwei oder sogar alle drei Chlorid- gegen Alkoxid-Liganden ausgetauscht werden. Die Synthese eines mononuklearen, sechsfach koordinierten V^V -

Komplexes wurde vor kurzem von W. R. Thiel *et al.* beschrieben.^[166] Dabei wird der Ligand, der eine Hydroxy-Funktionalität beinhaltet, mit VOCl_3 in Gegenwart von K_2CO_3 in CH_2Cl_2 umgesetzt. Entsprechend wurde die Umsetzung mit **3** durchgeführt: K_2CO_3 und **3** wurden in einem Carius-Rohr mit Teflonventil vorgelegt, anschließend wurde CH_2Cl_2 zugegeben. Nach dem Entgasen wurde der Ansatz auf -196°C abgekühlt und die zuvor abgewogenen Menge VOCl_3 im Vakuum zukondensiert.



Schema 4.11: Synthese von **5** durch Umsetzung von **3** mit VOCl_3 in CH_2Cl_2 in Gegenwart von K_2CO_3 .

Nachdem alle Edukte vereinigt wurden, wurde der Ansatz unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Die orangerote Lösung wurde zwei Stunden gerührt, und nach Abtrennen der Lösung von K_2CO_3 durch Filtration wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der zähe, gelb-orangefarbene Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum verblieb ein gelbes Pulver. Dieses konnte anhand eines hochaufgelösten Massenspektrums sowie einer Elementaranalyse zweifelsfrei als Chlorooxo((η^1, η^1) -bis(spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-oat))vanadat(V) **5** identifiziert werden. Ein orangefarbenes Nebenprodukt, bei dem es sich wahrscheinlich um das zunächst entstehende Dichlorooxo((η^1, η^1) -bis(spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-oat))vanadat(V), d. h. das Monoalkoxid, handelte, konnte durch Waschen mit Aceton oder THF entfernt werden. Die Löslichkeit von **5** ist in diesen beiden Lösungsmitteln deutlich geringer. Trotz der unterschiedlichen Löslichkeiten gelang es nicht, das orangefarbene Nebenprodukt genügend rein zu erhalten, um

es durch eine Elementaranalyse oder durch Messen von Massenspektren zweifelsfrei als das vermutete Monoalkoxid identifizieren zu können. Durch Variation des Eduktverhältnisses kann die Produktverteilung gesteuert werden: Ein Überschuss von VOCl_3 führt dazu, dass vor allem das orangefarbene, nicht identifizierte Produkt gebildet wird. Auch bei großem Überschuß von VOCl_3 entsteht jedoch stets auch **5** in kleinen Mengen. **5** kann dagegen sehr rein durch Umsetzung von VOCl_3 mit überschüssig vorhandenem **3** synthetisiert werden.

4.2.4.2.1 Eigenschaften und analytische Daten von $(\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2\text{VOCl}$ **5**

5 ist eine recht stabile Verbindung, die ohne Probleme zu handhaben ist. Durch die geringe Löslichkeit sowohl in polaren Lösungsmitteln wie THF oder Aceton, als auch in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan lassen sich Verunreinigungen leicht abtrennen.

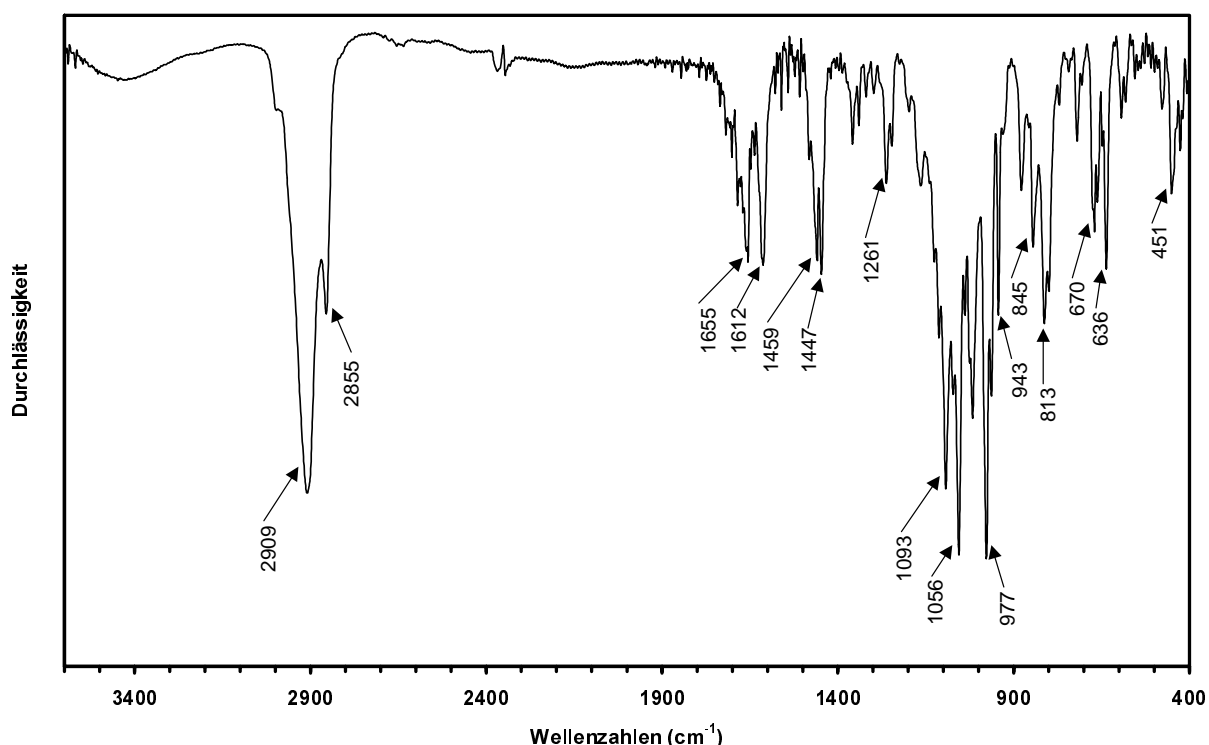
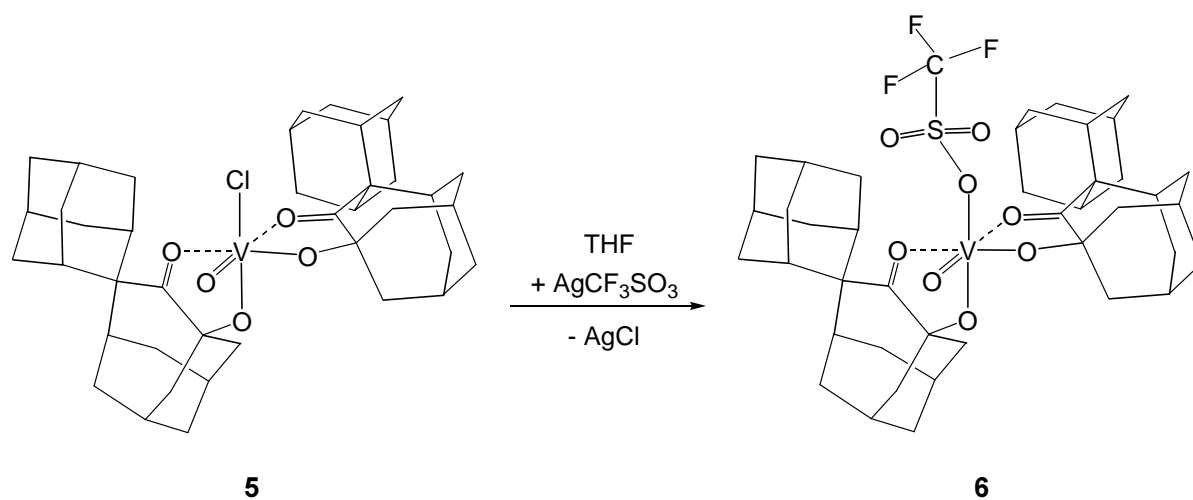


Abbildung 4.14: IR-Spektrum von **5** (KBr-Pressling).

Im IR-Spektrum findet man zwei Banden im Carbonylbereich, und zwar bei 1612 und 1655 cm^{-1} . Gegenüber **3** (1671 cm^{-1}) ist also eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen festzustellen. Das Auftreten von zwei Carbonylbanden ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Abstände der Carbonyl-Sauerstoffatome zum Vanadium-Zentrum unterschiedlich sind. Die intensive Absorptionen bei 977 cm^{-1} ist wahrscheinlich auf die V=O-Valenzschwingung zurückzuführen. Die Konstitution von **5** konnte durch ein hochaufgelöstes Massenspektrum sowie durch Dehalogenierung mit Silbertrifluorsulfonat und Charakterisierung des Folgeproduktes **6** durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen werden. Des weiteren erfolgte eine Charakterisierung durch eine Elementaranalyse.

4.2.4.3 Synthese von und Struktur von $(\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2\text{VOCl}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ **6**

Von **5** konnten keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle gezüchtet werden. Da ionische Metall-Komplexe mit den Anionen PF_6^- , CF_3SO_3^- oder BF_4^- oft sehr gute Kristallisationseigenschaften aufweisen, wurde versucht, derartige Komplexe durch Dehalogenierung von **5** zu synthetisieren. Ein weiterer Vorteil dieser Anionen ist der, dass sie nur schwach am Metallzentrum koordinieren, weswegen ihre Komplexe besser als Edukte für weitere Umsetzungen geeignet sind.



Schema 4.12: Synthese von **6** durch Umsetzung von **5** mit AgCF_3SO_3 in THF.

Zur Synthese wurden **5** und AgCF_3SO_3 zunächst jeweils in THF gelöst. Anschließend wurde die Lösung von AgCF_3SO_3 langsam zu der orangefarbenen Lösung von **5** zugetropft. Dabei fiel sofort ein weißer Niederschlag aus. Es wurde so lange zugetropft, bis keine erneute Fällung von AgCl zu beobachten war. Nach Filtrieren der Lösung über eine Kanüle wurde die gelb-orangefarbene Lösung im Vakuum eingeeengt und es verblieb ein orange-braunes Öl. Dieses wurde zunächst mit *n*-Hexan gewaschen, und im nächsten Schritt mit Diethylether extrahiert. Die so gewonnene gelbe etherische Lösung wurde vom unlöslichen braunen Rückstand durch Filtration über eine Kanüle abgetrennt, und im Vakuum wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Aus einer bei -78°C gekühlten Lösung in Diethylether konnten gelb-orangefarbene Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich bei der Verbindung um **6** handelt.

6 kristallisiert in Form gelb-orangefarbener Kristalle der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2(1)/c$. In die Kristallstruktur wurde ein Äquivalent Diethylether-Solvatmoleküle eingebaut. Die Koordinationssphäre um das Vanadiumzentrum kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Abbildung 4.15 zeigt die Röntgenstrukturanalyse von **6** (das Diethylether-Solvatmolekül ist darin nicht enthalten).

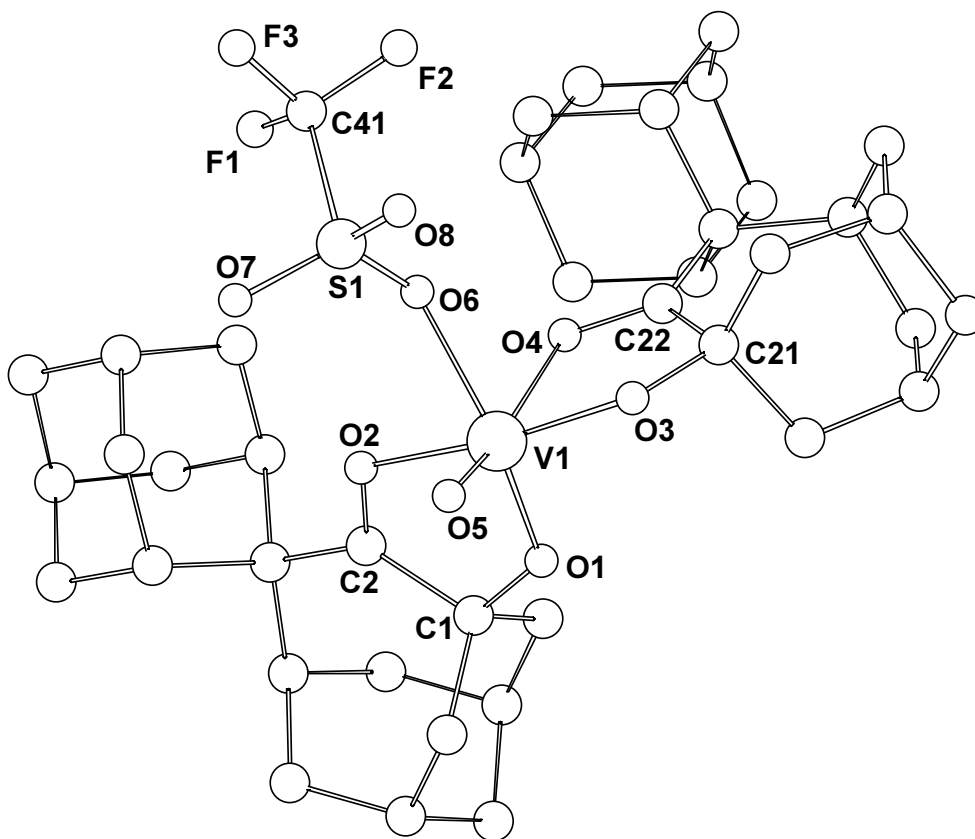


Abbildung 4.15: Molekülstruktur von **6** (Die H-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet).

Da mit dem Anion des Hydroxyketons **3** zwei zweizählige Liganden koordinieren, wobei ein Ligand axial und äquatorial, der andere nur äquatorial koordiniert, handelt es sich bei **6** generell um einen chiralen Komplex. Die gefundene Raumgruppe zeigt aber, dass im Kristall ein racemisches Gemisch beider Enantiomeren vorliegt. Vergleicht man die Bindungslängen der koordinierenden Sauerstoffatome zum Vanadiumzentrum (siehe Tabelle 4.4), so fällt auf, dass gleichartige Ligandfunktionen (die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome O2 und O4 bzw. die Alkoholat-Sauerstoffatome O1 und O3) unterschiedlich weit vom Metall entfernt sind.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
V1–O5	1.594(2)	O5–V1–O3	99.79(9)
V1–O1	1.815(2)	O5–V1–O1	104.96(9)
V1–O2	2.070(2)	O3–V1–O1	98.49(8)
V1–O3	1.781(3)	O5–V1–O6	96.33(9)
V1–O4	2.214(3)	O3–V1–O6	98.30(8)
V1–O6	2.013(2)	O1–V1–O6	150.09(8)
S–O7	1.424(2)	O5–V1–O2	99.87(8)
S–O8	1.428(3)	O3–V1–O2	160.34(8)
S–O6	1.485(2)	O1–V1–O2	76.39(7)
O1–C1	1.416(3)	O6–V1–O2	79.49(7)
O2–C2	1.240(3)	O5–V1–O4	169.52(9)
O3–C21	1.427(3)	O3–V1–O4	75.90(7)
O4–C22	1.228(3)	O1–V1–O4	85.23(8)
C1–C2	1.532(3)	O6–V1–O4	75.12(7)
C21–C22	1.545(3)	O2–V1–O4	84.71(7)
		C1–O1–V1	125.7(2)
		C2–O2–V1	118.9(2)
		C21–O3–V1	126.2(2)
		C22–O4–V1	115.2(2)

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **6**. Der in Klammer angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Dies ist dadurch zu erklären, dass *trans*-ständig zu ihnen jeweils unterschiedliche Ligand-Funktionen vorhanden sind. Letztere haben einen unterschiedlich stark ausgeprägten *trans*-Einfluß. Dieses thermodynamische Phänomen beschreibt das Ausmaß, mit dem ein Ligand die Bindung zum *trans*-ständigen Liganden schwächt. Das über eine Doppelbindung mit dem Vanadium-Zentrum gebundene Sauerstoffatom O5 übt in Verbindung **6** den stärksten *trans*-Einfluß aus. Dadurch ist O4 ist deutlich weiter vom Vanadium-Zentrum entfernt als O2. Dieser

Unterschied zwischen den Carbonylgruppen erklärt das Vorhandensein von jeweils zwei Carbonylbanden in den IR-Spektren von **5** (Abbildung 4.14) und **6** (Abbildung 4.16).

4.2.4.3.1 Analytischen Daten von $(C_{20}H_{27}O_2)_2VOCl(CF_3SO_3)$ **6**

Wie schon bei **5** findet man auch im IR-Spektrum von **6** zwei Banden gleicher Intensität im Carbonyl-Bereich, und zwar bei 1600 und 1654 cm^{-1} .

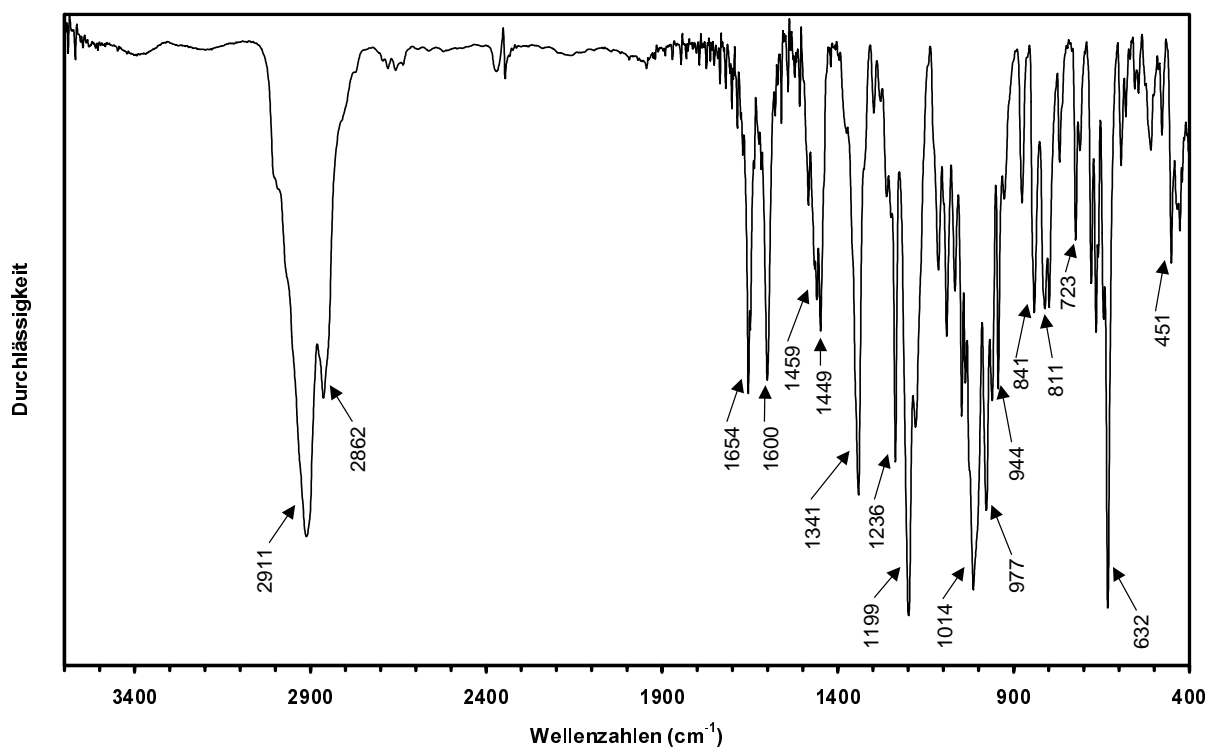


Abbildung 4.16: IR-Spektrum von **6** (KBr-Pressling).

Die Röntgenstrukturanalyse von **6** zeigt, dass in dieser Verbindung die Carbonylgruppen unterschiedlich weit vom Vanadiumzentrum entfernt sind. Diese Beobachtung sowie die in **5** und **6** gefundenen Gemeinsamkeiten legen nahe, dass die Koordinationssphäre des Vanadiumzentrums in **5** der in **6** gefundenen entspricht.

4.2.4.4 Resumee

Durch Umsetzung des bei der Hydrolyse von **1** entstehenden Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-ol) **3** mit VOCl_3 gelang die Synthese des Vanadium(V)-Alkoxides Chlorooxo((η^1, η^1) -bis(spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-ol)))vanadat(V) **5**.

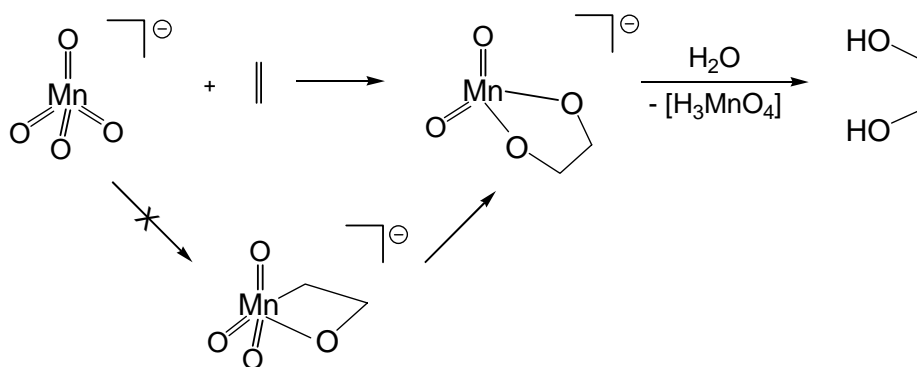
Sowohl **5**, als auch der durch Dehalogenierung dargestellte Trifluorsulfonat-Komplex **6**, dessen Synthese durch Umsetzung von **5** mit AgCF_3SO_3 gelang und welcher zudem röntgenographisch identifiziert werden konnte, werden in zukünftigen Studien als Edukte Verwendung finden. Komplex **6** scheint hierfür besonders gut geeignet zu sein: Er löst sich gut in organischen Lösungsmitteln und zeichnet sich aufgrund des schwach koordinierenden Trifluorsulfonat-Liganden durch eine leicht verfügbare Koordinationsstelle aus, an der nukleophile Substrate wie beispielsweise Alkylperoxid-Anionen leicht angreifen sollten.

4.3 Reaktionen von Permanganyl-Verbindungen mit Olefinen

4.3.1 Untersuchung der Reaktivität von MnO_3Cl

4.3.1.1 Vorbemerkungen

Die Ergebnisse neuester Untersuchungen zu den Reaktionen des Permanganat-Ions mit *gesättigten* organischen Substraten^[33, 34, 167] (siehe Kapitel 2.1.1) haben nicht nur dazu beigetragen, dass die wesentlichen Reaktionsprinzipien besser verstanden werden, sondern sie führten darüber hinaus zu einer neuen Denkweise in Bezug auf d^0 -Metalloxo-Verbindungen im allgemeinen.^[35] Für die Primärschritte der Reaktionen des Permanganat-Ions mit *ungesättigten* Substraten wurden schon früh [3+2]-Cycloadditionsreaktionen formuliert,^[18, 19] denn die dabei potentiell entstehenden Diolate sollten in Einklang mit den experimentellen Befunden bei der wässrigen Aufarbeitung *cis*-1,2-Diole liefern.



Schema 4.13: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Olefinoxidation mit MnO_4^- .

Das intermediäre Auftreten von Manganaoxetan-Spezies, deren Bildung man sich über eine [2+2]-Cycloaddition vorstellen kann, wird aufgrund der Ergebnisse neuerer DFT-Rechnungen inzwischen ausgeschlossen.^[63] Vor dem Hintergrund der aktuellen, vorwiegend auf der theoretischen Ebene geführten Diskussionen hinsichtlich der bevorzugten Art der Addition von Olefinen an d^0 -Metalloxo-Einheiten wäre es natürlich wünschenswert, derartige Intermediate

experimentell fassen zu können. Die primär entstehenden Intermediate sind allerdings wegen sehr schnell eintretender Aggregationsreaktionen, durch die ihre Lebensdauer stark erniedrigt wird, bei gewöhnlichen Laborbedingungen nicht isolierbar.

In der Vergangenheit war es gelungen, Intermediate bei Oxygenierungsreaktionen organischer Substrate mit CrO_2Cl_2 mit Hilfe der Matrixisolationstechnik zu identifizieren (siehe Kapitel 2.1.2).^[65, 66] Für den Einsatz dieser Methode ist es erforderlich, dass die jeweilige Metalloxoverbindung unzersetzt verdampfbar ist. Permanganat-Salze erfüllen diese Voraussetzung jedoch nicht: sie besitzen eine zu geringe Flüchtigkeit, als dass man sie zu Umsetzungen in Tieftemperatur-Edelgas-Matrizes heranziehen könnte. Das neutrale Permanganyl-Derivat MnO_3Cl , in dem eine O^{2-} -Funktion gegen Cl^- ausgetauscht ist, kann hingegen bei tiefen Temperaturen unzersetzt verdampft werden.

Die Existenz von MnO_3Cl wurde erstmals im Jahre 1827 postuliert,^[168] doch erst 1968 konnte es eindeutig nachgewiesen werden.^[169-173] Über die chemischen Eigenschaften von MnO_3Cl ist nicht sehr viel bekannt. Verdünnte Lösungen und der ozonähnlich riechende Dampf von MnO_3Cl sind rosaorange-farben, konzentrierte Lösungen sind dagegen grün gefärbt. Die reine Flüssigkeit erscheint im reflektierten Licht schwarz und verbrennt bei Temperaturen über 0°C explosiv an der Luft. Man nimmt an, dass die Oxidationskraft etwa der des Mn_2O_7 entspricht, allerdings existierten bislang keine Berichte über seine Reaktionen mit organischen oder anorganischen Verbindungen. Die physikalischen Eigenschaften von MnO_3Cl wurden inzwischen allerdings eingehend untersucht.^[174-178] Aus der Form und Intensität der Banden im Photoelektronenspektrum und nach der Auswertung einer Populationsanalyse war es möglich, die Valenzorbitale zu charakterisieren. Demnach kann MnO_3Cl als Molekül mit Pseudo- T_d -Symmetrie betrachtet werden. Das Energieniveauschema gleicht etwa dem des MnO_4^- -Ions.^[176] MnO_3Cl scheint demnach geeignet zu sein, um als Edukt die Isolierung und Charakterisierung von Derivaten der primären Reaktionsprodukte bei Olefinoxidationen mit Permanganat mit Hilfe der Matrixisolationstechnik zu ermöglichen. Hierbei ist zudem von Interesse, welchen Effekt der Austausch von O^{2-} gegen Cl^- bewirkt. Um eine Vergleichbarkeit zum Permanganat-System zu gewährleisten, sollten die Experimente unter thermischer Reaktionskontrolle durchgeführt werden.

4.3.1.2 Planung der Matrixisoliations-Experimente

Das Ziel, Reaktionen von MnO_3Cl mit Olefinen in Argon-Matrizes thermisch zu induzieren, um eine Vergleichbarkeit zum Permanganat-System zu gewährleisten, erschien aufgrund der hohen Reaktivität des MnO_3Cl durchaus realisierbar. Nach dem Tempern von MnO_3Cl /Tetramethylethylen/Argon-Matrizes (erhalten durch aufeinanderfolgende Kondensation einer Mischung aus Tetramethylethylen/Ar bzw. MnO_3Cl bei 10 K auf einem CsI-Fenster) bei Temperaturen um 50 K konnte allerdings keine Reaktion detektiert werden. Auf eine noch höhere Temperatur können Edelgasmatrizes nicht erwärmt werden, ohne dass die Matrixqualität darunter leidet. Daher wurde der Aufbau der Apparatur in den Folgeexperimenten so gewählt, dass eine Reaktion der beiden Komponenten während eines kurzen Weges möglich wurde, den sie aus separaten Düsen kommend zusammen bis zu dem auf 10 K gekühlten CsI-Fenster zurücklegten. Der gemeinsame Weg in der Gasphase betrug 2 cm.

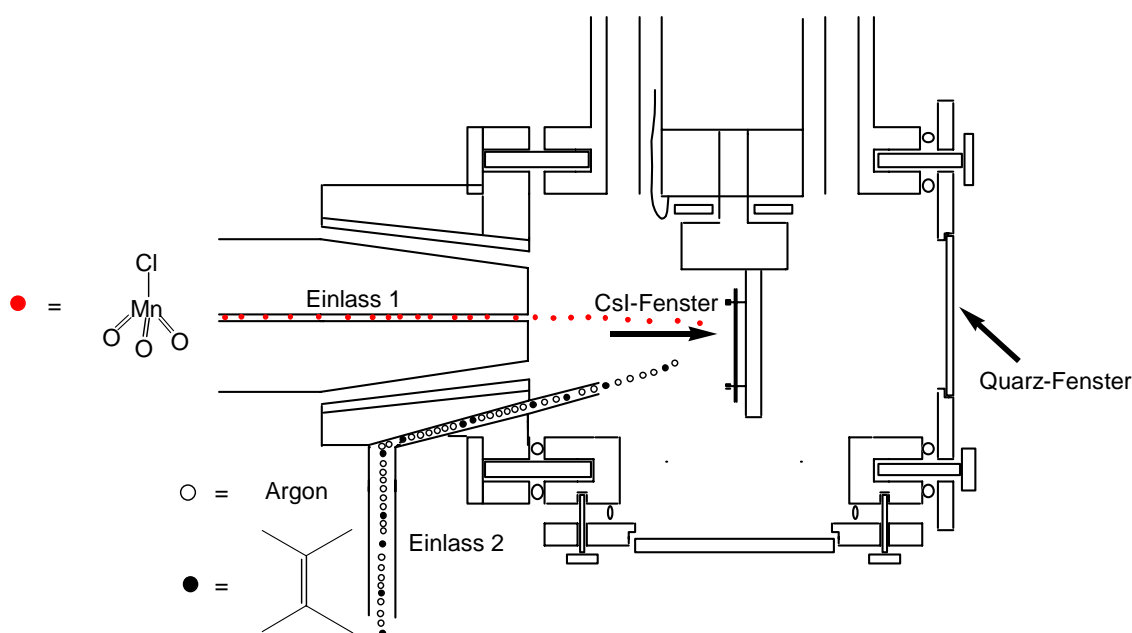


Abbildung 4.17: Der Matrixkopf. Aus zwei separaten Düsen wurden MnO_3Cl bzw. eine Mischung von Tetramethylethylen und Argon auf dem gekühlten CsI-Fenster kondensiert.

Bei zunächst durchgeführten Experimenten mit Ethylen bzw. Propylen kam es auch so zu keiner chemischen Umsetzung. IR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, dass das jeweilige Olefin neben MnO_3Cl unverändert in der Matrix vorlag. Wurde unter den selben Bedingungen dagegen Tetramethylethylen mit MnO_3Cl in Kontakt gebracht, kam es, wie dem in Abbildung 4.18 gezeigten IR-Spektrum zu entnehmen war, zu einer deutlichen Reaktion.

4.3.1.3 IR-spektroskopische Informationen

MnO_3Cl wurde zusammen mit einer 5%igen Mischung von Tetramethylethylen in Argon bei 10 K auf einem CsI-Fenster co-kondensiert. Um den Dampfdruck des MnO_3Cl während des Co-Kondensierens zu kontrollieren, wurde die Temperatur des Vorratsgefäßes während dessen konstant bei -65°C gehalten. Da zur Zuordnung von IR-Banden gemessene Isotopenverschiebungen ein unerlässliches Hilfsmittel sind, wurden auch Umsetzungen mit ^{18}O -angereichertem MnO_3Cl durchgeführt.

Aus den beiden abgebildeten Spektren ist ersichtlich, dass es zu einer Reaktion gekommen ist: In Abbildung 4.18 sind im oberen Bereich die gemessenen IR-Spektren der reinen Edukte in einer Argon-Matrix aufgetragen. Im unteren Bereich ist das nach der Umsetzung erhaltene Differenzspektrum, bei dem die Eduktbanden subtrahiert wurden, gezeigt. Neue Produktbanden können so sehr leicht erkannt werden. Es bot sich an, das Spektrum aus der Umsetzung mit ^{18}O -angereichertem MnO_3Cl zu zeigen, da es bei dem entsprechenden Spektrum mit $^{16}\text{O}_3\text{MnCl}$ zu einigen Überlappungen zwischen Edukt- und Produktbanden kommt. Letzteres beeinträchtigt zwar nicht die Zuordnung aller Banden, jedoch ist es weniger übersichtlich.

Die wichtigste Region in den IR-Spektren ist jene im Bereich von $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. In diesem Bereich sind sowohl $\text{Mn}=\text{O}$ -Schwingungen, als auch bestimmte $\text{C}-\text{O}$ -Absorptionen zu erwarten. Die drei intensivsten neuen Banden findet man in diesem Bereich, die stärkste bei 898 cm^{-1} . Der gefundene $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenshift beträgt hier 39 cm^{-1} . Eine schwächere Bande liegt bei 818 cm^{-1} ($\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 52\text{ cm}^{-1}$) und eine weitere, sehr intensive Bande bei 782 cm^{-1} ($\Delta(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 27\text{ cm}^{-1}$).

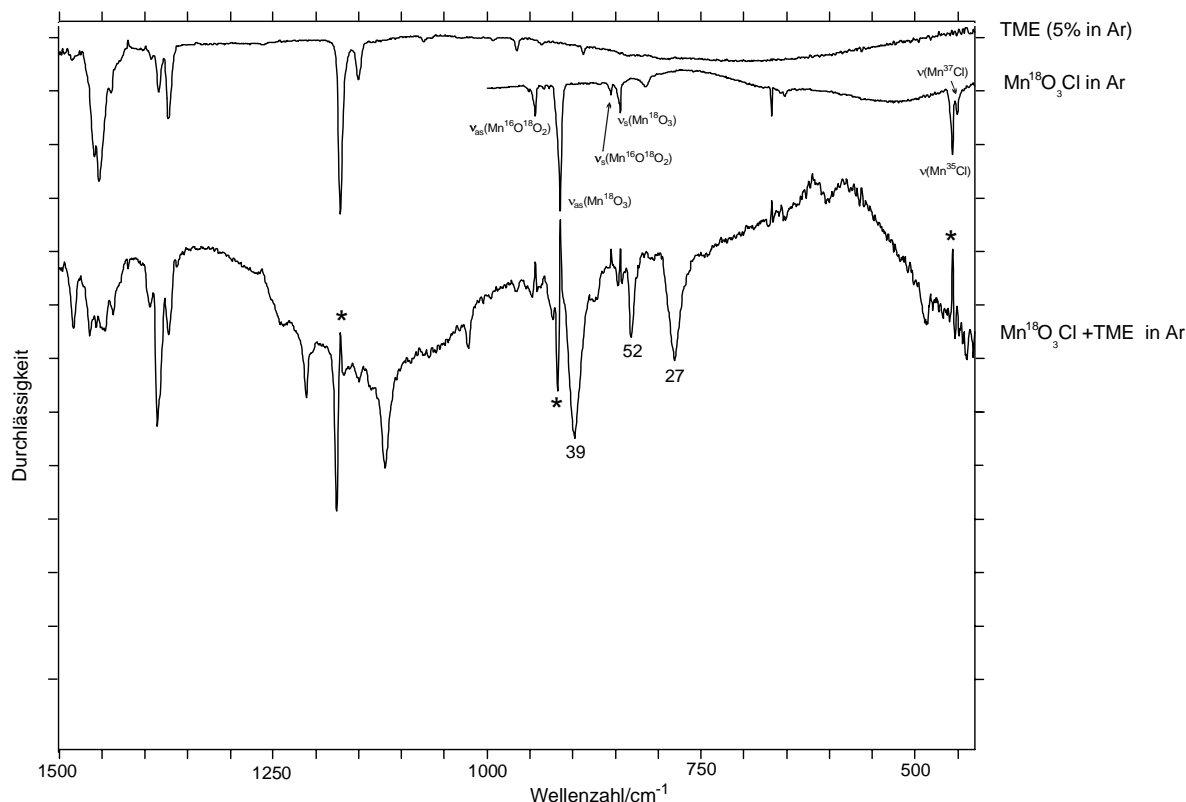


Abbildung 4.18: **Obere Spur:** Das IR-Spektrum des matrixisolierten Tetramethylethylens in einer Argon-Matrix (5 mol %) bei 10 K im Bereich von 430 – 1500 cm^{-1} . **Mittlere Spur:** Das IR-Spektrum von matrixisoliertem $^{18}\text{O}_3\text{MnCl}$ in einer Argon-Matrix bei 10 K im Bereich von 430 – 1000 cm^{-1} . **Untere Spur:** Das Differenzspektrum nach der Co-Kondensation von $^{18}\text{O}_3\text{MnCl}$ und Tetramethylethylen/Ar bei 10 K. Die Eduktspektren wurden subtrahiert. Bei den mit Sternchen kennzeichnen Banden handelt es sich um Artefakte; diese können bei der Subtraktion von Spektren z. B. dann entstehen, wenn diese nicht bei exakt derselben Temperatur gemessen wurden. Die Zahlen bei einigen Banden geben den gefundenen $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenshift an.

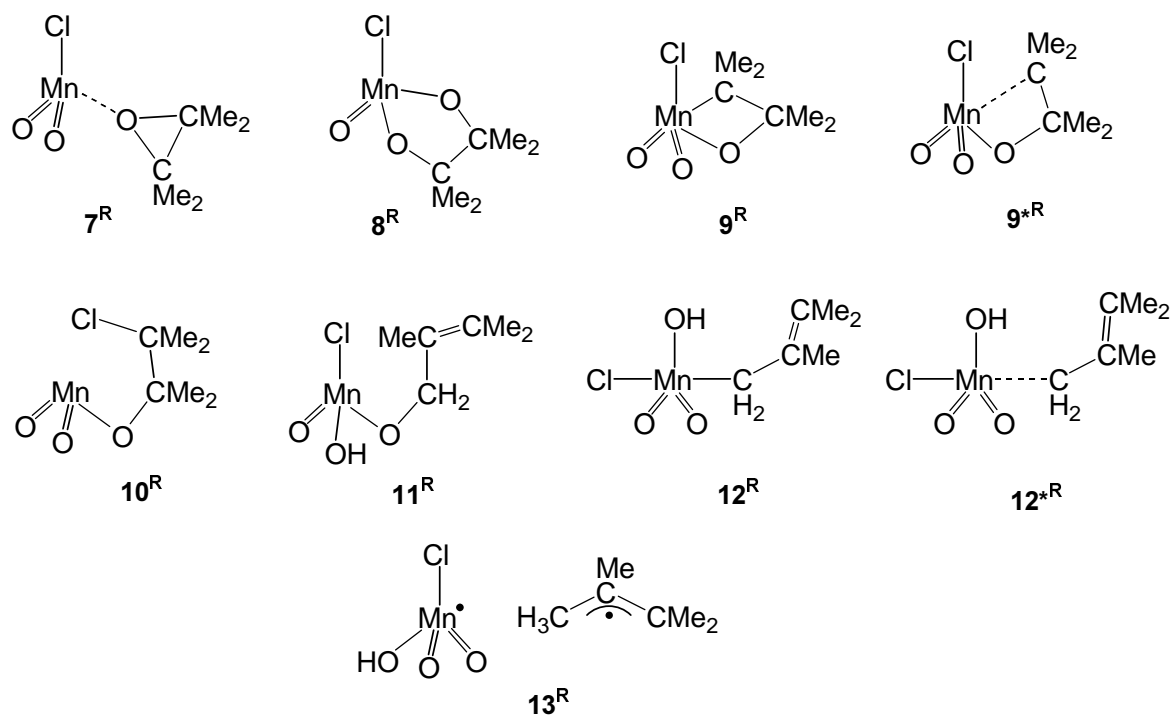
Eine solch starke Absorption im Bereich um 800 cm^{-1} wurde von C. Limberg *et al.* schon während früherer Matrixisolationsexperimente, in denen $^{18}\text{O}_2\text{CrCl}_2$ neben Tetramethylethylen in eine Argon-Matrix eingebettet und anschließend photolyse wurde, in den gemessenen IR-Spektren gefunden.^[65] Die Absorption konnte der Ringstrettschwingung des Epoxid-Ringes in dem Komplex aus ^{18}O -Tetramethylethylenoxid und $^{18}\text{O}=\text{CrCl}_2$ zugeordnet werden.

Es lag daher der Verdacht nahe, dass auch hier eine Epoxid-Spezies gebildet wurde. Im Folgenden sollte dies mittels DFT-Rechnungen überprüft werden.

4.3.1.4 Mögliche Produkte: Rechnungen und Diskussion

Neben dem Epoxid-Komplex 7^R erscheinen noch zahlreiche andere Moleküle als Produkte möglich. Im Folgenden wird zunächst besprochen, durch welche hypothetischen Reaktionsabläufe man sich die Bildung der in Schema 4.14 dargestellten Spezies vorstellen kann.

Zu 7^R , bestehend aus Tetramethylethylenoxid, welches an ein MnO_2Cl -Fragment koordiniert ist, gelangt man über eine [2+1]-Cycloaddition der olefinischen Doppelbindung an das Sauerstoffatom einer $Mn=O$ -Einheit. 8^R könnte dagegen über eine [3+2]-Cycloaddition der $C=C$ -Doppelbindung an eine MnO_2 -Einheit gebildet werden. 9^R ist das hypothetische Produkt der [2+2]-Cycloadditionsreaktion einer $C=C$ -Doppelbindung an eine $Mn=O$ -Einheit. Je nach Abstand zwischen dem Mangan-Zentrum und dem benachbarten Kohlenstoffatom ist die Bindung als mehr (9^R) oder weniger (9^{*R}) kovalent zu betrachten. Bei den Molekülen 8^R und 9^R handelt es sich um die Derivate jener Produkte, die im Zusammenhang mit der Olefinoxidation durch Permanganat diskutiert wurden (siehe Kapitel 2.1.2). Zu 10^R gelangt man über eine [3+2]-Cycloaddition der $C=C$ -Doppelbindung an eine $Cl-Mn=O$ -Einheit. 11^R stellt das Produkt einer durch eine $Mn=O$ -Funktionalität bedingten H-Abstraktion und des darauf folgenden Abfangens des gebildeten organischen Radikals durch eine der beiden verbliebenen $Mn=O$ -Gruppierungen dar. Der erste Schritt der Entstehung von 12^R verläuft analog dem der Bildung von 11^R . Das intermediär gebildete organische Radikal greift hier jedoch kein an das Metallatom gebundene Sauerstoffatom an, sondern addiert sich direkt an das Mangan-Zentrum. Wie schon bei 9^R bzw. 9^{*R} kann die entstandene $Mn-C$ -Bindung als mehr (12^R) oder weniger (12^{*R}) kovalent betrachtet werden. 13^R repräsentiert die Situation für den Fall, dass die bei der H-Abstraktion entstehenden Radikale separat vorliegen.



Schema 4.14: Mögliche Produkte der Reaktion von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen.

Um Klarheit darüber zu erhalten, welches Produkt tatsächlich entstanden ist, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Als Kombination von Funktional und Basissatz wurde zur Optimierung potentieller Produktstrukturen und Berechnung der zugehörigen Schwingungsfrequenzen zunächst B3LYP/LANL2DZ gewählt (siehe hierzu Abbildung 4.21 und Tabelle 4.8). Während der Untersuchungen kam es bei Verwendung dieser Methode allerdings zu Problemen bei der Lokalisierung der Übergangszustände, deren Überschreiten zur Bildung der oben beschriebenen potentiellen Produkte führt. Daher wurde in der Folgezeit ausschließlich die Kombination B3LYP/6-311G(d) verwendet. Von allen optimierten Strukturen wurden die IR-Spektren berechnet und die Frequenzen mit den experimentell erhaltenen verglichen. Für die mit der hier verwendeten Methode berechneten Frequenzen wird in der Literatur ein Skalierungsfaktor von 0.97 empfohlen,^[101] mit dem berücksichtigt werden soll, dass die Grundschnungen von Metalloxo-Bindungen häufig überschätzt werden. Dieser empfohlene Skalierungsfaktor fand auch hier Verwendung.

Im Gegensatz zu dem System $\text{MnO}_4^-/\text{Olefin}$, bei dem man sicher ist, dass sämtliche lokalen Minima im Grundzustand auf der Singulett-Potentialhyperfläche zu finden sind,^[63, 64] muss man hier in Betracht ziehen, dass die Moleküle möglicherweise im Triplett-Zustand stabiler sind. Das System $\text{MnO}_3\text{Cl}/\text{Olefin}$ selbst hat einen Singulett-Grundzustand. Die Addition eines

Olefins an eine Metalloxo-Bindung kann zu einem d^0 - oder aber zu einem d^2 -System führen. Während d^0 -Systeme üblicherweise einen Singulett-Grundzustand haben, hat sich gezeigt, dass Metalloxo-Halogen-Verbindungen mit einer d^2 -Elektronenkonfiguration im allgemeinen im Triplett-Zustand stabiler sind. Die Reaktion ist also möglicherweise eher mit jener von CrO_2Cl_2 vergleichbar, bei der die Oxidationsprodukte der Olefinoxidation nicht im Singulett-Zustand vorliegen, sondern einen Triplett-Grundzustand haben,^[65, 66, 179, 180] als mit der Oxidation von Olefinen mit OsO_4 , die ausschließlich auf der Singulett-Hyperfläche abläuft.^[58-61] Sämtliche Strukturen aller möglichen Reaktionsprodukte wurden daher mittels DFT-Rechnungen sowohl in ihrer Singulett- wie auch in ihrer Triplett-Form in C_1 -Symmetrie optimiert. Lediglich $\mathbf{13^R}$, dessen Bildung man sich durch einen protonengekoppelten Elektronentransfer analog der C–H-Oxidation mit CrO_2Cl_2 (vgl. Schema 2.1) vorstellen kann, wurde als ein Radikal-Paar betrachtet. Die Strukturen beider Radikale wurden dabei separat als Radikale mit der Multiplizität zwei optimiert.

Die Multiplizität der betrachteten Moleküle soll im weiteren Verlauf der Diskussion durch die Zeichen „¹“ für Singulett bzw. „³“ für Triplett abgekürzt werden. In Tabelle 4.5 sind die berechneten Freien Reaktionsenthalpien aller bei der Reaktion von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen in Betracht kommenden Spezies zusammengefasst. Zur Berechnung der thermodynamischen Werte wurde eine Temperatur von 293.15 K und ein Druck von 10^{-6} atm ($\approx 10^{-3}$ mbar) angenommen. Der tatsächliche Druck ist nicht messbar; die Annahme eines höheren Druckes (10^{-3} atm) führt zu ca. 15 kJ/mol stärker exotherm verlaufenden Reaktionen, ändert jedoch nichts an der relativen energetischen Lage der Spezies zueinander.^[181] In sämtlichen Fällen ist eine Multiplizität gegenüber der anderen deutlich begünstigt. Da man davon ausgehen kann, dass die gebildete Spezies im energetisch günstigeren Spinzustand vorliegt, wird im weitem Verlauf derjenige Spinzustand eines möglichen Produktes besprochen, dessen berechneter Energieinhalt am niedrigsten ist.

	$\mathbf{7^R}$	$\mathbf{8^R}$	$\mathbf{9^{*R}}$	$\mathbf{10^R}$	$\mathbf{11^R}$	$\mathbf{12^{*R}}$
Singulett	- 62	- 144	+ 91	- 30	- 79	+ 37
Triplett	- 85	- 200	-	- 57	- 138	-

Tabelle 4.5: Mit DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d)) berechnete Freie Reaktionsenthalpien (ΔG (293.15 K, 10^{-6} atm) [kJ/mol]) für die Reaktion von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen zu den Produkten $\mathbf{7^R}$ - $\mathbf{12^{*R}}$. Die berechnete Freie Reaktionsenthalpien (ΔG (293.15 K, 10^{-6} atm)) für die Reaktion von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen zu $\mathbf{13^R}$, welches als Paar zweier Dublett-Radikale betrachtet wurde, beträgt -12 kJ/mol.

Versuche zur Strukturoptimierung des Manganaoxetans 9^R führten zu keiner entsprechenden Struktur. Während auf der 3 Potentialhyperfläche in diesem Bereich wie zu erwarten gar kein Minimum zu finden war, konvergierte die Strukturoptimierung von 19^R bei einer Struktur entsprechend 19^{R*} , in der die Mn–C-Bindung mit 2.334 Å sehr lang ist, verglichen mit der berechneten Struktur des Manganaoxetans, dessen Bildung man bei der Reaktion von MnO_4^- mit Ethylen als Alternative zum [3+2]-Mechanismus annahm. Hier beträgt der Abstand nur 2.013 Å.^[63] Man kann hier also nicht mehr von einer realen Mn–C-Bindung sprechen. Der Grund für die Aufweitung der Bindung ist möglicherweise der, dass das Mn^{VII} -Zentrum im MnO_3Cl sehr elektronenarm und sogar noch härter ist als das jenes MnO_4^- . Zudem hat das für 19^{R*} berechnete IR-Spektrum keinerlei Ähnlichkeit mit dem experimentell erhaltenen. Aufgrund der berechneten Frequenzen von 19^{R*} müsste man mit einer intensiven Absorption bei 630 cm^{-1} rechnen, die zu einer $\nu(Mn-O-C)$ -Schwingung gehört. Tatsächlich findet man im Experiment in diesem Bereich aber keine Banden.

Die Struktur von 310^R konnte optimiert werden; die darauf folgende Frequenzrechnung ergab, dass sich die intensivste Bande, die zu einer $\nu(MnOC)$ bzw. einer $\nu_s(MnO_2)$ -Schwingung gehört, in der Region um 980 cm^{-1} liegen müsste und dass die entsprechende ^{18}O -Verschiebung 90 cm^{-1} beträgt. Die $\nu(MnO)$ -Schwingung wurde bei ca. 650 cm^{-1} mit mittlerer Intensität vorhergesagt. Da eine solche Bande im Experiment nicht beobachtet werden kann, kann auch 310^R als Produkt ausgeschlossen werden.

Die berechneten IR-Spektren für die Spezies 311^R , 112^{*R} sowie für das $MnO_2(OH)Cl$ -Radikal aus dem Radikal-Paar 313^R sagen alle intensive Absorptionen der $Mn(OH)$ -Einheit in der Region um 600 cm^{-1} voraus. Allerdings findet man zum einen im gemessenen Spektrum in dieser Region ($\pm 150\text{ cm}^{-1}$) keinerlei intensive Absorption, zum anderen stimmt der Fingerprint-Bereich im gemessenen Spektrum nicht mit jenem überein, den man bei Vorhandensein des organischen Fragments $\bullet CH_2CMe=CMe_2$ erwarten würde.

Aufgrund der beschriebenen Untersuchungen kann daher ausgeschlossen werden, dass es sich bei der entstandenen Verbindung um 9^R , 9^{*R} , 10^R , 11^R , 12^R , 12^{*R} oder 13^R handelt. Somit verbleiben als potentielle Reaktionsprodukte nur noch 7^R und 8^R . Sowohl 7^R als auch 8^R sind im 3 Zustand energetisch stabiler als im 1 Zustand. Die beiden optimierten 3 Strukturen sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

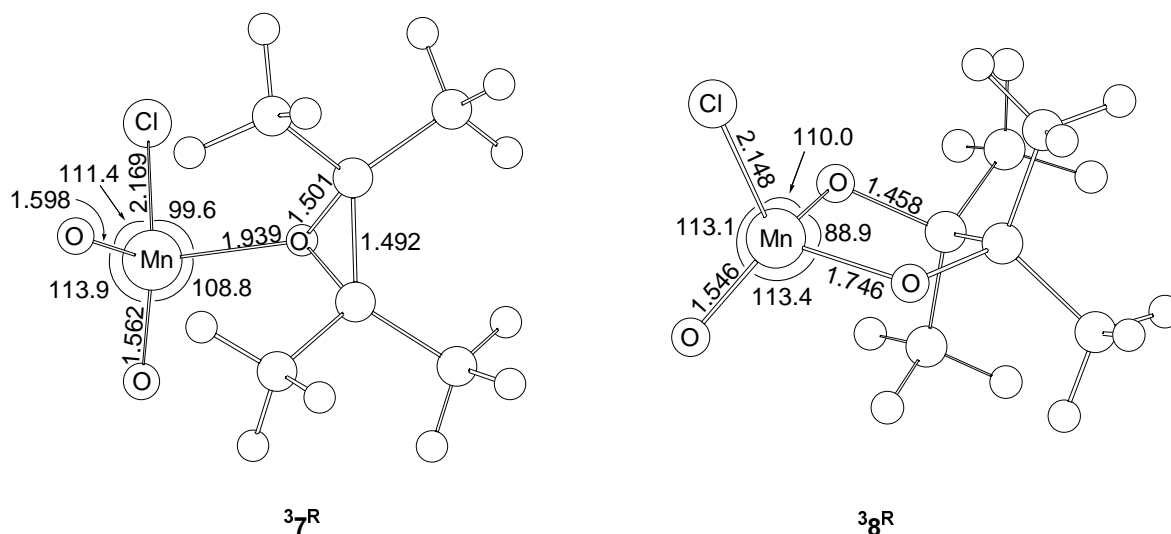


Abbildung 4.19: Mit DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d)) optimierte Strukturen von 37^R und 38^R . Die Einheit der angegebenen Bindungslängen ist [Å], die Bindungswinkel sind in [°] angegeben.

Für die Bildung von 37^R spricht die intensive Absorption bei 800 cm^{-1} , wie sie für Epoxide typisch ist. Betrachtet man dagegen die in Tabelle 4.5 zusammengestellten berechneten Freien Reaktionsenthalpien ($\Delta G(293.15\text{ K}, 10^{-6}\text{ atm})$) erkennt man leicht, dass 38^R die thermodynamisch mit Abstand stabilere Spezies darstellt. Aufgrund dessen wäre eigentlich die Bildung dieses [3+2]-Cycloadditionsproduktes zu erwarten. Dennoch kann wie im Folgenden dargestellt eine Zuordnung zugunsten des Epoxid-Komplexes **7** getroffen werden.

In Abbildung 4.20 wurden die berechneten IR-Spektren der Spezies 37^R sowie 38^R zusätzlich zum gemessenen IR-Spektrum aus der Umsetzung von Tetramethylethylen mit ^{18}O -angereichertem MnO_3Cl im unteren Bereich in Form roter und blauer Linien eingezeichnet.

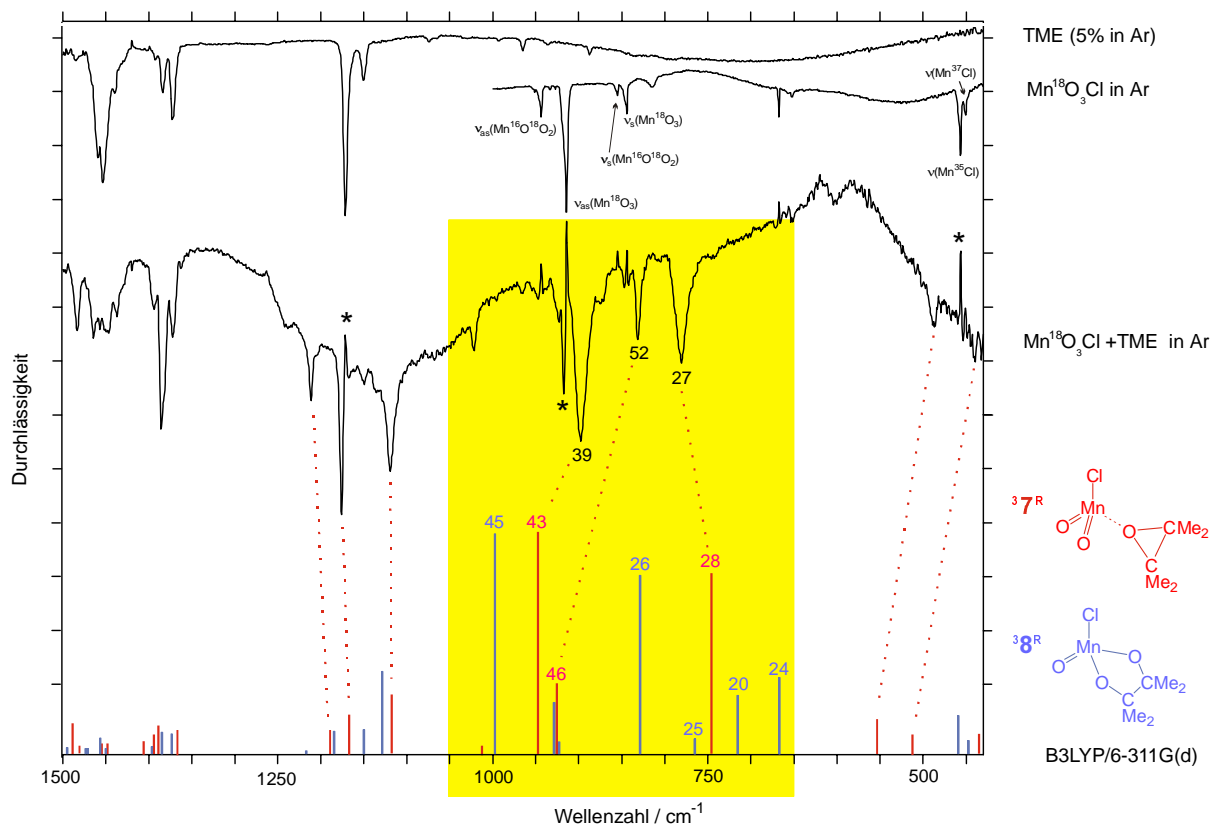


Abbildung 4.20: Obere, mittlere und untere Spur: siehe Abbildung 4.18. Zusätzlich sind hier in der unteren Region die berechneten IR-Spektren der optimierten Strukturen (B3LYP/6-311G(d)) von ³⁷R und ³⁸R eingezeichnet. Es wurde ein Skalierungsfaktor von 0.97 verwendet. Gelb unterlegt ist die wichtigste Region im Bereich von 650-1050 cm⁻¹.

In Übereinstimmung mit dem Experiment werden für ³⁷R drei intensive Banden mit starken ¹⁶O/¹⁸O-Isotopenverschiebungen vorhergesagt. Die intensivste Absorption bei 948 cm⁻¹ soll eine ¹⁶O/¹⁸O-Isotopenverschiebungen von 43 cm⁻¹ aufweisen, eine schwächere Absorption bei 925 cm⁻¹ eine Verschiebung um 46 cm⁻¹ und die wiederum recht intensive Absorption bei 746 cm⁻¹ eine Verschiebung um 28 cm⁻¹. Die Zuteilung der für ³⁷R berechneten Frequenzen zu den gemessenen Banden ist durch die punktierten Linien angedeutet. Sowohl das Bandenmuster als auch die Isotopenverschiebungen stimmen sehr gut mit dem Experiment überein. Der bei der Frequenzberechnung von Übergangsmetall-Verbindungen mit der Methode B3LYP/6-311G(d) bekannte Effekt, dass die Grundschwingungen von Metalloxo-Gruppierungen deutlich überschätzt werden, konnte auch hier beobachtet werden. Die Differenzen zwischen den experimentell gemessenen Absorptionen und den berechneten

Frequenzen für $\nu_s(\text{MnO}_2)$ bzw. für $\nu_{\text{as}}(\text{MnO}_2)$ betragen nach Skalierung mit dem Faktor 0.97 50 bzw. 107 cm^{-1} . Ähnlich große Abweichungen wurden auch für MnO_3Cl selbst gefunden.

	$\nu(\text{MnCl})$	$\nu_s(\text{MnO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{MnO}_2)$
Experiment ^[176]	459.6	892.1	955.2
B3LYP/6-311G(d) (Faktor 0.97)	468.0	1012.3	1064.6

Tabelle 4.6: Vergleich der literaturbekannten Schwingungsabsorptionen von gasförmigem MnO_3Cl mit den hier berechneten Frequenzen.

Für die Annahme, es handle sich bei der entstandenen Verbindung um ${}^3\mathbf{8}^{\text{R}}$, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment weit weniger gut. Der intensiven Bande bei 898 cm^{-1} wäre die Absorption bei 998 cm^{-1} zuzuordnen. Der Wert der berechneten Isotopenverschiebungen ($\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O}) = 45 \text{ cm}^{-1}$) würde gut mit dem experimentellen Wert ($\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O}) = 39 \text{ cm}^{-1}$) übereinstimmen. Im Bereich kleinerer Wellenzahlen fiel eine eindeutige Zuordnung der berechneten Frequenzen zu den gemessenen Banden jedoch deutlich schwerer. Es werden zwar Frequenzen im Bereich von 818 cm^{-1} vorhergesagt, jedoch zeigt keine dieser Frequenzen eine annähernd so starke Isotopenverschiebungen, wie jene der experimentell gefundenen Bande ($\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O}) = 52 \text{ cm}^{-1}$). Für ${}^3\mathbf{8}^{\text{R}}$ wurden zwei Frequenzen mittlerer Intensität, und zwar bei 716 bzw. 667 cm^{-1} , berechnet. Da im gemessenen Spektrum im Bereich zwischen 780-550 cm^{-1} aber überhaupt keine Banden zu finden sind, spricht dies gegen die Bildung des Glycolates ${}^3\mathbf{8}^{\text{R}}$.

Insgesamt betrachtet stimmen sowohl das Bandenmuster als auch die berechneten Isotopenverschiebungen für ${}^3\mathbf{8}^{\text{R}}$ deutlich weniger gut mit dem Experiment überein als für ${}^3\mathbf{7}^{\text{R}}$, was bedeutet, dass es sich bei der entstandenen Verbindung sehr sicher um ${}^3\mathbf{7}^{\text{R}}$ handelt.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

$^{18}\text{O}_3\text{MnCl}/$ TME	exp.: $\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O})$	ber.: $^{18}\text{O}-^3\mathbf{7}^{\text{R}}$	ber.: $\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O})$ für $^3\mathbf{7}^{\text{R}}$	ber.: $^{18}\text{O}-^3\mathbf{8}^{\text{R}}$	ber.: $\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O})$ für $^3\mathbf{8}^{\text{R}}$	Zuordnung
1483 (0.37)	0	1503 (0.08)	6			v (CH ₃)
		1489 (0.14)	0	1493 (0.03)	0	
1464 (0.40)	0	1481 (0.04)	0	1481 (0.04)	0	
				1474 (0.02)	0	
				1472 (0.02)	0	v (CH ₃)
1457 (0.37)	0	1455 (0.05)	0	1456 (0.07)	0	v (CH ₃)
1448 (0.37)	0	1448 (0.05)	0	1449 (0.02)	0	v (CH ₃)
1437 (0.30)		1406 (0.06)	0			
1393 (0.30)	0	1394 (0.09)	0	1394 (0.04)	0	v (CH ₃)
1388 (0.97)	0	1389 (0.13)	0	1384 (0.10)	1	
1372 (0.50)	0	1366 (0.11)	1	1372 (0.10)	0	v(CC)
1214 (0.37)	4	1189 (0.11)	1	1217 (0.02)	1	
1175 (0.90)	0	1167 (0.18)	0	1184 (0.11)	0	δ (CCC)
1115 (0.60)	5	1117 (0.27)	0	1149 (0.11)	1	ρ (CH ₃)
1022 (0.22)	2	1013 (0.04)	2	1128 (0.38)	1	
				998 (1)	45	v(Mn=O)
898 (1)	39	948 (1)	43			v _{as} (MnO ₂)
				925 (0.13)	4	
				922 (0.06)	1	
				829 (0.81)	26	v _{as} (MnO ₂ , Ring)
818 (0.47)	52	925 (0.32)	46			v _s (MnO ₂)
				765 (0.07)	25	v _s (MnO ₂ , Ring)
782 (0.62)	27	746 (0.82)	28			v _s (COC)
				716 (0.27)	20	v _{as} (MnO ₂ , Ring)/ v _{as} (C ₂ O ₂)
				667 (0.35)	24	v _s (MnO ₂ , Ring)/ v _s (C ₂ O ₂)
		554 (0.16)	10			
489 (0.22)	15	512 (0.09)	20	459 (0.18)	9	
		421 (0.41)	4	447 (0.16)	1	v(Mn-Cl)
		397 (0.08)	13	394 (0.09)	6	

Tabelle 4.7: Die nach der Co-Kondensation von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen/Argon (5 %) gemessenen Frequenzen, sowie die berechneten Frequenzen der DFT-optimierten Strukturen von $^3\mathbf{7}^{\text{R}}$ und $^3\mathbf{8}^{\text{R}}$ (B3LYP/6-311G(d)). Die in Klammern angegebenen Werte sind die relativen Intensitäten. Die Zuordnung der Frequenzen erfolgte aufgrund der theoretischen Resultate. Der gelb unterlegte Bereich entspricht dem in Abbildung 4.20.

Wie bereits erwähnt, wurden zu Beginn der Untersuchungen die Strukturoptimierungen und die folgenden Frequenzrechnungen mit der Kombination B3LYP/LANL2DZ durchgeführt. Dabei wurden ohne Anwendung eines Skalierungsfaktors mit 53 bzw. 84 cm^{-1} deutlich kleinere Abweichungen zwischen den experimentellen Banden und den für ^{37}R berechneten MnO_2 -Grundschnungen gefunden. In Abbildung 4.21 sind wie bereits zuvor die berechneten Spektren der Spezies ^{37}R sowie ^{38}R in das gemessene Spektrum aus der Umsetzung mit ^{18}O -angereichertem MnO_3Cl im unteren Bereich in Form roter und blauer Linien eingezeichnet. Sowohl das Bandenmuster im Bereich von 700-1000 cm^{-1} als auch die Isotopenverschiebung stimmen für ^{37}R bei Verwendung des Basissatzes LANL2DZ noch besser mit dem Experiment überein.

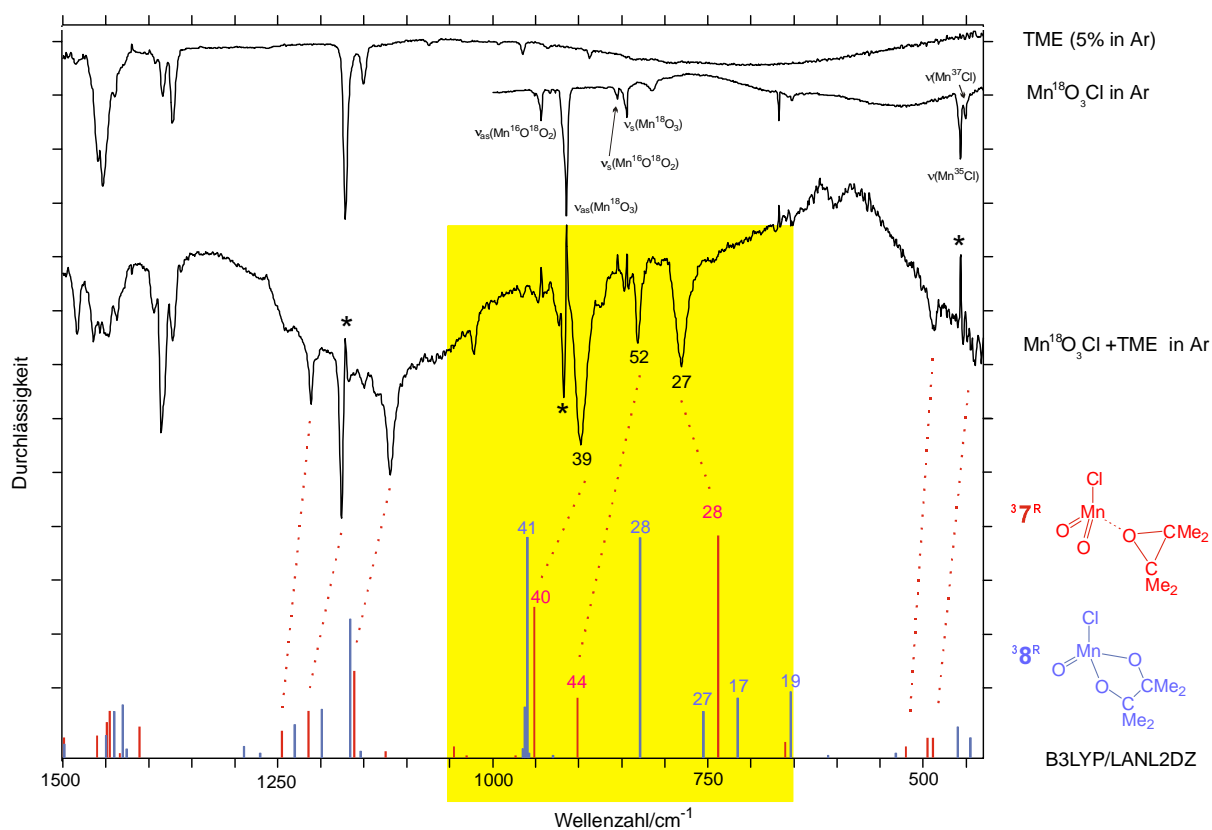


Abbildung 4.21: Obere, mittlere und untere Spur: siehe Abbildung 4.18. Zusätzlich sind hier in der unteren Region die berechneten IR-Spektren der optimierten Strukturen (B3LYP/LANL2DZ) von ^{37}R und ^{38}R eingezeichnet. Es wurde kein Skalierungsfaktor verwendet. Gelb unterlegt ist die wichtigste Region im Bereich von 650-1050 cm^{-1} .

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

$^{18}\text{O}_3\text{MnCl}/$ TME	exp.: $\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O})$	ber.: $^{18}\text{O}-^3\mathbf{7}^{\text{R}}$	ber.: $\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O})$ für $^3\mathbf{7}^{\text{R}}$	ber.: $^{18}\text{O}-^3\mathbf{8}^{\text{R}}$	ber.: $\Delta(^{16}\text{O}-^{18}\text{O})$ für $^3\mathbf{8}^{\text{R}}$	Zuordnung
1483 (0.37)	0	1530 (0.05)	0	1523 (0.06)	0	$\nu(\text{CH}_3)$
		1527 (0.04)	0	1506 (0.18)	0	
1464 (0.40)	0	1502 (0.07)	0	1500 (0.06)	0	
1457 (0.37)	0	1499 (0.09)	0	1450 (0.10)	0	$\nu(\text{CH}_3)$
1448 (0.37)	0	1461 (0.10)	0	1441 (0.21)	0	$\nu(\text{CH}_3)$
1437 (0.30)		1449 (0.16)	0	1431 (0.24)	0	
1393 (0.30)	0	1348 (0.21)	0	1427 (0.04)	0	$\nu(\text{CH}_3)$
1388 (0.97)	0	1438 (0.02)	0	1291 (0.05)	0	
1372 (0.50)	0	1412 (0.14)	1	1271 (0.02)	0	$\nu(\text{CC})$
1214 (0.37)	4	1245 (0.12)	1	1231 (0.15)	0	
1175 (0.90)	0	1214 (0.21)	0	1199 (0.22)	0	$\delta(\text{CCC})$
1115 (0.60)	5	1161 (0.39)	1	1166 (0.63)	1	$\rho(\text{CH}_3)$
1022 (0.22)	2	1045 (0.05)	1	1153 (0.03)	1	
				963 (0.04)	1	$\nu(\text{Mn}=\text{O})$
898 (1)	39	951 (0.68)	40	962 (0.23)	2	$\nu_{\text{as}}(\text{MnO}_2)$
				961 (1.00)	41	
				829 (1.00)	28	$\nu_{\text{as}}(\text{MnO}_2, \text{Ring})$
818 (0.47)	52	902 (0.27)	44			$\nu_{\text{s}}(\text{MnO}_2)$
				756 (0.21)	27	$\nu_{\text{s}}(\text{MnO}_2, \text{Ring})$
782 (0.62)	27	739 (1.00)	28			$\nu_{\text{s}}(\text{COC})$
						$\nu_{\text{as}}(\text{MnO}_2, \text{Ring})/$
				716 (0.27)	17	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O}_2)$
						$\nu_{\text{s}}(\text{MnO}_2, \text{Ring})/$
				657 (0.30)	19	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_2\text{O}_2)$
		495 (0.09)	17			
		489 (0.09)	12			
489 (0.22)	15	416 (0.15)	4	459 (0.14)	9	
		391 (0.10)	3	447 (0.09)	8	$\nu(\text{Mn}-\text{Cl})$
		378 (0.05)	4	389 (0.17)	4	
		359 (0.12)	2			

Tabelle 4.8: Die nach der Co-Kondensation von $^{18}\text{O}_3\text{MnCl}$ mit Tetramethylethylen/Argon (5 %) gemessenen Frequenzen, sowie die berechneten Frequenzen der DFT-optimierten Strukturen von $^3\mathbf{7}^{\text{R}}$ und $^3\mathbf{8}^{\text{R}}$ (B3LYP/LANL2DZ). Die in Klammern angegebenen Werte sind die relativen Intensitäten. Die Zuordnung der Frequenzen erfolgte aufgrund der theoretischen Resultate. Der gelb unterlegte Bereich entspricht dem in Abbildung 4.21.

Da sich allerdings gezeigt hat, dass der Basissatz LANL2DZ nicht zur Berechnung von Übergangszuständen geeignet ist, was aber im Verlauf der Untersuchungen unerlässlich war, wurde im weiteren Verlauf dieses Projektes aus Gründen der Konsistenz ausschließlich der Basissatz 6-311G(d) verwendet.

Aufgrund der sehr guten Übereinstimmungen zwischen den bis zu diesem Zeitpunkt erhaltenen berechneten und experimentell erhaltenen Werten war es sehr wahrscheinlich, dass es sich bei der gebildeten Verbindung um ${}^37\mathbf{R}$ handelt. Sowohl das für ${}^38\mathbf{R}$ berechnete Bandenmuster als auch die Isotopenverschiebungen können mit dem gemessenen IR-Spektrum nur schwer in Einklang gebracht werden. Um eine hypothetische Bildung von ${}^38\mathbf{R}$, die bei alleinigem Vergleich der berechneten Freien Reaktionsenthalpien zu erwarten wäre, endgültig auszuschliessen, wurde abschließend ein Experiment mit einer MnO_3Cl -Isotopomerenmischung durchgeführt, in der das Verhältnis der ${}^{16}\text{O}$ - zu ${}^{18}\text{O}$ -Atome innerhalb der Moleküle variiert. Neben reinem ${}^{16}\text{O}_3\text{MnCl}$ findet man in einer solchen Isotopomerenmischung also auch ${}^{16}\text{O}_2{}^{18}\text{OMnCl}$ sowie ${}^{16}\text{O}{}^{18}\text{O}_2\text{MnCl}$ (reines ${}^{18}\text{O}_3\text{MnCl}$ entstand in zu geringem Anteil, um es IR-spektroskopisch detektieren zu können). Von Interesse sind diejenigen Moleküle, in denen sowohl ${}^{16}\text{O}$ - als auch ${}^{18}\text{O}$ -Atome vorhanden sind, also ${}^{16}\text{O}_2{}^{18}\text{OMnCl}$ und ${}^{16}\text{O}{}^{18}\text{O}_2\text{MnCl}$.

Die IR-Bande, die im Folgenden diskutiert wird, ist jene bei 782 cm^{-1} aus der Umsetzung von Tetramethylethylen mit ${}^{18}\text{O}_3\text{MnCl}$ (in der Umsetzung mit ${}^{16}\text{O}_3\text{MnCl}$ findet man sie bei 809 cm^{-1}). Würde diese Bande zu ${}^38\mathbf{R}$ gehören, müsste sie einer der berechneten Frequenzen bei 829 , 756 , 716 bzw. 657 cm^{-1} zugeordnet werden. Diese weisen allesamt eine Isotopenverschiebung $\Delta({}^{16}\text{O}-{}^{18}\text{O})$ im Bereich von $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ auf. Wie man bei Betrachten der Atomverschiebungsvektoren der berechneten Frequenzen (unter Zuhilfenahme des Visualisierungsprogrammes GaussView^[182]) erkennt, gehören diese vier Banden alle zu Ringschwingungen des Glycolat-Ringes, bei denen *beide* Sauerstoff-Atome beteiligt sind. Bei einer Mischung von ${}^{16}\text{O}_3\text{MnCl}$, ${}^{16}\text{O}_2{}^{18}\text{OMnCl}$ sowie ${}^{16}\text{O}{}^{18}\text{O}_2\text{MnCl}$ im Verhältnis $1:1.8:1$ ist im IR-Spektrum eine Aufspaltung in drei unterscheidbare Banden zu erwarten, und zwar für die drei möglichen Fälle, dass *zwei* ${}^{16}\text{O}$ -Atome im Glycolat-Ring enthalten sind, *zwei* ${}^{18}\text{O}$ -Atome oder aber *ein* ${}^{16}\text{O}$ - und *ein* ${}^{18}\text{O}$ -Atom. Das aufgrund der verwendeten Isotopomerenmischung zu erwartende Verhältnis ist $4.8:5.6:1$. Jede der vier Absorptionen bei 829 , 756 , 716 und 657 cm^{-1} müsste demnach in ein Triplet dieses Intensitätsverhältnisses aufspalten, in dem jeweils die mittlere Bande die intensivste ist.

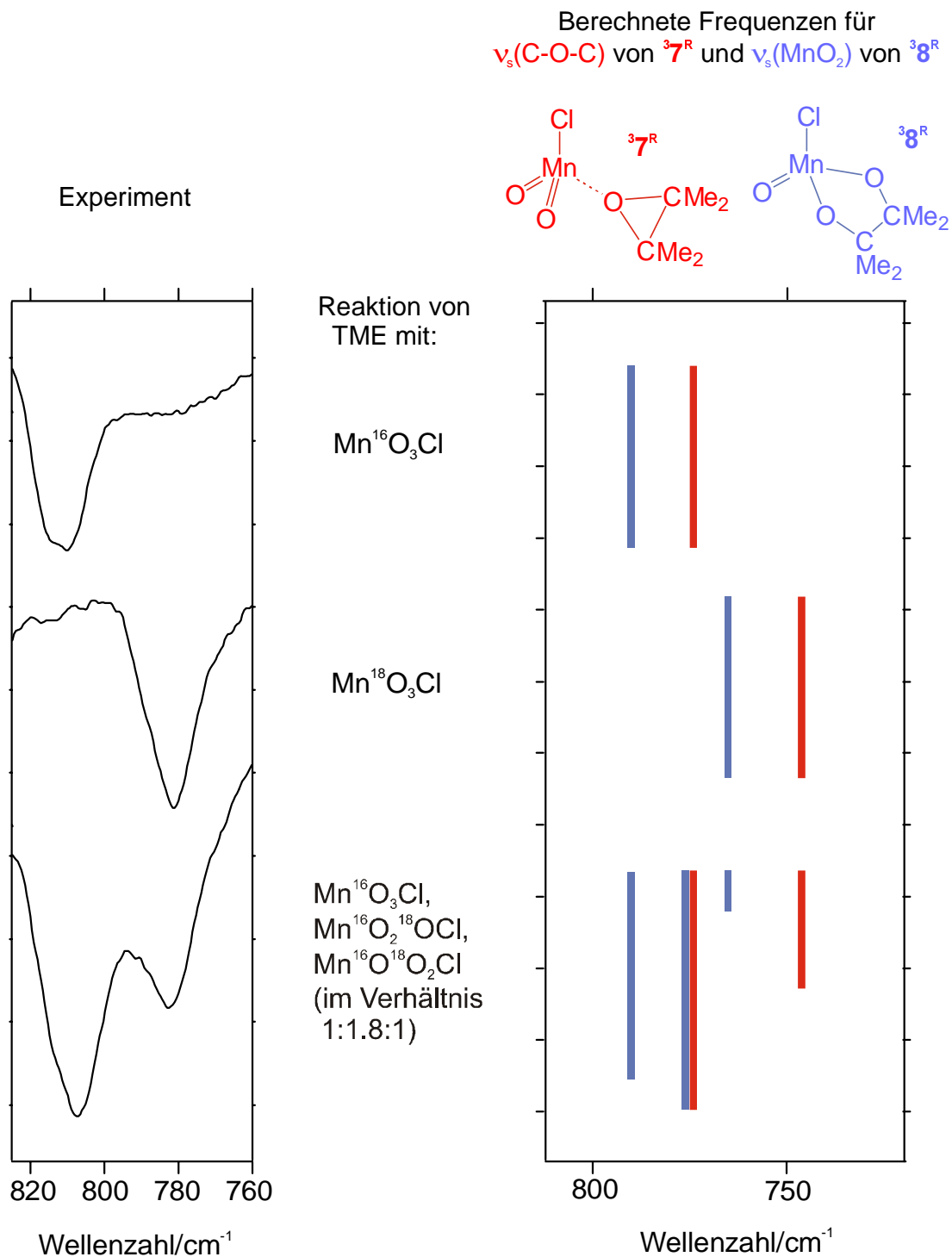


Abbildung 4.22: **Links:** Oben die gemessene Banden bei 809 cm^{-1} der Umsetzung von Tetramethylethylen mit ${}^{16}\text{O}_3\text{MnCl}$, in der Mitte die entsprechende Bande bei 782 cm^{-1} (${}^{16}\text{O}_3\text{MnCl}$), und unten die gemessenen Banden bei Verwenden der Isotopomerenmischung von ${}^{16}\text{O}_3\text{MnCl}$, ${}^{16}\text{O}_2^{18}\text{OMnCl}$ und ${}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2\text{MnCl}$ im Verhältnis 1:1.8:1. **Rechts:** Die berechneten (B3LYP/6-311G(d)) Bandenmuster für alle drei Situation, jeweils für die Annahme, es handle sich entweder um ${}^37^{\text{R}}$ (rot) ($\nu_s(\text{C-O-C})$) oder um ${}^38^{\text{R}}$ (blau) ($\nu(\text{MnO}_2)$).

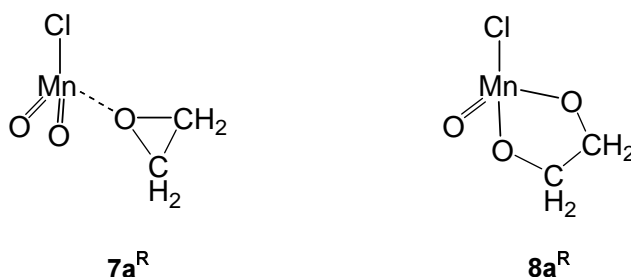
In Abbildung 4.22 ist dies exemplarisch für eine der Absorptionen dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung zeigen die roten Intensitätsbalken die theoretisch zu erwartende Aufspaltung. Handelt es sich bei dem matrixisolierten Produkt hingegen um den Epoxidkomplex ${}^3\mathbf{7}^{\mathbf{R}}$, dann ist der experimentell gefundenen Bande bei 782 cm^{-1} eine berechnete Frequenz bei ca. 750 cm^{-1} zuzuordnen, bei der es sich um eine Ringstreckschwingung des Epoxid-Ringes handelt. Bei der Verwendung der oben beschriebenen MnO_3Cl -Isotopomerenmischung sind dann zwei Banden zu erwarten, und zwar jeweils eine für den Fall, dass ein ${}^{16}\text{O}$ - oder aber ein ${}^{18}\text{O}$ -Atom im Epoxid-Ring vorhanden ist.

Wie in Abbildung 4.22 zu sehen, findet man nach dem Einsatz der oben beschriebenen Isotopomerenmischung tatsächlich nur die beiden aus den Umsetzungen mit den „isotopeneinen“ MnO_3Cl -Verbindungen bereits bekannten Banden bei 809 und 782 cm^{-1} . Dies ist ein deutliches Indiz dafür, dass es sich bei der isolierten Verbindung um den Epoxid-Komplex ${}^3\mathbf{7}^{\mathbf{R}}$ handelt. Untermauert wird dies zudem durch den Vergleich mit den IR-spektroskopischen Daten der Umsetzung von CrO_2Cl_2 mit Tetramethylethylen.^[65] Bei Verwendung von ${}^{18}\text{O}_2\text{CrCl}_2$ entsteht dabei ein Komplex aus ${}^{18}\text{O}$ -Tetramethylethylenoxid und ${}^{18}\text{O}=\text{CrCl}_2$. Die Ringstreckschwingung des Epoxid-Ringes absorbiert hier bei 788 cm^{-1} , die zugehörige Isotopenverschiebung $\Delta({}^{16}\text{O}-{}^{18}\text{O})$ beträgt 28 cm^{-1} . Diese Werte stimmen sehr gut mit den in dieser Arbeit gefundenen (782 cm^{-1} ; $\Delta({}^{16}\text{O}-{}^{18}\text{O}) = 27\text{ cm}^{-1}$) überein.

Da es nun sicher ist, dass es sich bei der isolierten Verbindung um ${}^3\mathbf{7}^{\mathbf{R}}$ handelt, wird diese im Folgenden als ${}^3\mathbf{7}$ bezeichnet. Dass $\mathbf{7}$ tatsächlich als Triplet vorliegt ist recht sicher: Im Singulett-Zustand würden die zwei relevanten Elektronen ein schwach antibindendes $\text{Mn}=\text{O}-\pi^*$ -Orbital besetzen, während sich im Triplet-Zustand eines von beiden in einem stärker antibindenden $\text{Mn}=\text{O}$ -Orbital aufhält. Dies führt dazu, dass $\text{Mn}=\text{O}$ -Bindungen im Singulett-Zustand stärker sind, und demnach bei höheren Wellenzahlen zu finden sein sollten. Die zu ${}^1\mathbf{7}^{\mathbf{R}}$ durchgeführte Frequenzrechnung zeigt, dass die Differenz der $\nu(\text{Mn}=\text{O})$ -Valenzschwingungen zwischen ${}^1\mathbf{7}^{\mathbf{R}}$ und ${}^3\mathbf{7}^{\mathbf{R}}$ bei 70 cm^{-1} liegt. Das berechnete Spektrum von ${}^3\mathbf{7}$ passt also viel besser zum gemessenen Spektrum als das von ${}^1\mathbf{7}^{\mathbf{R}}$. Im übrigen kann man fast grundsätzlich davon ausgehen, dass sich das isolierte Molekül in dem Spinzustand befindet, in dem es energetisch am stabilsten ist.

4.3.1.5 DFT-Rechnungen zur Thermodynamik und Kinetik des Systems MnO₃Cl/Ethylen

Nachdem gesichert ist, dass es sich bei dem Produkt der Reaktion von MnO₃Cl mit Tetramethylethylen um den Epoxidkomplex ³7 handelt, stellt sich die Frage, *warum* es zur Bildung dieses [2+1]- statt des thermodynamisch stabileren [3+2]-Cycloadditionsproduktes kommt. Um den Ausgang der Reaktion zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen an dem System MnO₃Cl/Ethylen durchgeführt. Die Reduktion der Anzahl der Atome und damit der Freiheitsgrade beim Ersetzen der vier Methylgruppen des Tetramethylethylen-Moleküls durch vier Protonen hin zum Ethylen-Molekül verringert die benötigte Rechenzeit zur „Erforschung“ der Potentialhyperfläche drastisch. Bei der Berechnung eines Moleküls mit C₁-Symmetrie mit Hilfe von DFT-Methoden steigt die benötigte Rechenzeit etwa proportional N² bis N³ (N = Anzahl der Atome).^[76] Zur Kennzeichnung der Molekül-Strukturen, die sich auf die ausschließlich berechnete Reaktion mit Ethylen beziehen, wird im Folgenden, wie in Schema 4.15 ersichtlich, das Kürzel „a“ verwendet. Schema 4.15 zeigt die Produkte der [2+1]- sowie der [3+2]-Cycloadditionsreaktion von Ethylen an MnO₃Cl. Auch hier ist in beiden Fällen der Triplett-Zustand stabiler als der Singulett-Zustand. ³7a^R ist 36 kJ/mol stabiler als ¹7a^R und stellt somit sicherlich der Grundzustand dieses Epoxid-Komplexes dar. ³8a^R ist seinerseits um 51 kJ/mol günstiger als ¹8a^R.



Schema 4.15: Die beiden hypothetischen Produkte ^{7a}R und ^{8a}R der Reaktion von MnO₃Cl mit Ethylen.

Wie man aufgrund seines d⁰-Zustandes erwarten kann, liegt MnO₃Cl im Grundzustand als Singulett vor. Der Triplett-Zustand ist energetisch um 86 kJ/mol höher gelegen. Da die Temperatur aller Teile der Matrixisoliationsanlage entweder jener der Umgebung entsprach

oder durch die Kühlung deutlich darunter lag, kann man davon ausgehen, dass die Reaktionen von MnO_3Cl aus dem Singulett-Zustand heraus begonnen haben.

Der erste Teil der Reaktion, die zu ${}^3\mathbf{7a}^{\text{R}}$ führt, ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Das Ethylen-Molekül nähert sich dem O-Atom einer $\text{Mn}=\text{O}$ -Einheit unsymmetrisch an. Noch bevor der Übergangszustand ($\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm}) = +119 \text{ kJ/mol}$; $\Delta E^\ddagger = +43 \text{ kJ/mol}$) erreicht wird, dessen Überschreiten dann unvermeidlich zur Bildung von ${}^1\mathbf{7a}^{\text{R}}$ führen würde, kommt es zu einem Intersystem-Crossing von der Singulett- auf die Triplet-Potentialhyperfläche.

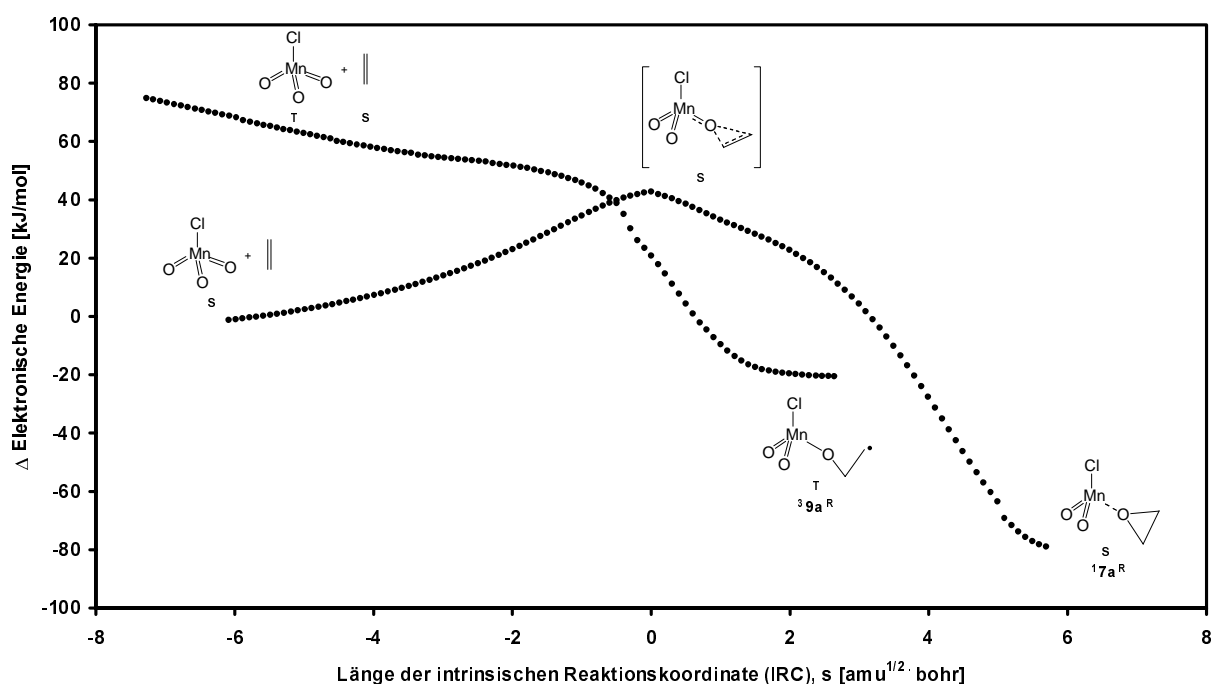


Abbildung 4.23: Energieprofil für die zur Epoxidierung von Ethylen führenden Reaktionen. Abgebildet sind die intrinsischen Reaktionskoordinaten für die Reaktionen von ${}^1\text{MnO}_3\text{Cl}$ bzw. ${}^3\text{MnO}_3\text{Cl}$ jeweils mit ${}^1\text{Ethylen}$. Es kommt zu einem Intersystem-Crossing von der Singulett- auf die Triplet-Potentialhyperfläche und intermediär bildet sich somit das Radikal-Alkoxid ${}^3\mathbf{9a}^{\text{R}}$.

Ermöglicht wird ein solches Überkreuzen von Potentialhyperflächen unterschiedlicher Multiplizität durch die Bildung oder Vernichtung von Spin-Drehimpulsen, was durch die Spin-Bahn-Kopplung erreicht wird.^[82] So entsteht intermediär die Radikal-Verbindung $(\text{O})_2\text{ClMnOCH}_2\text{CH}_2\bullet$ ${}^3\mathbf{9a}^{\text{R}}$. Das Auftreten dieses Radikals bedeutet, dass es sich bei der Sauerstoffübertragung um keine konzertierte Reaktion handelt. Die Freie Enthalpie von ${}^3\mathbf{9a}^{\text{R}}$ ist um 36 kJ/mol höher gelegen als diejenige der Edukte.

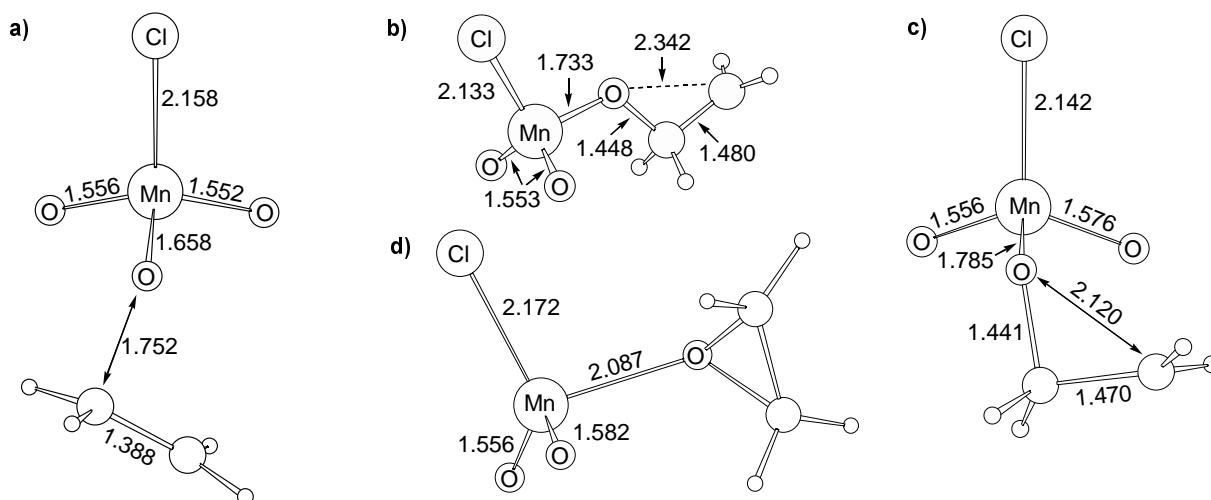


Abbildung 4.24: DFT-optimierte (B3LYP/6-311G(d)) Strukturen ausgewählter Minima und Maxima auf der Potentialhyperfläche des Systems MnO_3Cl -Ethylen (Bindungslängen in [Å]). a) Struktur des Singulett-Übergangszustandes der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion, die zur Radikal-Verbindung ${}^3\mathbf{9a}^{\text{R}}$ führt. b) Struktur der Radikal-Verbindung ${}^3\mathbf{9a}^{\text{R}}$. c) Der Triplett-Übergangszustand der Reaktion von ${}^3\mathbf{9a}^{\text{R}}$ zum Epoxid-Komplex ${}^3\mathbf{7a}^{\text{R}}$. d) Struktur des Epoxid-Komplexes ${}^3\mathbf{7a}^{\text{R}}$.

Im nächsten Schritt wird das am endständigen C-Atom lokalisierte Radikal vom Alkoxid-Sauerstoff-Atom abgefangen und man gelangt schließlich zu ${}^3\mathbf{7a}^{\text{R}}$. Der Übergangszustand des letzten Schrittes liegt energetisch nur um 19 kJ/mol ($\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$) höher als ${}^3\mathbf{9a}^{\text{R}}$. Sowohl die optimierten Strukturen der beiden Übergangszustände, die zu ${}^3\mathbf{9a}^{\text{R}}$ und ${}^3\mathbf{7a}^{\text{R}}$ führen als auch ${}^3\mathbf{9a}^{\text{R}}$ und ${}^3\mathbf{7a}^{\text{R}}$ sind in Abbildung 4.24 dargestellt.

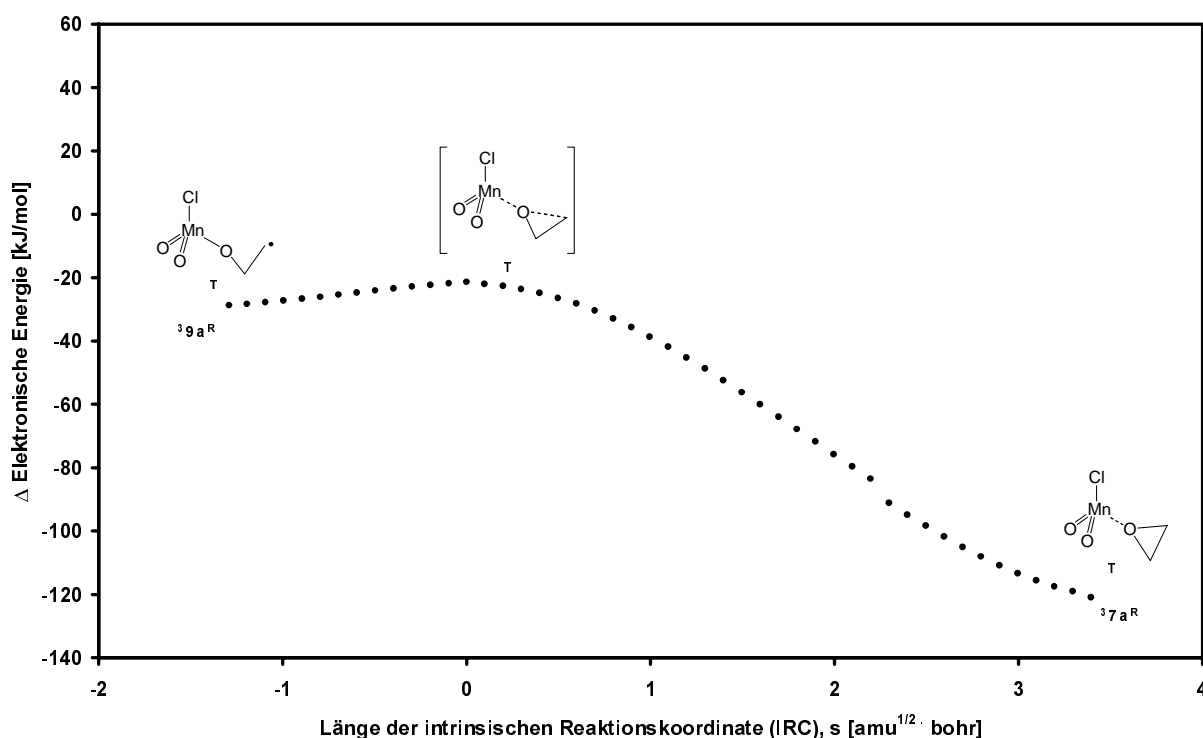


Abbildung 4.25: Energieprofil für die abschließende, zur Epoxidierung von Ethylen führende Reaktion. Abgebildet ist die intrinsische Reaktionskoordinate für die Reaktionen $^39a^R$ zum Ethylenoxid-Komplex $^37a^R$.

Schaut man sich die optimierte Struktur von $^39a^R$ an, könnte man meinen, dass statt des beschriebenen Mechanismus' auch ein intramolekulares Abfangen des Radikals über eine zweite Mn=O-Einheit stattfinden könnte, was zur Bildung von $^38a^R$ führen würde. Dass es nicht dazu kommt, liegt zum einen an der viel größeren Distanz zwischen dem endständigen C-Radikal und den O-Atomen der MnO₂-Einheit, verglichen mit dem Abstand zwischen dem C-Radikal und dem Alkoxid-O-Atom (siehe Abbildung 4.24), zum anderen ist die berechnete Spindichte am Alkoxid-Sauerstoff-Atom (0.025290) höher als an den Oxo-Sauerstoff-Atomen (-0.062405 bzw. -0.062415).

Wie bei der Reaktion mit Tetramethylethylen ist auch bei der Reaktion mit Ethylen das Glycolat das thermodynamisch stabilere Produkt, die Differenz der Freien Enthalpie zwischen $^37a^R$ und $^38a^R$ beträgt 137 kJ/mol. Der Übergangszustand, der von den Edukten zu $^38a^R$ führt, wurde auf der Singulett-Potentialhyperfläche lokalisiert.

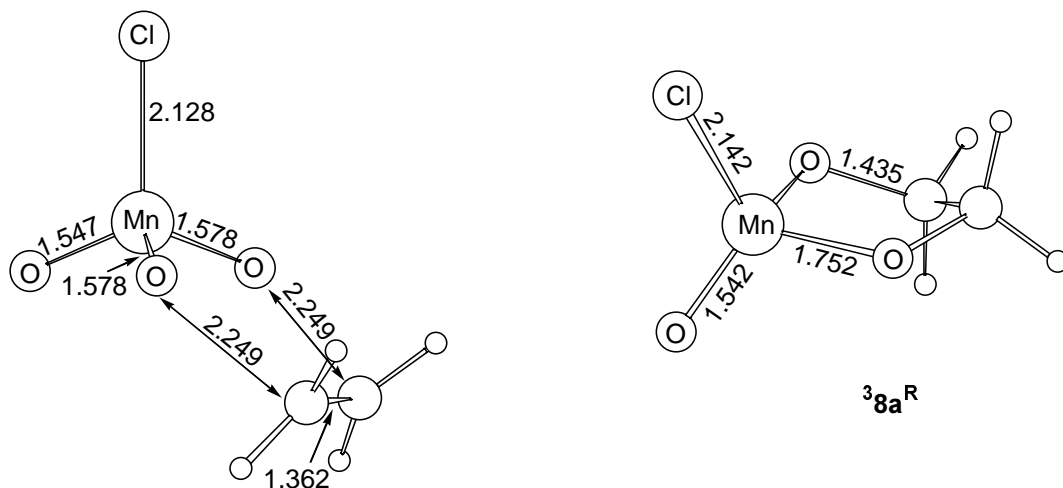


Abbildung 4.26: DFT-optimierte (B3LYP/6-311G(d)) Strukturen des Singulett-Übergangszustandes der [3+2]-Cycloadditionsreaktion von Ethylen an MnO_3Cl und des hypothetischen Triplett-Produktes ${}^3\mathbf{8a}^{\text{R}}$ (Bindungslängen in [Å]).

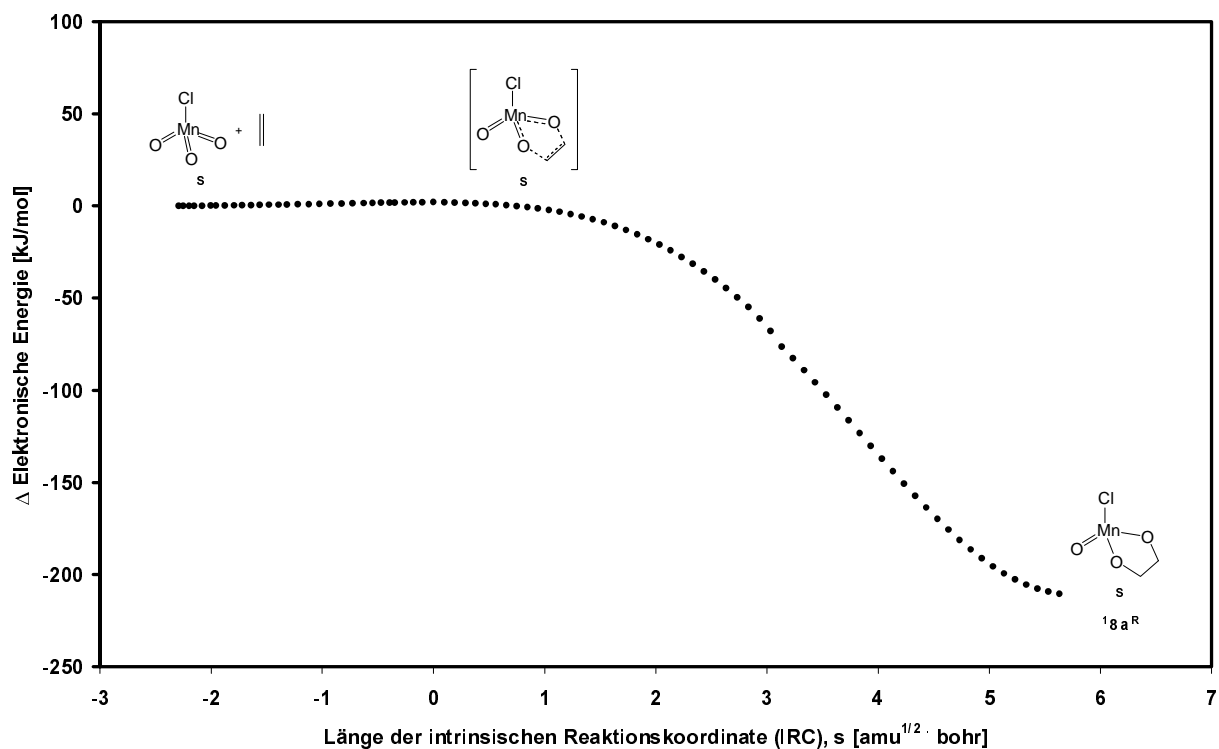


Abbildung 4.27: Energieprofil der [3+2]-Cycloadditionsreaktion von Ethylen an MnO_3Cl . Abgebildet ist die intrinsische Reaktionskoordinate für die Reaktion der Edukte aus dem Singulett-Zustand zum Glycolat ${}^1\mathbf{8a}^{\text{R}}$.

Bei der [3+2]-Cycloaddition handelt es sich um einen konzertierten Reaktionsmechanismus, der Übergangszustand ist C_s -symmetrisch. Die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$ beträgt 75 kJ/mol.

Wie aus Abbildung 4.27 ersichtlich, ist die Differenz der elektronischen Energie zu derjenigen der Edukte äußerst gering. Offensichtlich resultiert der hohe Wert der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger von +75 kJ/mol ($293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm}$) in erster Linie aus dem Entropie-Term, d. h. aus der Verringerung der Freiheitsgrade als Folge der wie erwähnt hohen Symmetrie (C_s) des Übergangszustandes.

Ein Vergleich der Freien Reaktionsenthalpien und der Freien Aktivierungsenthalpien zeigt, dass die Bildung von ${}^3\mathbf{8a}^R$ nicht nur thermodynamisch, sondern auch kinetisch begünstigt sein sollte. Das komplette Reaktionsprofil für das System MnO_3Cl /Ethylen ist in der folgenden Abbildung 4.28 zusammengefasst.

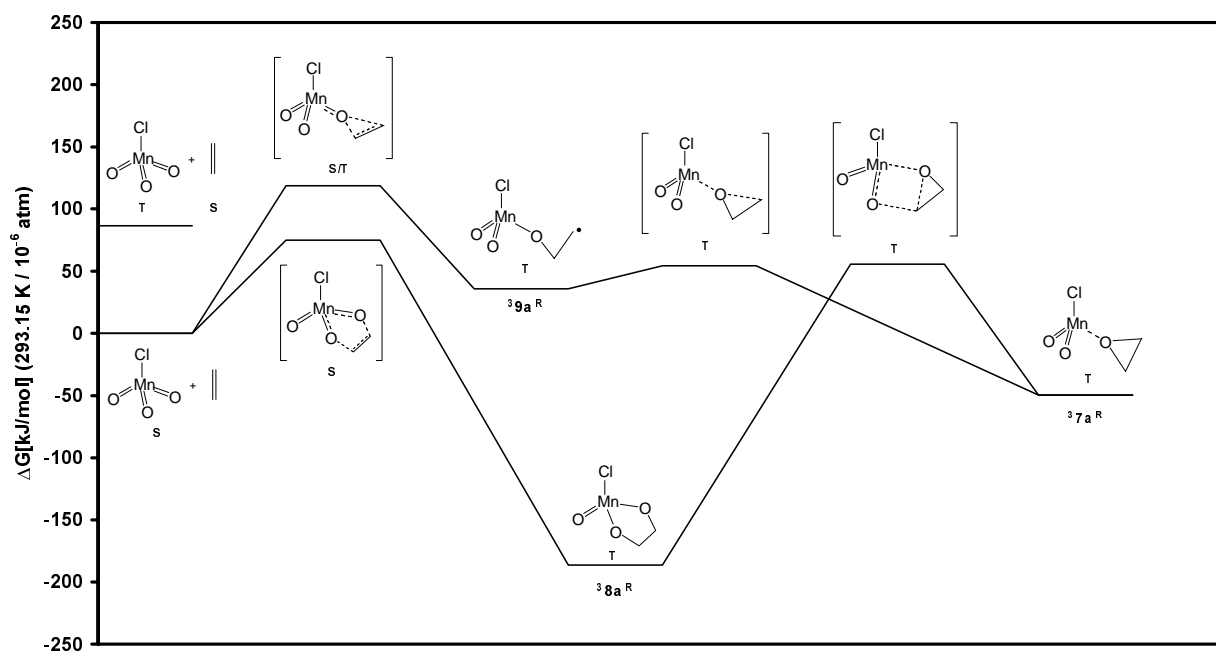


Abbildung 4.28: Reaktionsprofil für die vorgeschlagenen Mechanismen der Reaktionen von MnO_3Cl und Ethylen zu ${}^3\mathbf{7a}^R$ bzw. ${}^3\mathbf{8a}^R$.

Eine Umwandlung von ${}^3\mathbf{8a}^R$ zum thermodynamisch instabileren ${}^3\mathbf{7a}^R$ ist auszuschließen. Die berechnete Freie Aktivierungsenthalpie für diese Reaktion beträgt 242 kJ/mol ($\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$). Die Struktur des optimierten Übergangszustandes und die zugehörige intrinsische

Reaktionskoordinate (bei der der Reaktionsverlauf gegen die Änderung der elektronischen Energie aufgetragen ist) sind in Abbildung 4.29 bzw. Abbildung 4.30 dargestellt.

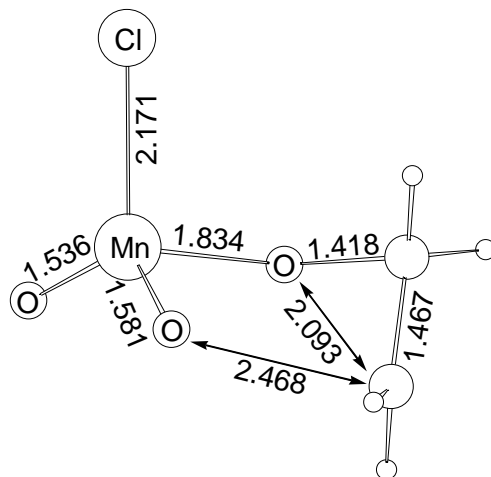


Abbildung 4.29: DFT-optimierte (B3LYP/6-311G(d)) Struktur des Triplett-Übergangszustandes der Reaktion, die ${}^37\mathbf{a}^R$ und ${}^38\mathbf{a}^R$ miteinander verbindet (Atomabstände in [Å]).

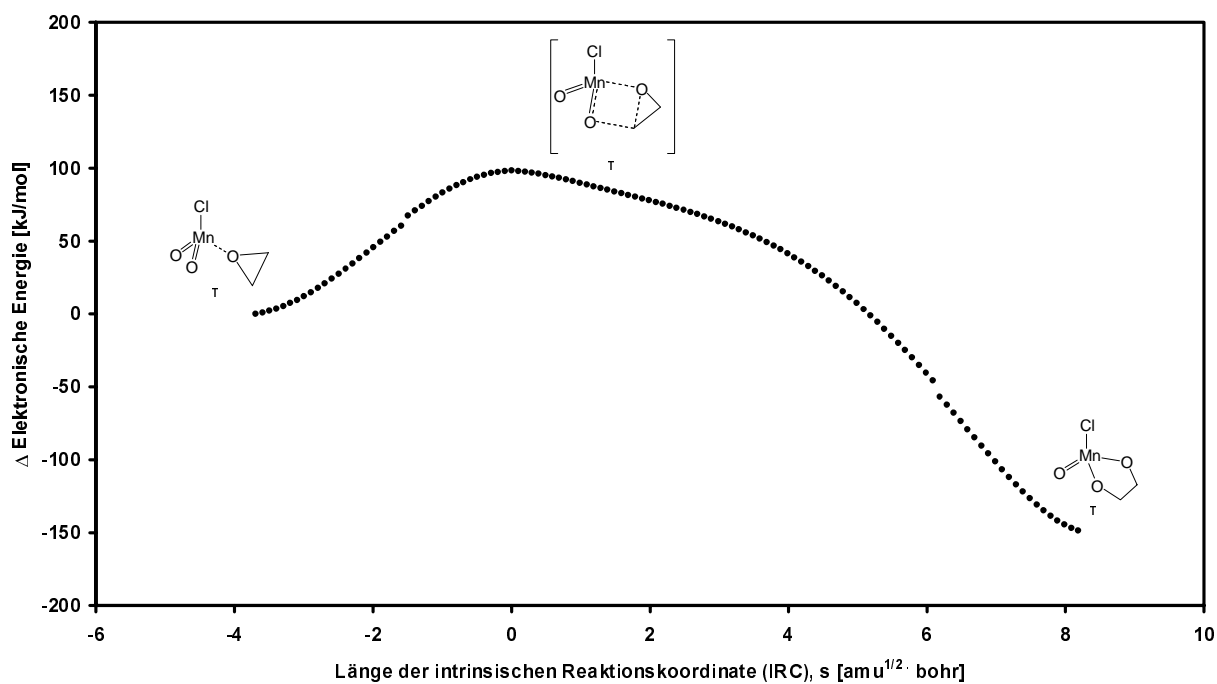


Abbildung 4.30: Energieprofil der Umlagerung von ${}^37\mathbf{a}^R$ zu ${}^38\mathbf{a}^R$. Die Aktivierungsenergie ausgehend von ${}^38\mathbf{a}^R$ ist so hoch, dass man eine Umwandlung zum thermodynamisch instabileren Epoxid-Komplex ${}^37\mathbf{a}^R$ ausschließen kann.

4.3.1.6 Kinetik des Systems MnO₃Cl/Tetramethylethylen

Obwohl die Vereinfachung des Systems durch den Ersatz der Methylgruppen durch Protonen sicherlich dazu geeignet ist, Tendenzen und *relative* Stabilitäten möglicher Produkte eines Reaktionstyps zueinander vorherzusagen, ist doch zu erwarten, dass die *absoluten* Energiedifferenzen deutlich variieren. Der Vergleich bestätigt dies. Die Differenz der Freien Reaktionsenthalpien zwischen den Verbindungen ³7a^R und ³8a^R im System MnO₃Cl/Ethylen ist um 21 kJ/mol größer als die entsprechende Differenz zwischen ³7^R und ³8^R in dem System MnO₃Cl/Tetramethylethylen. Des weiteren zeigen die berechneten Freien Reaktionsenthalpien, dass die Reaktion mit Tetramethylethylen stärker exotherm verläuft.

Die Arbeitsgruppe um N. Rösch hat unlängst DFT-Studien zu [3+2]-Cycloadditionen von Ethylen mit diversen Übergangsmetalloxo-Verbindungen durchgeführt. Dabei gelang es ihnen, einen allgemein gültigen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsbarriere und der Reaktionsenthalpie herauszustellen:^[183] Wie aufgrund der Marcus-Theorie^[184] zu erwarten war, besteht zwischen diesen beiden Größen tatsächlich ein direkter Zusammenhang. Je stärker exotherm eine Reaktion verläuft, desto niedriger ist der dazugehörige Übergangszustand. Aufgrund dieses Befundes ist zu erwarten, dass der Übergangszustand der stärker exotherm verlaufenden [3+2]-Cycloadditionsreaktion von MnO₃Cl mit Tetramethylethylen ebenfalls niedriger liegt, als derjenige für die Cycloadditionsreaktion mit Ethylen. Ein entsprechender Trend ist bei den [2+1]-Cycloadditionsreaktionen, die zu den Epoxidkomplexen ³7 bzw. ³7a führen, zu vermuten.

Das Ergebnis der Optimierung des ¹Übergangszustandes, dessen Überschreiten zu ¹7 führen würde, bestätigt diese Vermutungen. Die Freie Aktivierungsenthalpie beträgt lediglich 62 kJ/mol ($\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$). Im Vergleich dazu beträgt die entsprechende Freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion mit Ethylen 119 kJ/mol ($\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$). Abbildung 4.31 zeigt die optimierte Struktur des ¹Übergangszustandes der [2+1]-Cycloadditionsreaktion von MnO₃Cl mit Tetramethylethylen.

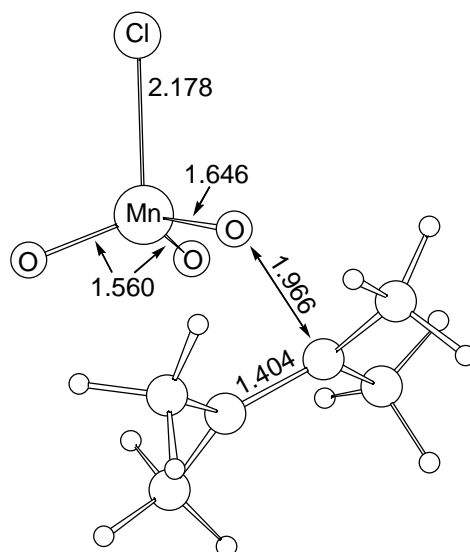


Abbildung 4.31: DFT-optimierte (B3LYP/6-311G(d)) Struktur des Singulett-Übergangszustandes der [2+1]-Cycloadditionsreaktion von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen (Bindungslängen in [Å]).

Unter der Voraussetzung eines zu der Reaktion mit Ethylen identischen Reaktionsmechanismus' liegt der gefundene Übergangszustand energetisch nur wenig höher als jener Punkt, an dem der Wechsel von der Singulett- auf die Triplett-Potentialhyperfläche stattfindet (vergleiche Abbildung 4.23) und sollte damit ein gutes Maß für die tatsächliche Aktivierungsbarriere sein. Die Erniedrigung der Freien Aktivierungsenthalpie um 57 kJ/mol im Vergleich zum System MnO_3Cl /Ethylen verdeutlicht den starken induktiven Effekt, den die Methyl-Gruppen ausüben, wodurch die Elektronendichte der olefinischen C=C-Doppelbindung und damit deren Reaktivität erhöht wird.

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1.5 erwähnt, ist bei der berechneten [3+2]-Cycloaddition des Systems MnO_3Cl /Ethylen der Betrag der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger vermutlich in erster Linie auf den Entropie-Term der Gibbs-Funktion zurückzuführen ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$). Der noch geringere Anstieg der elektronischen Energie bei dem System MnO_3Cl /Tetramethylethylen machte es unmöglich, den entsprechenden Übergangszustand mit den zur Verfügung stehenden Mitteln zu lokalisieren. Um dennoch abzuschätzen, wo dieser Übergangszustand auf der Potentialhyperfläche in etwa zu finden ist, wurde in einer Serie von fünf Schritten Tetramethylethylen symmetrisch (entsprechend der optimierten Geometrie des Übergangszustandes der Reaktion mit Ethylen sowie nach dem Vorbild zahlreicher anderer, in der Literatur beschriebener [3+2]-Additionen von Olefinen an Metalloxo-Verbindungen^[63, 179]

^{185]}) an eine MnO₂-Einheit angenähert und die jeweilige Struktur mit fixierten C–O-Abständen optimiert. Die berechnete Freie Aktivierungsenthalpie ($\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$) des so angenäherten Übergangszustandes liegt bei 62 kJ/mol.

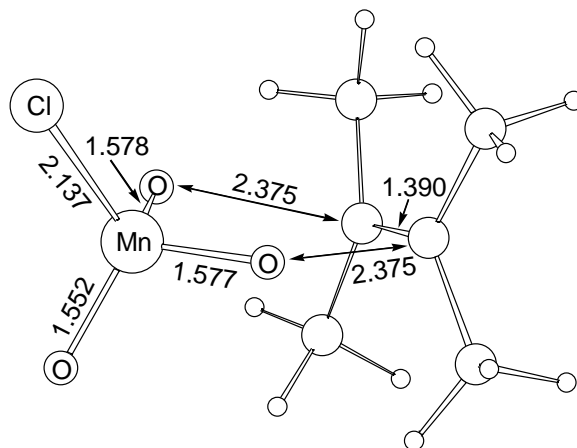


Abbildung 4.32: Durch Variation der C–O-Abstände mit DFT-Methoden (B3LYP/6-311G(d)) angenäherter Übergangszustand der [3+2]-Cycloadditionsreaktion von MnO₃Cl mit Tetramethylethylen (Bindungslängen in [Å]). Die beiden C–O-Abstände (2.375 Å) sind fixiert.

Im Vergleich dazu liegt die Freie Aktivierungsenthalpie des Übergangszustandes der [3+2]-Additionsreaktion mit Ethylen bei 75 kJ/mol ($\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$). Da dieses berechnete Maximum auf der Potentialhyperfläche durch eine analog durchgeführte, schrittweise Annäherung von Ethylen an eine MnO₂-Einheit von MnO₃Cl innerhalb eines Fehlers von ± 1 kJ/mol sehr gut lokalisiert werden kann, ist davon auszugehen, dass auch das wie beschrieben angenäherte Maximum für die Reaktion mit Tetramethylethylen nicht stark vom tatsächlichen Übergangszustand abweicht.

	$\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$	$\Delta G(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$
³ 7a ^R	+ 119	- 50
³ 7 ^R	+ 62	- 85
³ 8a ^R	+ 75	- 186
³ 8 ^R	+62 (angenähert)	- 200

Tabelle 4.9: Vergleich der berechneten Freien Aktivierungsenthalpien ($\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$) und der Freien Reaktionsenthalpien ($\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}, 10^{-6} \text{ atm})$) der Reaktionen von MnO₃Cl mit Ethylen bzw. Tetramethylethylen (alle Werte in [kJ/mol]).

Die beschriebenen Befunde hinsichtlich der Kinetik lassen trotz der verwendeten Näherungen sowie möglicher, durch die gewählten Methoden bedingten Fehler im Bereich von einigen kJ/mol vermuten, dass die Aktivierungsenergien der beiden konkurrierenden Reaktionen, der [2+1]- und der [3+2]-Cycloaddition, von vergleichbarer Größe sind. Damit ist zwar zu erklären, dass das thermodynamisch instabilere Produkt ³⁷ auch gebildet wird, seine *selektive* Bildung ist aber auf der Basis der durchgeführten DFT-Rechnungen alleine nicht zu verstehen.

4.3.1.7 Statistische Betrachtung: Reaktionskanäle

Um die Erklärung für die selektive Bildung des Epoxidkomplexes ³⁷ zu finden, ist es notwendig, die während der Reaktion herrschenden Bedingungen genauer zu betrachten. Die Co-Kondensation der beiden Edukte fand bei sehr niedrigen Drücken statt. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle kann mit Gleichung [4.1] auf 2-3 cm geschätzt werden.

$$\lambda = \frac{v}{z} = \frac{\sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T}{\pi \cdot \mu}}}{\frac{\sqrt{2 \cdot v \cdot p \cdot \sigma}}{k_B \cdot T}} = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2 \cdot p \cdot \sigma}} \quad [4.1]$$

Darin ist λ die mittlere freie Weglänge, v steht für die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen, z ist die Stoßzahl, k_B ist die Boltzmann-Konstante, T ist die Temperatur (ca. 293 K), μ steht für die reduzierte Masse (bei je einem Molekül MnO_3Cl und Tetramethylethylen ist $\mu = 52.3 \cdot 1.66056 \cdot 10^{-27}$ kg), p ist der Druck, der im inneren des Teilchenstrahls auf 10^{-3} mbar = 10^{-1} N/m² geschätzt wurde, und σ steht für den Stoßquerschnitt (hier wurde ein relativ großer Wert von $1 \text{ nm}^2 = 10^{-18} \text{ m}^2$ angenommen; im Vergleich dazu beträgt σ für Benzol 0.88 nm^2 [86]). Da die gesamte gemeinsame Weglänge der Edukte von der Düse bis zum CsI-Fenster nur 2 cm betrug, konnte es zwischen den Molekülen bei einer mittleren freien Weglänge im Bereich von 2-3 cm statistisch nur zu 1-2 Stößen in der Gasphase kommen, bevor sie in der Argon-Matrix kondensierten. Die beiden Düsen, aus denen die Edukte

ausströmten, waren parallel angeordnet. Daher muss man davon ausgehen, dass auch die Gasströme weitgehend parallel verliefen und somit der Großteil der Stöße ineffektiv war und zu keiner Reaktion führen konnte.

Wie beschrieben, wurde das Vorratsgefäß während der Matrixisolationsexperimente auf -65°C gekühlt. Dies führte möglicherweise dazu, dass die MnO_3Cl -Moleküle bis zum Kondensationsprozess noch die dieser Temperatur entsprechende kinetische Energie innehatten. Vermutlich kam es daher erst während des Kondensationsprozesses auf dem CsI-Fenster zu den entscheidenden Stößen zwischen den Molekülen, die zur Produktbildung führten, obwohl die Edukte hier bereits einen Teil ihrer thermischen Energie verloren hatten. Diese, zunächst paradox erscheinende Aussage, lässt sich wie folgt erklären: Nach dem Aufprall auf dem CsI-Fenster bleiben die Moleküle nicht sofort auf der Oberfläche hängen, sondern werden zunächst in die entgegengesetzte Richtung zurückgestossen. Erst dadurch ist es möglich, dass die verschiedenartigen Moleküle *direkt* aufeinanderstoßen und nun trotz einer geringeren kinetischen Energie miteinander reagieren. Das bedeutet, dass die Aktivierungsenergie für die Reaktion sehr niedrig sein muss, vermutlich noch niedriger, als die in der vorliegenden Arbeit berechnet. Es muss betont werden, dass die hier berechneten Reaktionsenergien nicht den Anspruch erheben, absolute Energiedifferenzen exakt wiederzugeben. Von Bedeutung für diese Arbeit sind in erster Linie *relative* Energiedifferenzen. Für ein mögliches Überschätzen der Aktivierungsenergien durch die Berechnungen kann es unterschiedliche Gründe geben. Zum einen kann dies mit möglichen Ungenauigkeiten der ausgewählten Methode bzw. des Basissatzes zusammen hängen (hier: B3LYP/6-311G(d)). Würde man andere Funktionale bzw. Basissätze verwenden, erhielte man sicherlich geringfügig andere Energiedifferenzen, was jedoch nichts an der grundsätzlichen Aussage der Ergebnisse ändern würde. Eine weitere Fehlerquelle sind die für die Berechnung der thermodynamischen Größen verwendeten frei wählbaren Größen Temperatur und Druck. Der Druck wurde auf 10^{-6} atm ($\approx 10^{-3}$ mbar), die Temperatur auf 293.15 K (20°C), also jene der nicht gekühlten Teile der Matrixisolationsapparatur und der im Messraum herrschenden Temperatur, geschätzt. Da die Temperatur ja ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Teilchen ist, und diese Teilchen wie beschrieben aus einem bei -65°C gekühlten Gefäß entstammten, fand die Reaktion möglicherweise bei einer anderen, tieferen Temperatur statt. Die Verwendung einer tieferen Temperatur zur Berechnung der thermodynamischen Größen würde allerdings nichts an der relativen energetischen Lage der diversen Spezies zueinander

– und genau *diese* ist hier entscheidend – verändern. Es bleibt schließlich festzuhalten, dass die hier berechnete relative Lage der verschiedenen Cycloadditionsprodukte zueinander sicherlich ein der Realität entsprechendes Bild abgibt.

Um zu erklären, dass bei der Umsetzung von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen 37 entstand, welches gegenüber dem [3+2]-Cycloadditionsprodukt thermodynamisch instabil ist, wurden die elektronischen Aktivierungsbarrieren berechnet, und mithilfe der Korrekturwerte, die aus der Frequenzrechnung resultierten, wurden schließlich die Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger erhalten. Auf diese Art und Weise angenäherte Freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger stimmen aber nicht notwendigerweise mit den experimentell bestimmbaren übereinstimmen. Sämtliche hier angegebenen Werte für Aktivierungsenthalpien beziehen sich auf definierte zweidimensionale Reaktionsprofile, denn die oben abgebildeten intrinsischen Reaktionskoordinaten verlaufen entlang des Vektors einer imaginären Normalschwingung. Die reale Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger wird allerdings durch eine dreidimensionale Potentialhyperfläche bestimmt, wo zusätzliche, in den durchgeführten Berechnungen nicht berücksichtigte Entropieeffekte eine entscheidende Rolle spielen können. So kann es beispielsweise von Bedeutung sein, aus wie vielen Richtungen zwei Moleküle aufeinander prallen können, damit es zu einer Reaktion kommt. Im Folgenden werden daher die *Reaktionskanäle* betrachtet, die zum Epoxidkomplex 37 bzw. zum Glycolat $^38^R$ führen. Zur Bildung von $^38^R$ kann es nur kommen, wenn sich das Olefin symmetrisch innerhalb einer Ebene einer MnO_2 -Einheit des MnO_3Cl annähert. Die Einflugschneise für eine erfolgreiche [3+2]-Cycloadditions-Reaktion ist damit sehr eng. Das MnO_3Cl -Molekül bietet mit seiner C_{3v} -Symmetrie dem Olefin drei solcher Schneisen an. Diese sind in Abbildung 4.33 dargestellt.

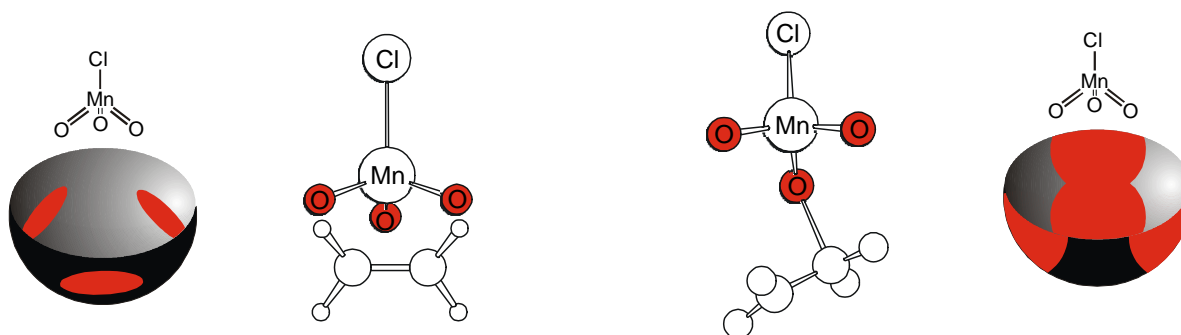


Abbildung 4.33: Potentielle Reaktionskanäle für die [3+2]-Cycloaddition bzw. die Epoxidierung von Ethylen mit MnO_3Cl .

Wie wir aus der berechneten Reaktionskoordinaten für die Reaktion mit Ethylen wissen, ist die Reaktion, die zur Bildung des Epoxid-Komplexes führt, keine konzertierte Reaktion. Das Ethylen-Molekül greift eine Mn=O-Einheit unsymmetrisch an und es kommt zur Bildung eines radikalischen Intermediates. Die entscheidende Orbitalwechselwirkung für diese Reaktion ist eine vier-Elektronen/vier-Orbital-Wechselwirkung. Die Oxidation beinhaltet die Grenzorbitale (HOMO und LUMO) beider Eduktmoleküle. Das HOMO von MnO_3Cl entspricht im wesentlichen einem freien Elektronenpaar am Sauerstoffatom.^[178] Damit stellt der in Abbildung 4.33 dargestellte Übergangszustand nur *eine* Möglichkeit unter vielen dar, die zur Epoxidierung führen kann. Eine weitere wäre die, dass das Ethylen-Molekül von oben angreift. In beiden Fällen kann entweder das eine oder das andere C-Atom angreifen. Zusätzlich ist während der Reaktion eine freie Rotation um die entstehende C–O-Bindung möglich.

Die Reaktionskanäle, die zur Bildung des Epoxid-Komplexes führen, sind somit viel breiter als diejenigen, die zum [3+2]-Cycloadditionsprodukt führen (siehe Abbildung 4.33). Zur Glycolat-Bildung kommt es vermutlich nur dann, wenn die Edukte frontal aufeinander prallen, während Epoxide auch bei einem weniger direkten Stoß gebildet werden sollten. Der Verlauf der Epoxidierung lässt sich mit dem sogenannten *Harpunen-Mechanismus* vergleichen.^[86] Das Olefin-Molekül nähert sich dem MnO_3Cl -Molekül, und wenn der Abstand genügend klein geworden ist, springt ein Elektron auf letzteres über. Wie an einer Harpune hängend bleibt das organische Radikal nun in der Nähe, und es kommt schließlich zur Ausbildung des Epoxids. Der Harpunen-Mechanismus führt so zu einer Vergrößerung des reaktiven Wirkungsquerschnittes.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Epoxidierung gegenüber der Glycolat-Bildung *statistisch* bevorzugt ist, was zumindest teilweise ein Grund für die selektive Bildung von **7** sein muss.

Vergleicht man jetzt die Reaktivitäten von MnO_3Cl und MnO_4^- miteinander, so stellt man fest, dass der Austausch von Cl^- gegen O^{2-} zum einen die relative Stabilität der Singulett- und Triplett-Zustände zueinander beeinflusst. Während für den Verlauf der Olefinoxidation mit MnO_4^- ausschließlich eine Reaktion auf der Singulett-Potentialhyperfläche in Betracht gezogen wird, haben die Reaktionsprodukte bei der Reaktion mit MnO_3Cl einen Triplett-Grundzustand. Des weiteren bringt der Austausch von Cl^- gegen O^{2-} eine negative Ladung in das System ein. Diese führt dazu, dass die Epoxidierung von Ethylen mit MnO_4^- , wie Kontrollrechnungen mit

der Methode B3LYP/6-311G(d) ergaben, endotherm verläuft, während die [3+2]-Cycloadditionsreaktion stark exotherm ist. Dieses Resultat bestätigt eindeutig das seit langer Zeit in der präparativen Chemie bekannte Produktspektrum dieses Reaktionstyps: es gibt keinerlei Hinweise, die auf epoxidierte Verbindungen hindeuten. Die negative Ladung scheint darüber hinaus zu einer höheren Aktivierungsbarriere zu führen, denn die Aktivierungsbarriere für die [3+2]-Cycloaddition von MnO_4^- und Ethylen ist (wie K. N. Houk und T. Strassner durch DFT-Rechnungen zeigen konnten^[63]) mit 167 kJ/mol deutlich höher als die hier für entsprechende Reaktionen mit MnO_3Cl gefundenen. Damit führt die negative Ladung von MnO_4^- zu einer kinetischen Reaktionskontrolle, wodurch bei Umsetzungen von diesem mit Olefinen die [3+2]-Cycloadditionsreaktion begünstigt wird.

4.3.1.8 Umsetzungen von MnO_3Cl mit Olefinen im präparativen Maßstab

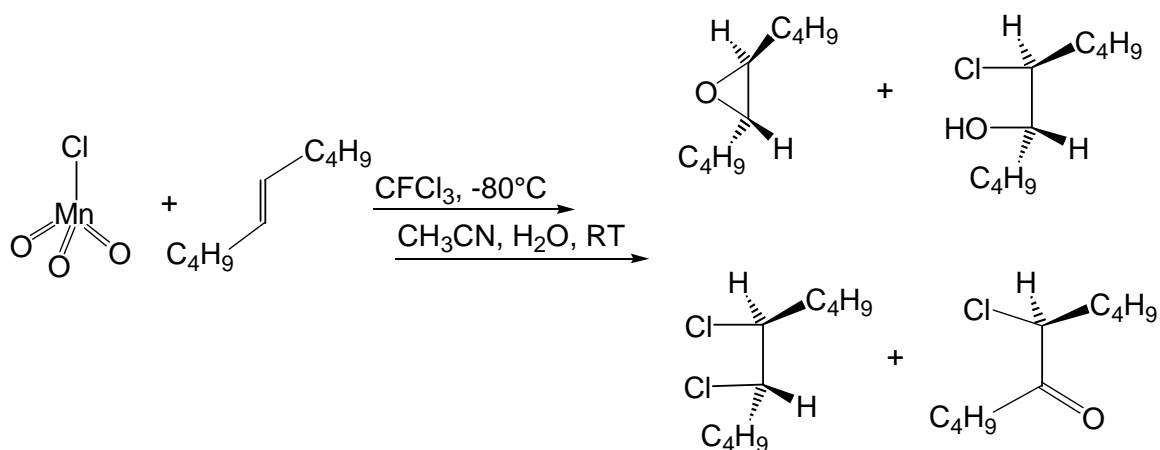
4.3.1.8.1 Vorbemerkungen

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, kam es vermutlich nicht in der Gasphase, sondern erst in der kondensierenden Argon-Phase, also sozusagen erst in „Lösung“, zur Reaktion von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen. Wenn die bislang gezogenen Schlussfolgerungen richtig sind, sollte die Reaktion daher in einem gewöhnlichen, aber natürlich ebenfalls inerten Lösungsmittel analog verlaufen. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden zusätzliche Untersuchungen zur Reaktivität von MnO_3Cl gegenüber Olefinen in gekühlten Lösungsmitteln durchgeführt. Bei analog zu den Matrixisolationsexperimenten ablaufenden Reaktionen sollten wie dort Epoxide als Hauptprodukte gebildet werden, wobei allerdings aufgrund der höheren Temperatur eine zumindest teilweise Umwandlung der Epoxid-Komplexe zu Diolaten nicht auszuschließen ist. Ausgehend von Ethylen beträgt die berechnete Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger(293.15 \text{ K}; 10^{-6} \text{ atm})$ für diese Isomerisierungsreaktion 105 kJ/mol (siehe Abbildung 4.30). MnO_3Cl ist, wie in Abschnitt 4.3.1.1 beschrieben, äußerst reaktiv und nur bei einer Temperatur unterhalb -30°C stabil. Laut T. S. Briggs kann man es zwar bei gewöhnlicher Temperatur in

CCl_4 oder CFCl_3 gelöst einsetzen,^[169] allerdings kommt es auch in diesen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit zu einer sichtbaren Abscheidung von MnO_2 . Dies erschwert die Bestimmung der absoluten Ausbeuten der Oxidationsprodukte, da zum Abwiegen der Edukte ein kurzes Erwärmen auf Raumtemperatur unerlässlich ist. Als Lösungsmittel für die Umsetzungen mit Olefinen wurde CFCl_3 ausgewählt, da es sowohl inert, als auch bei tiefen Temperaturen im Bereich von -80°C flüssig ist. Die beiden Olefine, deren Reaktivität gegenüber MnO_3Cl untersucht wurde, waren (E)-5-Decen und Tetramethylethylen.

4.3.1.8.2 Umsetzung von MnO_3Cl mit (E)-5-Decen

Die Umsetzung mit (E)-5-Decen eignet sich dazu festzustellen, ob nach der Aufarbeitung möglicherweise vorhandene Diole aus der direkten Umsetzung mit MnO_3Cl , oder aber aus der Ringöffnung zunächst entstandener Epoxide entstammen. Im ersten Fall ist, entsprechend der Umsetzung von Olefinen mit OsO_4 bzw. MnO_4^- , die Bildung von *cis*-Diolen zu erwarten,^[15] wohingegen Diole, die aus einer Ringöffnung von Epoxiden resultieren, *trans*-Diole sein sollten.^[15]



Schema 4.16: Produkte der Oxidation von (E)-5-Decen mit MnO_3Cl nach wässriger Aufarbeitung.

Die Umsetzung von (E)-5-Decen bei -80°C mit einer Lösung von MnO_3Cl in CFCl_3 führte sofort zur Bildung eines braunen, vermutlich aus MnO_2 sowie aggregierten Oxidationsprodukten bestehenden Feststoffes, der in einer farblosen Lösung suspendiert war. Nach der Aufarbeitung mit wasserhaltigem Acetonitril und Analyse der Produktmischung mittels GC/MS-Messungen wurde ersichtlich, dass es sich bei dem entstandenen Hauptprodukt tatsächlich wie erwartet um *trans*-1,2-Dibutyloxiran (37.5 %) handelte. Weitere Produkte waren die chlorierten Verbindungen *threo*-6-Chlordecan-5-ol (17.6 %; nur sehr wenig des *erythro*-Isomers), sowie 6-Chlordecan-5-on (36.1 %) und 5,6-Dichlordecan (8.8 %). All diese Oxidationsprodukte wurden durch Vergleich mit Proben der authentischen Verbindungen identifiziert. Bei *threo*-6-Chlordecan-5-ol und 6-Chlordecan-5-on handelt es sich vermutlich um Folgeprodukte des zunächst entstandenen *trans*-1,2-Dibutyloxirans. Ein solcher Reaktionsverlauf, bei dem aus zunächst entstehenden Epoxiden im weiteren Verlauf Chlorhydrine und α -Chlorketone gebildet werden, wird dadurch untermauert, dass auch CrO_2Cl_2 eine solche Reaktivität gegenüber Epoxiden zeigt: K. B. Sharpless *et al.* konnten bei Umsetzung verschiedener Epoxide mit CrO_2Cl_2 bei -78°C und anschließender wässriger Aufarbeitung die Bildung von Chlorhydrinen und α -Chlorketonen nachweisen.^[23] Grundsätzlich wäre das Auftreten von *trans*-1,2-Dibutyloxiran auch über die primäre Bildung von *threo*-6-Chlordecan-5-ol denkbar, denn aus letzterem könnte durch HCl-Abspaltung anschließend das *trans*-1,2-Dibutyloxiran entstehen. Dieser hypothetische Reaktionsverlauf wäre allerdings nur bei wässriger Aufarbeitung möglich, denn erst dadurch würde das Chlorhydrin aus einer zunächst gebildeten Verbindung entsprechend 10^{R} (siehe Kapitel 4.3.1.4) freigesetzt werden. Bei Analyse der Produktmischung einer Umsetzung von MnO_3Cl mit (E)-5-Decen *ohne* wässrige Aufarbeitung (die Lösung wurde in diesem Fall entweder durch Destillation oder Filtration über Glasfaserfilter von MnO_2 und anderen aggregierten Feststoffen abgetrennt) wurde jedoch *trans*-1,2-Dibutyloxiran als Hauptprodukt gefunden, wodurch gesichert ist, dass dieses tatsächlich das primäre Oxidationsprodukt ist.

Die Bildung von 5,6-Dichlordecan kann vermutlich nicht auf eine direkte Umsetzung von MnO_3Cl mit (E)-5-Decen zurückgeführt werden. Wahrscheinlich resultierte es aus der Reaktion von (E)-5-Decen mit (naszierendem) Chlor, welches aus der teilweisen Zersetzung von MnO_3Cl stammte. Zur Zersetzung kann es beim Erwärmen der Lösung von MnO_3Cl in CFCl_3 auf Raumtemperatur kommen, was wie erwähnt zum Abwiegen des MnO_3Cl jedoch unerlässlich war. Zum anderen verläuft die Reaktion von MnO_3Cl mit (E)-5-Decen exotherm,

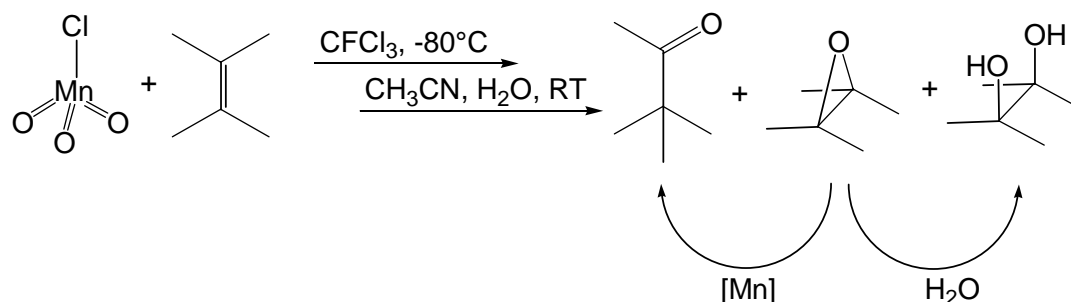
wie man an der Bildung eines (Lösungsmittel-)Nebels selbst bei sehr langsamem Vereinigen der Lösungen von MnO_3Cl und (E)-5-Decen erkennen kann. Somit kann in der Nähe einer augenblicklich ablaufenden Reaktion die Temperatur lokal so hoch sein, dass sich dort vorliegendes MnO_3Cl zersetzt, wodurch (atomares) Chlor freigesetzt wird.

Bemerkenswerterweise konnten weder *threo*- noch *erythro*-5,6-Dihydroxydecan, und auch nicht die Verbindungen, die – wie aus Oxidationsreaktionen mit MnO_4^- bekannt – durch deren Weiteroxidation entstehen, nämlich 6-Hydroxydecan-5-on, 5,6-Decandion und Valeriansäure $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$, detektiert werden.

4.3.1.8.3 Umsetzung von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen (TME)

Auch die Umsetzung von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen wurde untersucht, da sie einen direkten Vergleich zu den Matrixisolationsexperimenten ermöglichte. Es ist bekannt, dass Tetramethylethylen von Metalloxochloriden quantitativ oxyfunktionalisiert wird,^[65] d. h. es werden ausschließlich die Oxo-, nicht aber die Chlor-Funktionen der Metalloxochloride übertragen. Eine Begründung für dieses Verhalten ist möglicherweise die, dass der induktive Effekt der vier Alkylgruppen zu einer so hohen Elektronendichte der C=C-Doppelbindung führt, dass letztere ausnahmslos mit den reaktiven Metalloxo-Funktionen zur Reaktion kommt. Nebenreaktionen wie z. B. Chlorierungen, deren Aktivierungsbarriere höher liegen, werden somit vollständig unterdrückt.

Auch bei der Umsetzung von Tetramethylethylen bei -80°C mit MnO_3Cl in CFCl_3 konnte das Epoxid als Hauptprodukt (77.2 %) nachgewiesen werden.



Schema 4.17: Produkte der Oxidation von Tetramethylethylen mit MnO_3Cl nach wässriger Aufarbeitung.

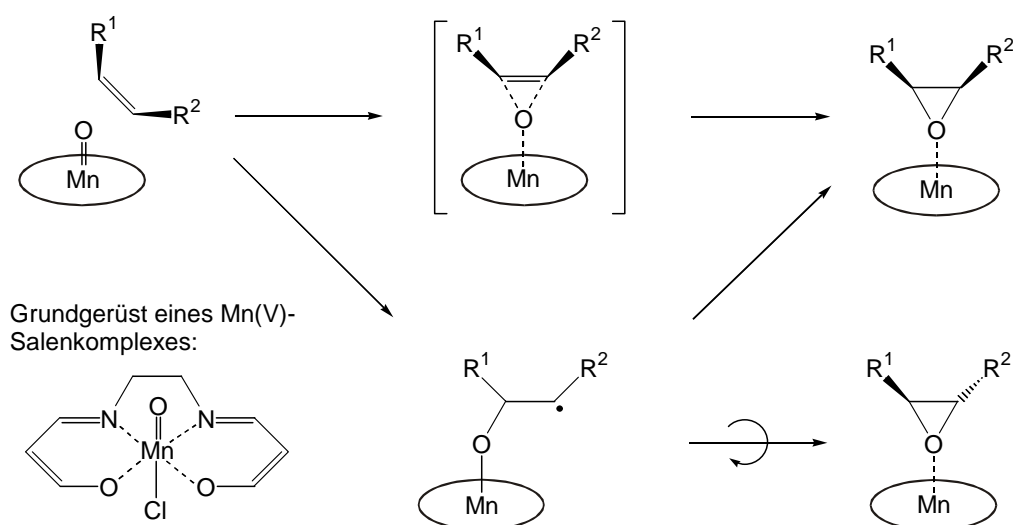
Nebenprodukte der Reaktion waren Pinakolon (12.3 %) als Produkt der Lewis-Säure katalysierten Umlagerung des Epoxides sowie Pinakol (10.4 %), welches vermutlich durch Hydrolyse des Epoxides während der Aufarbeitung mit wasserhaltigem Acetonitril entstand.

4.3.1.9 Resumee

Bei Umsetzungen von MnO_3Cl mit Olefinen wurde sowohl bei Matrixisolationsexperimenten als auch bei Untersuchungen in Lösung eine bevorzugte Epoxidierung beobachtet. In einer Argonmatrix konnte der Epoxidkomplex ³⁷ zweifelsfrei isoliert und IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Selektivität dieser Reaktion kann zumindest teilweise durch die höhere Anzahl und größere Breite möglicher „Einflugschneisen“ erklärt werden, wodurch es dem Olefin ermöglicht ist, aus zahlreichen Richtungen kommend mit dem MnO_3Cl zu reagieren. Das bedeutet, dass die Epoxidierung gegenüber der [3+2]-Cycloaddition *statistisch* bevorzugt ist, obwohl die Bildung des Glycolates sowohl aufgrund der niedrigeren elektronischen Aktivierungsbarriere als auch thermodynamisch bevorzugt sein sollte. Der Befund, dass auch bei den Experimenten in Lösung das jeweilige Epoxid das Hauptprodukt der Reaktion darstellt, untermauert den in Abschnitt 4.3.1.5 diskutierten Reaktionsmechanismus.

Dieser Mechanismus ähnelt demjenigen, der mittlerweile auch bei der Jabobsen-Katsuki-Epoxidierung^[186-188] angenommen wird. Die Jabobsen-Katsuki-Epoxidierung ist ein Verfahren, bei dem optisch aktive Epoxide – unter Verwendung von Mn-Salen-Komplexen als

Katalysatoren – synthetisiert werden. Die Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung wird heute als eine der nützlichsten und am breitesten anwendbaren Methoden zur Epoxidierung unfunctionalisierter Olefine anerkannt und der Katalysator kann, wenn nötig, im Tonnenmaßstab hergestellt werden. Angesichts der hohen Bedeutung dieser Reaktion war die Erforschung dieses Mechanismus' zuletzt Gegenstand ausführlicher quantenmechanischer, auf Methoden der Dichtefunktionaltheorie basierender, Untersuchungen.^[189, 190]

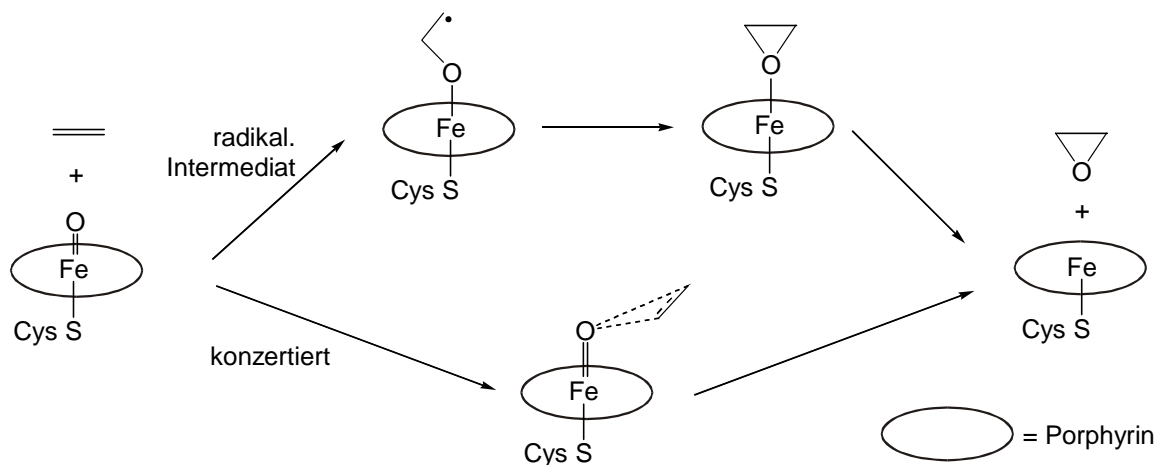


Schema 4.18: Mögliche Mechanismen für die Sauerstoff-Übertragung bei der Jacobsen-Katsuki-Epoxidierung: Entlang des unteren Reaktionspfades führt eine Rotation um eine C-C-Bindung zum *trans*-Epoxid, während eine direkte Produktbildung ohne Rotation das selbe *cis*-Epoxid ergibt, das über den oberen Pfad entsteht.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass die Epoxidierung über einen direkten Angriff des Olefins am Oxoliganden des Mn-Salen Katalysators verläuft und dass wahrscheinlich auch hier, wie bei der Olefinoxidation mit MnO_3Cl , radikalische Zwischenstufen auftreten. Die Stabilität dieser radikalischen Zwischenstufen sowie die relative energetische Lage der Aktivierungsbarrieren für die Produktbildung bzw. die vorherige Rotation um die C-C-Bindung bestimmen das Verhältnis des *cis/trans*-Verhältnisses im Endprodukt.

Nicht nur Epoxidierungsreaktionen mit künstlich hergestellten Metalloxo-Systemen verlaufen nach einem solchen Mechanismus. Erst vor kurzem wurde von S. Shaik und seinen Mitarbeitern mittels DFT-Rechnungen gezeigt, dass auch die Epoxidierung von Ethylen mit den Cytochromen P450 nach einem solchen schrittweisen, über die intermediäre Bildung von Radikalen führenden, Mechanismus verlaufen sollte.^[191, 192] Der alternative Mechanismus einer

konzentriert verlaufenden Sauerstoff-Insertion sollte dagegen über eine wesentlich höhere Aktivierungsbarriere führen, so dass dieser vermutlich ausgeschlossen werden kann.



Schema 4.19: Schematische Beschreibung der möglichen Reaktionsmechanismen der Epoxidierung von Ethylen mit Cytochrom P450. Da unterschiedliche Spin-Zustände diskutiert werden, wurde hier auf deren Angabe verzichtet.

Die beschriebenen Beispiele zeigen, dass der in der vorliegenden Arbeit herausgestellte Mechanismus der Epoxidierung von Olefinen mit MnO_3Cl den Mechanismen bekannter Epoxidierungsreaktionen ähnlich ist. Dies verdeutlicht die Bedeutung der Untersuchung von Reaktionen einfacher Metalloxo-Verbindungen, da die Kenntnis über die diesen Reaktionen zugrunde liegenden Mechanismen auch viel zum Verständnis anderer Reaktionen beitragen kann.

4.3.2 Untersuchung zur Reaktivität von Permanganat unter wasserfreien Bedingungen

4.3.2.1 Vorbemerkungen

Die Oxidation von Olefinen mit Permanganat ist, wie schon zuvor ausführlich beschrieben (siehe Kapitel 2.1.2), eine bereits seit langer Zeit in der präparativen Chemie bekannte Reaktion. Ihr alltäglicher Einsatz in der präparativen organischen Chemie wurde jedoch lange Zeit durch die geringe Löslichkeit von Permanganat-Salzen in unpolaren Lösungsmitteln verhindert.^[193, 194] Erst durch die Entdeckung, dass MnO_4^- durch Verwendung von Phasentransfer-Reagenzien in die organische Phase überführt werden kann, wuchs die Zahl der Verwendungsmöglichkeiten in der präparativen organischen Chemie. Auf diese Weise in Benzol gelöstes Kaliumpermanganat hat sich als gutes Oxidationsmittel für Alkohole, Olefine, Aldehyde sowie Alkylbenzole erwiesen. Produkte dieser Reaktionen sind gewöhnlich Ketone oder Kalium-Salze der entstandenen Carbonsäuren.^[195, 196] Man vermutet, dass dabei in der organischen Phase nicht einzelne Ionen, sondern Ionenpaare vorliegen.^[197] Oxidationen mit KMnO_4 in der organischen Phase können entweder so durchgeführt werden, dass man festes KMnO_4 mit dem entsprechenden Lösungsmittel, in dem das Phasentransfer-Reagenz sowie das Substrat gelöst sind, rührt, oder aber man extrahiert das Salz mit dem Phasentransfer-Reagenz, das in der organischen Phase gelöst ist, aus der wässrigen, KMnO_4 enthaltenden Lösung.^[198]

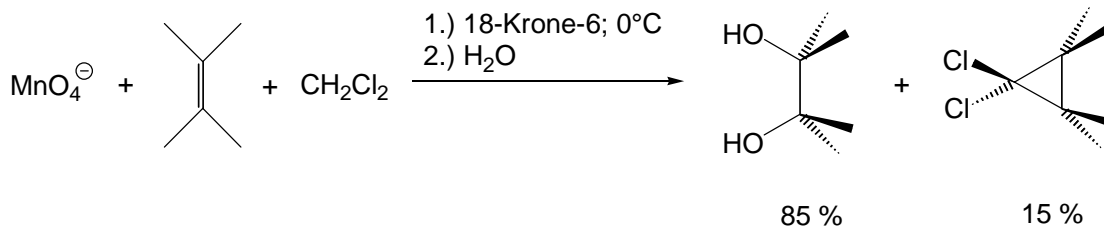
Die Oxidation von (E)-5-Decen mit KMnO_4 in einem zweiphasigen System, bestehend aus CH_2Cl_2 und einer wässrigen NaOH -Lösung, unter phasentransferkatalytischen Bedingungen wurde von Lee *et. al* eingehend untersucht.^[193] Als Phasentransfer-Reagenz wurde Dicyclohexan-18-krone-6 verwendet. Das Hauptprodukt bei diesen Experimenten war 5-Hydroxy-6-decanon (30 %). Daneben fielen noch 5,6-Decandiol (19 %), 5,6-Decandion (2 %), sowie Valeriansäure (3 %) und 10 % nicht umgesetztes (E)-5-Decen an. Dieses Produktspektrum zeigt eindeutig, dass bei der primären Reaktion von MnO_4^- mit (E)-5-Decen das Diol entsteht, welches dann von überschüssigem MnO_4^- schrittweise weiteroxidiert wird.

4.3.2.2 Umsetzung von KMnO_4 mit TME in CH_2Cl_2 – Eine neue CCl_2 -Synthese ?

Um die Reaktivitäten von MnO_3Cl und MnO_4^- möglichst gut miteinander vergleichen zu können, wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, bei denen Tetramethylethylen mit KMnO_4 unter Verwendung von 18-Krone-6 in aprotischen Lösungsmitteln unter Ausschluss von Wasser bei möglichst tiefen Temperaturen oxidiert wurde. In CFC_3 , welches für die Umsetzungen mit MnO_3Cl verwendet wurde, löste sich KMnO_4 auch bei Zusatz von 18-Krone-6 nur in sehr geringen Mengen. In CH_2Cl_2 löste es sich dagegen unter diesen Bedingungen sehr gut. Daher wurde dieses als Lösungsmittel für die Untersuchungen verwendet.

Zur Untersuchung der Reaktivität von KMnO_4 gegenüber Olefinen in CH_2Cl_2 wurden KMnO_4 und überschüssiges 18-Krone-6 in einem Carius-Rohr mit Teflonventil vorgelegt. Anschließend wurden CH_2Cl_2 sowie Tetramethylethylen zukondensiert. Daraufhin wurde der Reaktionsansatz langsam erwärmt. Erst ab 0°C konnte anhand der Bildung von MnO_2 eine Reaktion beobachtet werden. Damit diese kontrolliert und vollständig abläuft wurde der Reaktionsansatz mitsamt dem Eisbad über Nacht gerührt, während er langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde der Reaktionsansatz durch Zugabe weniger Tropfen Wasser hydrolysiert. Zur Aufarbeitung wurde vom ausgefallenen, MnO_2 enthaltenden, Feststoff abfiltriert und die Lösung GC/MS-spektrometrisch untersucht. Da der MnO_2 -Niederschlag äußerst fein war, wurden zum Filtrieren Glasfaserfilter verwendet.

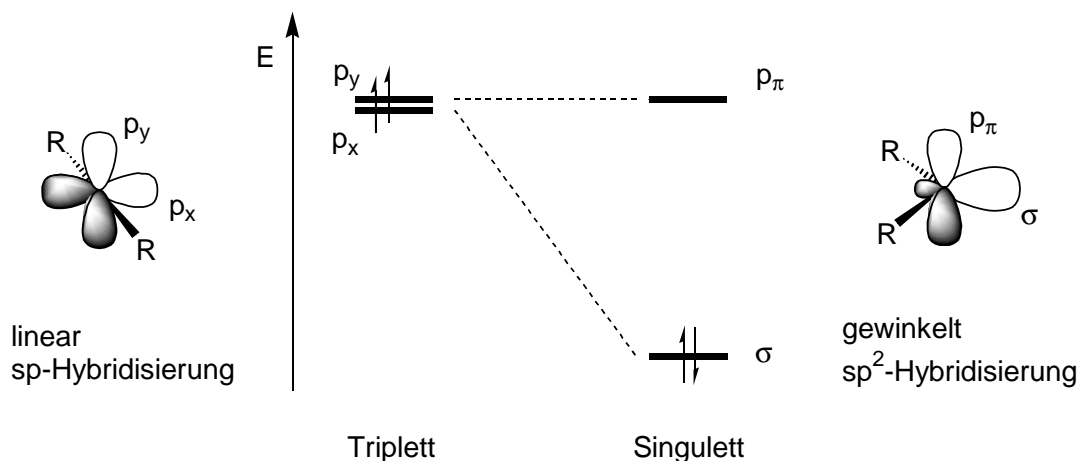
Als oxyfunktionalisiertes organisches Produkt wurde im GC/MS-Spektrum wie erwartet nur Pinakol gefunden. Allerdings war im GC-Spektrum noch ein weiteres Signal vorhanden, und das zugehörige Massenspektrum zeigte eindeutig, dass es sich dabei um 1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan handelte.



Schema 4.20: Produkte der Umsetzung von Kaliumpermanganat mit Tetramethylethylen in CH_2Cl_2 bei Zusatz von 18-Krone-6.

Vergleicht man dieses Molekül mit dem als Edukt eingesetzten Tetramethylethylen erkennt man, dass es sich bei der Reaktion um eine Dichlorcarben-Addition an Tetramethylethylen handelt.

Carbene sind eine der bekanntesten und bestuntersuchteten reaktiven Zwischenstufen in der Organischen Chemie. Es ist bekannt, dass sie in zwei verschiedenen Spinzuständen existieren, und zwar entweder als Singulett oder als Triplett, je nachdem, ob die freien Elektronen den gleichen oder einen entgegengesetzten Spin aufweisen.



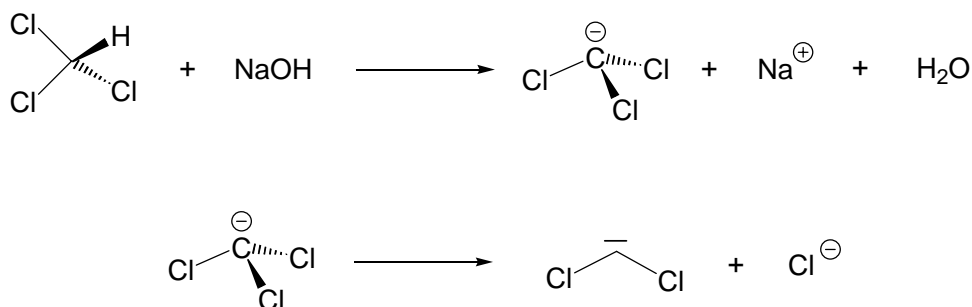
Schema 4.21: Hybridisierung und Geometrie von Carbenzentren sowie der Energieunterschied der Orbitale linearer und gewinkelter Carbene.

Singulett- und Triplett-Carbene unterscheiden sich in ihren Reaktivitäten deutlich voneinander. Der Triplett-Zustand hat Diradikal-Charakter und Triplett-Carbene weisen daher eine ähnliche Reaktivität auf wie Radikale und andere Spezies mit ungepaarten Elektronen. Der Singulett-Zustand mit dem leeren p -Orbital hat dagegen elektrophile Eigenschaften und Carbene mit

einem Spinzustand dieser Multiplizität ähneln in der Regel anderen Elektrophilen. Welche der beiden Spinzustände energetisch günstiger ist wird maßgeblich von der Geometrie und der Art der Substituenten bestimmt. Der Einfluss des Substituenten kann sich dabei induktiv, mesomer, oder sterisch bemerkbar machen. Induktiv stark elektronenziehende Nachbargruppen, wie z. B. Halogenide, erhöhen den s-Charakter des nichtbindenden σ -Orbitals und bewirken eine Bevorzugung des Singulett-Zustandes. Substituenten, die als Elektronenpaardonoren fungieren können, stabilisieren durch Delokalisierung eines Elektronenpaares in das leere p_y -Orbital den Singulett-Zustand stärker als den Triplett-Zustand. Alkylgruppen als Substituenten ähneln dem Wasserstoff und Dialkylcarbene haben damit wie Carben (CH_2) selbst einen Triplett-Grundzustand.

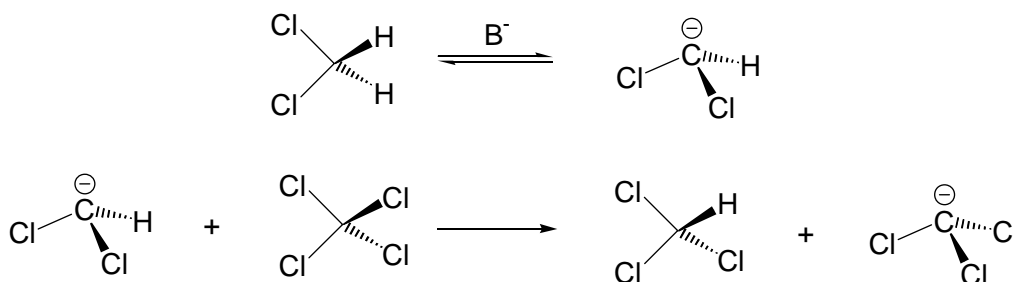
Der klassische Nachweis elektrophiler Carbene, wie dem Dichlorcarben, erfolgt durch eine konzertiert verlaufende Additionsreaktion an Olefine unter Bildung von Cyclopropanderivaten. Nicht alle Singulett-Carbene zeigen aber diese Reaktion: Wird die Elektrophilie der Carbene durch Resonanz herabgesetzt, so haben die Carbene eher einen nukleophilen Charakter. Dies wird beispielsweise bei Dimethoxycarben beobachtet.^[199] Im Falle des resonanzstabilisierten Difluorcarbens dagegen wird wie bei Dichlorcarben eine Addition an Olefine beobachtet.^[200]

Das bei der hier untersuchten Reaktion von KMnO_4 mit Tetramethylethylen in CH_2Cl_2 in Gegenwart vom überschüssigem 18-Krone-6 intermediär auftretende Dichlorcarben muss der Reaktion von MnO_4^- mit CH_2Cl_2 entstammen. Diese „Synthesemethode“ für Dichlorcarben wurde bislang in der Literatur noch nicht beschrieben. Die erstmalige Synthese von Dichlorcarben gelang im Jahr 1950: J. Hine entdeckte damals, dass bei der alkalischen Hydrolyse von Chloroform Dichlorcarben entsteht.^[201] Mit dieser Reaktion erfolgte der eigentliche Durchbruch der Carben-Chemie.



Schema 4.22: Darstellung von Dichlorcarben in Lösung durch Umsetzung von CHCl_3 mit wässriger Natronlauge. Zunächst wird ein Proton abstrahiert, anschließend bildet sich das Dichlorcarben unter Abspaltung eines Chlorid-Anions.

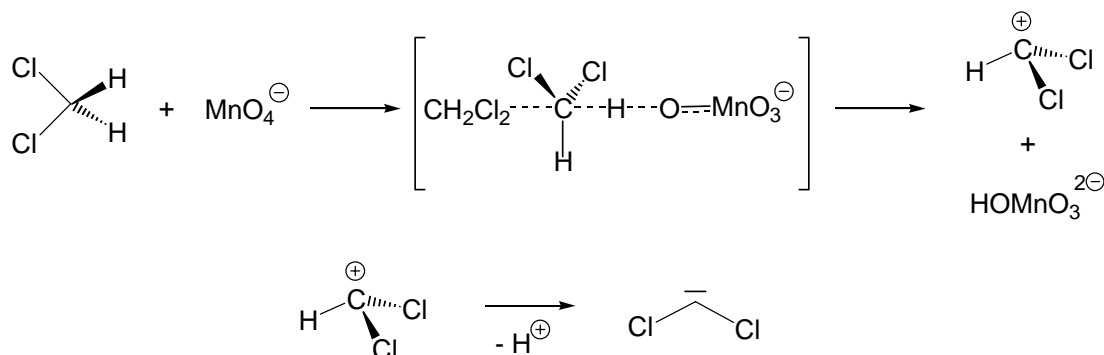
CHCl_3 ist nicht der einzige, zur Synthese von CCl_2 geeignete chlorierte Kohlenwasserstoff. Die C–H-Acidität von CH_2Cl_2 ermöglicht, dass auch dieses hierzu verwendet werden kann. Rührt man CH_2Cl_2 mit CCl_4 und einem Alken in Gegenwart einer 60 %-igen KOH-Lösung sowie 6 % Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, so erhält man das entsprechende Dichlorcyclopropan in hohen Ausbeuten.^[202]



Schema 4.23: Mechanismus der CCl_2 -Bildung ausgehend von CH_2Cl_2 und CCl_4 unter basischen Bedingungen: Zunächst wird CH_2Cl_2 deprotoniert. Das entstandene CHCl_2^- -Ion reagiert mit CCl_4 unter Bildung von CH_2Cl_2 und CCl_3^- . Letzteres bildet unter Abgabe von Cl^- Dichlorcarben. Das ebenfalls entstandene CHCl_3 reagiert wie zuvor beschrieben unter Abspaltung von HCl zu Dichlorcarben.

Ein möglicher Reaktionsmechanismus für die beim Lösen von KMnO_4 in CH_2Cl_2 unter Zugabe von 18-Krone-6 vermutete Bildung von CCl_2 , der sich an den von J. M. Mayer und Mitarbeitern zur C–H-Aktivierung mit Permanganat^[33, 34] in wässriger Lösung vorgeschlagenen Mechanismus anlehnt (vergleiche Schema 2.2), ist in Schema 4.24 dargestellt. Dabei wird zunächst ein Hydrid-Anion durch MnO_4^- abstrahiert. Anschließend wird ein Proton

unter Bildung des Dichlorcarbens abgespalten. Ein alternativer Mechanismus könnte über die zweifache Übertragung eines H-Radikals verlaufen.



Schema 4.24: Möglicher Bildungsmechanismus von Dichlorcarben bei der Umsetzung von Methylenechlorid mit Permanganat.

Die Instabilität von KMnO_4 -Lösungen in Benzol, Toluol und Chloroform unter Zugabe von Kronenethern bzw. tertiären Ammoniumsalzen wurde bereits von V. Holba und J. Muchová beobachtet.^[198] Löst man KMnO_4 beispielsweise in CHCl_3 , so entstehen $\text{O}=\text{CCl}_2$ sowie HCl unter gleichzeitiger Bildung von MnO_2 .

Das beim Lösen von KMnO_4 in CH_2Cl_2 unter Zugabe von 18-Krone-6 entstehende Dichlorcarben liegt im Grundzustand als Singulett vor. Daher kam es mit Tetramethylethylen zu einer Reaktion, bei der – neben der Bildung des Pinakols – *selektiv* nur ein Produkt entstand, nämlich das Cyclopropanderivat 1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan.

Es stellte sich die Frage, ob dieser Reaktionstyp auch zur Synthese anderer Carbene geeignet ist. Eine zu der in CH_2Cl_2 beschriebenen Umsetzung analoge, die jedoch stattdessen in CH_2F_2 durchgeführt werden würde, wäre besonders interessant, da bislang nur wenig präparative Reaktionen bekannt sind, in denen Difluorcarben intermediär auftritt. Allerdings ist der Siedepunkt von Difluormethan mit -51.6°C so niedrig, dass eine Umsetzung in Difluormethan als Lösungsmittel bei gewöhnlichen Temperaturen nur bei hohem Druck möglich wäre. Die Auswahl an weiteren Carbenen, die eine wie bei CCl_2 beobachtete Cycloadditionsreaktion mit Tetramethylethylen zeigen könnten, wird dadurch begrenzt, dass viele Carbene im Grundzustand als Triplett vorliegen, und diese wie erwähnt eine Radikalen entsprechende, unselektive Reaktivität zeigen. So konnte beispielsweise bei der wie oben beschriebenen Umsetzung von Kaliumpermanganat mit Tetramethylethylen und 18-Krone-6 in CH_2Cl_2 , nun

aber in Gegenwart von Malonsäuredinitril ($\text{NC-CH}_2\text{-CN}$) durchgeführten Reaktion, im GC/MS-Spektrum des aufgearbeiteten Ansatzes ein breites Produktspektrum beobachtet werden, in dem aber nur sehr wenig 1,1-Dicyano-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan vorhanden war. Die gefundene Produktvielfalt (die diversen Nebenprodukte, die im Gaschromatogramm detektiert wurden, konnten anhand der zugehörigen Massenspektren nicht identifiziert werden) ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass das Dicyanocarben im Triplett-Zustand auftritt, und somit aufgrund der vorhandenen Resonanzstrukturen zahlreiche (Radikal-)Reaktionen eingeht.

Die Auswahl weiterer Verbindungen, die als Edukte zur Carbensynthese über eine Oxidation mit MnO_4^- geeignet sind, ist somit sehr eingeschränkt. Ist es jedoch möglich, das bei der Umsetzung in CH_2Cl_2 intermediär auftretende CCl_2 durch Addition an andere Olefine abzufangen? Analog zur Umsetzung mit Tetramethylethylen wurde eine Reihe weiterer Olefine eingesetzt ((E)-5-Decen, Cyclohexen, Tetrachlorethylen), jedoch konnte in keinem Fall ein Cycloadditionsaddukt beobachtet werden. Scheinbar ist die Nukleophilie dieser Olefine zu gering ausgeprägt (d. h. die Elektronendichte der olefinischen Doppelbindung ist zu gering), um mit dem Carben zu reagieren. Ist dies der Fall, kann CCl_2 beispielsweise durch Dimerisation oder Polymerisation verloren gehen. Die Reaktivitäten weiterer Olefine, die wie Tetramethylethylen an der Doppelbindung vierfach alkyliert sind, wurden bislang nicht untersucht.

4.3.2.3 Resumee

Die beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass sich die Reaktivität von MnO_4^- auch bei Versuchsbedingungen, die jenen der zuvor beschriebenen Umsetzungen mit MnO_3Cl ähneln (d. h. in organischen Lösungsmitteln unter Ausschluß von Wasser), grundlegend von der des MnO_3Cl unterscheidet.

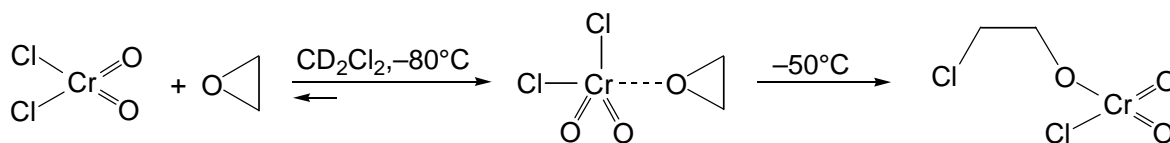
Bei der Umsetzung von KMnO_4 mit Tetramethylethylen in trockenem CH_2Cl_2 unter Zugabe von 18-Krone-6 wurde neben dem erwarteten Hauptprodukt Pinakol als Nebenprodukt 1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan gefunden. Dessen Bildung ist durch die Oxidation von

CH_2Cl_2 durch MnO_4^- zu erklären. Das dabei entstehende Dichlorcarben reagiert in der für dieses reaktive Teilchen typischen Abfangreaktion mit Tetramethylethylen unter Bildung des Cyclopropan-Derivats. Die Ausbeute an 1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan war mit ca. 15 % bislang recht gering und die Reaktion lässt sich nicht auf andere Olefine übertragen. Aufgrund des neuen, interessanten Reaktionsmechanismus ist eine weitere Untersuchung dieses Reaktionstyps dennoch von Interesse.

5 Zusammenfassung

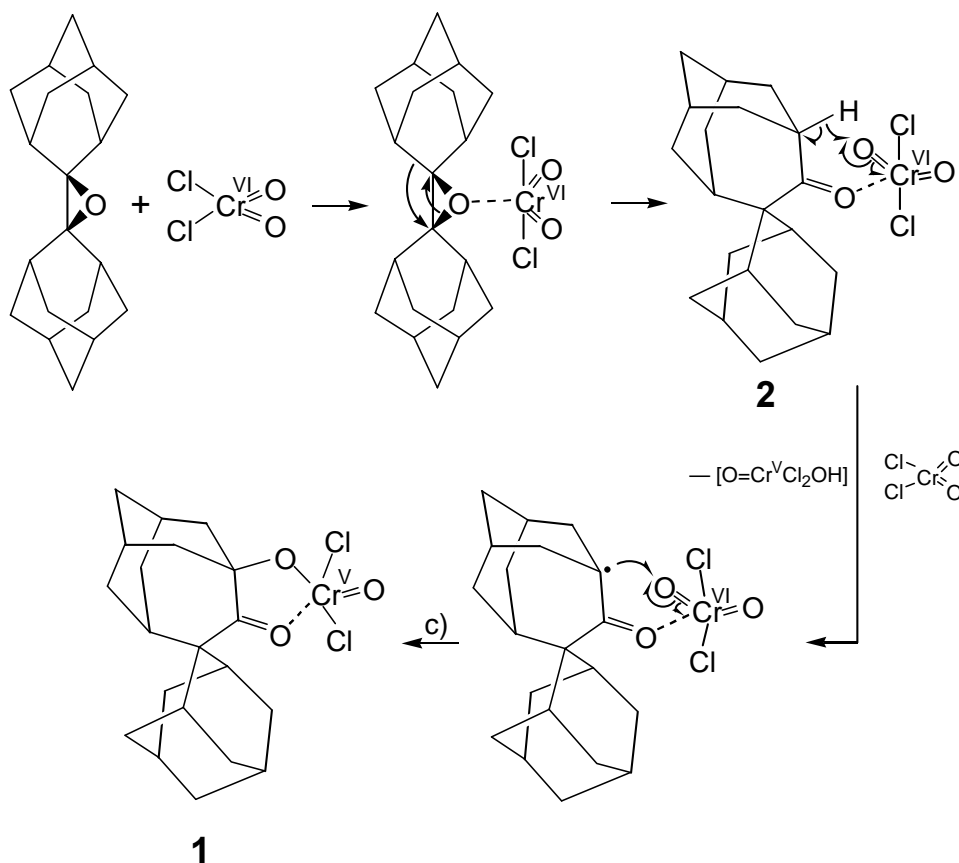
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Reaktivitäten verschiedener Metalloxo-Systeme der Metalle Vanadium, Chrom und Mangan gegenüber organischen Verbindungen sowie die Isolierung und Charakterisierung dabei auftretender reaktiver Intermediate.

In früheren Studien von C. Limberg *et al.* waren die Reaktionen von Epoxiden mit Chromylchlorid bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht worden. Dabei war es gelungen, Chromatester des Typs $[\text{Cl}(\text{O})_2\text{Cr}(\text{OCR}_2\text{CR}_2\text{Cl})]$, die zuvor lange als Intermediate bei der Alkoholoxidation diskutiert worden waren, erstmals nachzuweisen. Sie zersetzen sich aber schon bei -30°C über intermolekulare α -protonengekoppelte Elektronentransfers auf die $\text{Cr}=\text{O}$ -Funktionen.



Der erste Teil der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Untersuchung dieser Reaktion auf Epoxide, die *keine* α -H-Atome beinhalten, auszuweiten: potentiell entstehende Cr^{VI} -Alkoxide sollten dann stabiler sein. Es zeigte sich allerdings, dass *tetraalkyl-* bzw. *-aryl-*substituierte Epoxide nach ihrer Komplexierung mit Chromylchlorid unter Isomerisierung zu den entsprechenden Ketonen reagieren. Auch bei der Umsetzung mit Bisadamantylidenepoxid besteht der erste Schritt aus einer Cr^{VI} -katalysierten Epoxid/Keton-Isomerisierung. Das dabei gebildete Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) bildet mit CrO_2Cl_2 den Komplex **2**. Dieser reagiert schnell und selektiv über eine intramolekulare Übertragung des α -Keto-H-Atomes auf eine $\text{Cr}=\text{O}$ -Funktion weiter. Die hohe Selektivität der H-Abstraktion ist auf die Koordination des Substrates zurückzuführen, durch welche in Komplex **2** die α -Keto-C-H-Bindung in unmittelbarer Nähe einer $\text{Cr}=\text{O}$ -Funktion zu liegen kommt. Das gebildete $\text{Cr}^{\text{V}}(\text{OH})(\text{O})\text{Cl}_2$ ist kein guter Radikalfänger. Es wird anschließend schnell durch eines der im Überschuss vorhandenen CrO_2Cl_2 -Moleküle ersetzt. Im letzten Schritt addiert sich das bei der

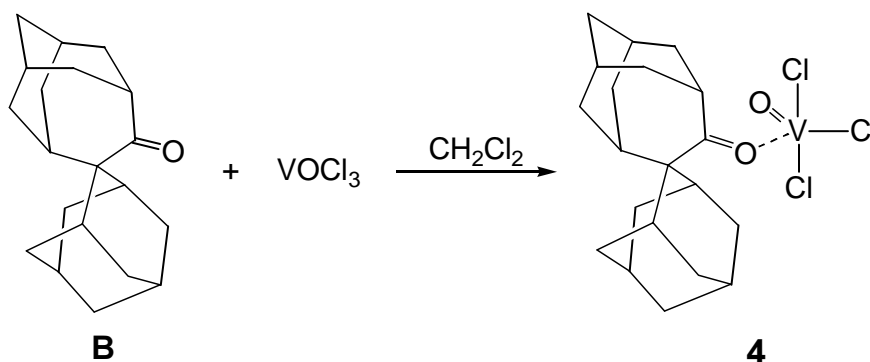
H-Abstraktion gebildete Radikal an eine $\text{Cr}^{\text{VI}}=\text{O}$ -Funktion des CrO_2Cl_2 und liefert damit das $\text{O}=\text{Cr}^{\text{V}}$ -Alkoxid Dichlorooxo((η^1, η^1) -spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-
oat)chromat(V) **1**.



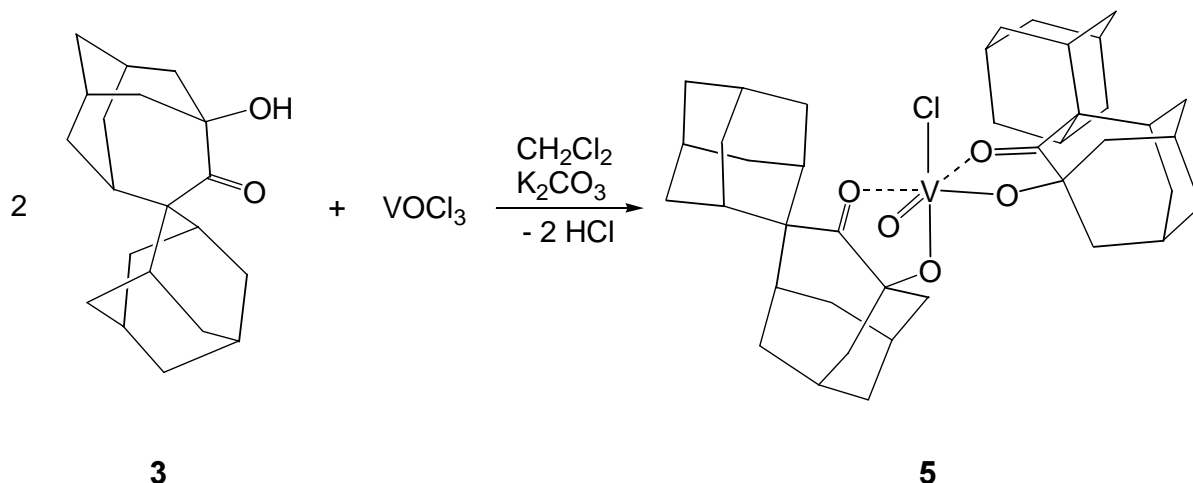
Mit der röntgenographischen Identifizierung dieses Produktes konnte erstmals in dieser Form auf molekularer Ebene ein Beleg dafür erbracht werden, dass d^0 -Metalloxo-Funktionen als Radikalfänger dienen können. Genau *diese* hier gezeigte Art der Reaktivität, die sich nun in der Bildung von **1** manifestiert hat, war vorgeschlagen worden, um das Auftreten von Alkoholen in den Produktpaletten der CrO_2Cl_2 -Alkanoxidation zu erklären.

Der zweite Teil der Arbeit basiert auf der Frage, ob man eine entsprechende Reaktion auch bei Verwendung verwandter Metalloxo-Verbindungen finden kann. Die Reaktion von Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) mit VOCl_3 führt mit der Bildung von **4** zu einem stabilen Derivat des bei der Reaktion mit CrO_2Cl_2 intermediär auftretenden Komplexes **2**. **4** konnte isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden. Die Folgeuntersuchungen

konnten jedoch aufgrund uneinheitlicher Befunde nicht abschließend klären, ob die α -Keto-C-H-Bindung durch die V=O-Gruppierung funktionalisiert werden kann, bzw. ob auch VOCl_3 eine geeignete Verbindung ist, um organische Radikale abzufangen.



Nachdem mit **1** und **4** die Synthesen interessanter Verbindungen gelungen ist, war die Synthese von Vanadium-Alkoxiden mit dem aus **1** durch Hydrolyse dargestellten Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4-ol) **3** als Liganden von Interesse. Die Umsetzung von **3** mit VOCl_3 führt in hohen Ausbeuten zum Vanadium(V)-Alkoxid **5**.



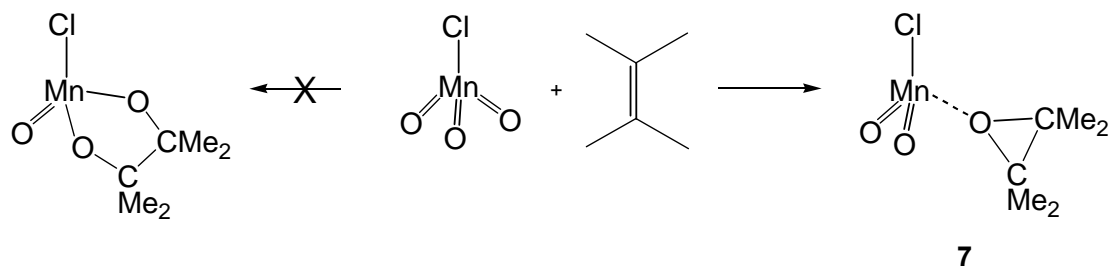
Sowohl **5**, als auch der durch Dehalogenierung dargestellte Trifluorsulfonat-Komplex **6**, dessen Synthese durch Umsetzung von **5** mit AgCF_3SO_3 gelang und welcher zudem röntgenographisch identifiziert werden konnte, werden in zukünftigen Studien als Edukte Verwendung finden. Komplex **6** scheint hierfür besonders gut geeignet zu sein: Er löst sich gut in organischen Lösungsmitteln und zeichnet sich aufgrund des schwach koordinierenden

Trifluorsulfonat-Liganden durch eine leicht verfügbare Koordinationsstelle aus, an der nukleophile Substrate leicht angreifen könnten.

Obgleich es im Falle der Umsetzung von Chromylchlorid mit Bisadamantylidenepoxid gelungen ist, mit Verbindung **1** das erste strukturell charakterisierte *neutrale* $O=Cr^V$ -Alkoxid darzustellen, das wie beschrieben zum besseren Verständnis der Alkanoxidation mit CrO_2Cl_2 beiträgt, sind Intermediate bei der Oxidation von organischen Verbindungen mit Metalloxiden oder Oxometall-Komplexen unter „normalen“ Bedingungen meist zu reaktiv, um eine eindeutige Identifizierung zu erlauben – so auch bei der Oxidation von Olefinen mit Permanganat. Die bis zum heutigen Tage nicht endgültig geklärten Fragen bezüglich des Reaktionsmechanismus' dieser Reaktion bilden den Hintergrund des dritten Teiles der vorliegenden Arbeit.

Schon früh wurden für Oxidation von Olefinen mit Permanganat [3+2]-Cycloadditionen formuliert, was durch die Resultate jüngster theoretischer Arbeiten weitere Unterstützung findet. Es wäre reizvoll, die primären Reaktionsprodukte bei der Oxidation von Olefinen mit Permanganat zu isolieren. Im Falle anderer Metalloxo-Verbindungen erwies sich in der Vergangenheit die Matrixisolationstechnik als geeignete Methode, primäre Reaktionsprodukte zu isolieren und durch deren IR-spektroskopische Charakterisierung Informationen über die Elementarschritte des jeweiligen Oxo-Transfers zu erlangen. Permanganat-Salze weisen jedoch eine zu geringe Flüchtigkeit auf, als dass man sie zu Umsetzungen in Tieftemperatur-Edelgas-Matrizes heranziehen könnte. Weitaus günstigere Eigenschaften für derartige Untersuchungen zeigt das neutrale Permanganyl-Derivat MnO_3Cl . Um *Derivate* primärer Oxidationsprodukte der Olefinoxidation mit Permanganat zu isolieren, wurde daher die Reaktivität von MnO_3Cl gegenüber Olefinen untersucht. Damit die Vergleichbarkeit mit dem Permanganat-System gewährleistet ist, sollten die Umsetzungen thermisch induziert werden.

Der Aufbau der Matrixisolutionsanlage wurde so gewählt, dass eine Reaktion der beiden Komponenten während des kurzen Weges, den sie (aus separaten Düsen kommend) zusammen bis zum gekühlten Fenster zurücklegen mussten, möglich wurde. Es zeigte sich, dass bei der so durchgeführten Umsetzung von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen selektiv ein Produkt gebildet wird. Bei diesem handelt es sich nicht um das aufgrund des angenommenen Mechanismus der Olefin-Oxidation mit Permanganat zu erwartende Glycolat, sondern um den Epoxid-Komplex **7**.



Um diesen, von der Erwartung abweichenden Reaktionsverlauf zu erklären, wurden detaillierte DFT-Rechnungen hinsichtlich der Thermodynamik und der Kinetik dieses Systems durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass beide Produkte über moderate Aktivierungsbarrieren erreichbar sind, wobei die Bildung des Glycolates nicht nur thermodynamisch begünstigt wird, sondern auch durch die elektronischen Energiebarrieren. Die Tatsache, dass trotzdem **7** selektiv erhalten wird, kann wie folgt erklärt werden: Das Glycolat kann nur entstehen, wenn sich das Olefin in symmetrischer Anordnung innerhalb einer MnO₂-Ebene annähert. Schon kleine Abweichungen davon bringen das System hingegen auf einen Pfad, der zu **7** führt: Die berechneten Reaktionskoordinaten für die Reaktion mit Ethylen zeigen, dass die Reaktion, die zur Bildung des Epoxid-Komplexes führt, keine konzertierte Reaktion ist, denn das Ethylen-Molekül greift eine Mn=O-Einheit unsymmetrisch an und es kommt zur Bildung eines radikalischen Intermediates. Daher gibt es viele Möglichkeiten, wie sich das Olefin-Molekül einer Mn=O-Einheit annähern kann, damit es zur Bildung von **7** kommt. Das Ethylen-Molekül kann sowohl oberhalb, als auch unterhalb eines jeden O-Atoms angreifen. In beiden Fällen kann entweder das eine, oder das andere C-Atom angreifen. Zusätzlich ist während der Reaktion eine freie Rotation um die C–O-Achse möglich.

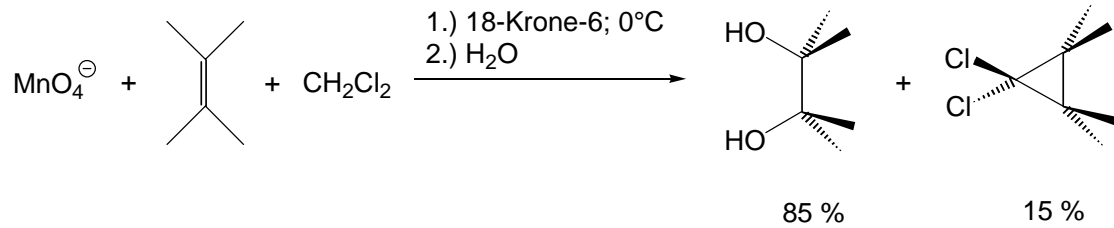
Die Reaktionskanäle, die zur Bildung des Epoxid-Komplexes führen, sind somit wesentlich „breiter“ als diejenigen, über die man zum [3+2]-Cycloadditionsprodukt gelangt. Daher kommt es vermutlich nur dann zur Glycolat-Bildung, wenn die Edukte frontal aufeinander prallen, während Epoxide auch bei einer weniger direkten Reaktion gebildet werden sollten. Abschließend lässt sich also feststellen, dass die Epoxidierung gegenüber der Glycolat-Bildung *statistisch* bevorzugt ist, was zumindest teilweise ein Grund für die selektive Bildung von **7** sein muss.

An dieser Situation sollte sich auch nichts wesentliches ändern, wenn statt des „Lösungsmittels“ Argon ein gebräuchliches, inertes Lösungsmittel verwendet wird, und dies bewahrheitete sich in entsprechenden Experimenten.

Setzt man (E)-5-Decen bei -80°C mit einer Lösung von MnO_3Cl in CFCl_3 um, so erhält man nach Aufarbeitung mit wasserhaltigem Acetonitril ein Produktgemisch bestehend aus *trans*-1,2-Dibutyloxiran (37.5 %), *threo*-6-Chlordecan-5-ol (17.6 %), 6-Chlordecan-5-on (36.1 %) sowie 5,6-Dichlordecan (8.8 %). Die aufgrund der besseren Vergleichbarkeit mit dem Matrixisolationsexperiment interessantere Umsetzung mit Tetramethylethylen führte zu einem ähnlichen Ergebnis. Auch hier erhält man das Epoxid als Hauptprodukt (77.2 %). Nebenprodukte der Reaktion sind Pinakolon (12.3 %) als das Produkt der Lewis-Säure katalysierten Umlagerung des Epoxides, sowie Pinakol (10.4 %), welches vermutlich durch Hydrolyse des Epoxides während der Aufarbeitung mit nassem Acetonitril entsteht. Der Befund, dass bei beiden in Lösung durchgeführten Experimenten das jeweilige Epoxid das Hauptprodukt der Reaktion darstellt, untermauert den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

Abschließend stellt sich die Frage, warum nicht auch Permanganat Olefine epoxidiert. Die Antwort ist klar: zum einen beeinflusst der Austausch von Cl^- gegen O^{2-} die relative Stabilität der Singulett- und Triplett-Zustände zueinander, denn während für den Verlauf der Olefinoxidation mit MnO_4^- ausschließlich eine Reaktion auf der Singulett-Potentialhyperfläche in Betracht gezogen wird, haben die Reaktionsprodukte bei der Reaktion mit MnO_3Cl einen Triplett-Grundzustand. Zum anderen bringt der Austausch von Cl^- gegen O^{2-} eine negative Ladung in das System ein. Diese führt dazu, dass die Epoxidierung von Ethylen mit MnO_4^- , wie Kontrollrechnungen ergaben, endotherm ist, während die [3+2]-Cycloadditionsreaktion stark exotherm ist. Dieses Resultat bestätigt eindeutig das seit langer Zeit in der präparativen Chemie bekannte Produktspektrum dieser Reaktion: es gibt keinerlei Hinweise, die auf epoxidierte Verbindungen hindeuten. Die negative Ladung scheint darüber hinaus zu einer höheren Aktivierungsbarriere zu führen, was zu einer kinetischen Reaktionskontrolle führt, wodurch ebenfalls die [3+2]-Cycloadditionsreaktion begünstigt wird.

Führt man die Umsetzung von KMnO_4 mit Tetramethylethylen in trockenem CH_2Cl_2 unter Zugabe von 18-Krone-6 durch, so kann man neben der bekannten Oxidationsreaktion eine interessante, zuvor nie beschriebene Nebenreaktion beobachten.



Neben dem erwarteten Hauptprodukt Pinakol findet man als Nebenprodukt 1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan. Dessen Bildung ist durch die Oxidation von CH_2Cl_2 mit MnO_4^- zu erklären. Das dabei entstehende Dichlorcarben reagiert in der für dieses reaktive Teilchen typischen Abfangreaktion mit Tetramethylethylen unter Bildung des Cyclopropan-Derivats.

6 Experimenteller Teil

6.1 Präparative Arbeitstechniken und verwendete Geräte

Allgemeine Angaben

Der größte Teil der Edukte und der neu synthetisierten Verbindungen ist sowohl Luft- als auch wasserempfindlich. Alle Umsetzungen wurden daher mit Hilfe der Schlenkrohr-Arbeitstechnik in gereinigter und getrockneter Inertgasatmosphäre durchgeführt (Argon der Firma MESSER GRIESHEIM, Qualität 4.8; Trocknung durch Sicapent mit Indikator der Firma MERCK sowie durch reines Phosphorpentoxid; Beseitigung von CO₂ durch KOH; Beseitigung von O₂ durch einen CuO-Katalysator der Firma BASF). Alle Apparaturen wurden unter Verwendung eines Heißluftgebläses ausgeheizt, mehrmals im Ölpumpenvakuum ($< 10^{-3}$ mbar) evakuiert und mit Argon gespült. Flüchtige Reagenzien wurden in einer Vakuumapparatur mit Teflonventilen der Firma YOUNG (erreichbares Vakuum: $< 10^{-3}$ mbar), nichtflüchtige empfindliche Feststoffe in einer Glove-Box gehandhabt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet, mit Inertgas gesättigt und vor dem Gebrauch frisch destilliert. Zur Trocknung der Lösungsmittel wurden verwendet:

Aceton:	Kaliumcarbonat	<i>n</i> -Hexan:	Kalium
Acetonitril:	Phosphorpentoxid	Tetrahydrofuran:	Kalium
Diethylether:	Calciumhydrid	Methylenchlorid:	Calciumhydrid

Das für die IR-Spektren von Feststoffen verwendete KBr wurde durch mehrmaliges Ausheizen im Vakuum getrocknet, anschließend in der Glove-Box gemörsert und dort aufbewahrt. Die eingesetzten Reagenzien konnten entweder käuflich erworben oder gemäß den angegebenen Literaturzitate dargestellt werden.

Infrarot-Spektren

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem BIORAD Excalibur FTS-Spektrometer 3000 aufgenommen. Aufgrund der Empfindlichkeit der Substanzen geschah die Verreibung stets in der Glove-Box. Die Lage der Banden wird in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben, während die Bandenintensitäten wie folgt abgekürzt werden:

vs = sehr stark

w = schwach

s = stark

vw = sehr schwach

m = Mittel

sh = Schulter

Bei allen abgebildeten IR-Spektren wurde die Basislinie korrigiert.

Massenspektren

Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte auf einem Massenspektrometer MAT 8230 der Fa. FINNIGAN (EI, 70 eV).

FAB-Massenspektren wurden im Organisch-Chemischen-Institut der Universität Heidelberg auf einem Spektrometer JEOL JMS 700 aufgenommen (Matrix: Nitrophenyl-octyl-ether).

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators Vario EL der Firma ELEMENTAR durchgeführt.

GC/MS

Die Messung der GC/MS-Spektren erfolgte an einem Messgerät der Firma HEWLETT PACKARD (GC: 6890 Series II plus; MS: 5972) sowie an einem Messgerät der Firma AGILENT (GC: 6890; MS: 5973).

NMR-Spektren

Die ^1H -, ^{13}C - bzw. ^{51}V -Kernresonanzspektren wurden an einem Avance DPX 200 der Firma BRUKER aufgenommen (^1H : 200.132 MHz, ^{13}C : 50.323 MHz, ^{51}V : 52.604 MHz). Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung, δ in ppm, beziehen sich auf den internen Standard durch die Lösungsmittel:

CD_3CN : $\delta = 1.94$ (q) (^1H); $\delta = 118.1$ (s); 1.24 (sept) (^{13}C)

CDCl_3 : $\delta = 7.72$ (s) (^1H); $\delta = 77.0$ (t) (^{13}C)

CD_2Cl_2 : $\delta = 5.32$ (t) (^1H); $\delta = 53.5$ (q) (^{13}C)

Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit der Verbindungen, insbesondere in Lösung, wurden die reinen Substanzen in der Glove-Box in abschmelzbare NMR-Rohre gefüllt. An der Vakuumlinie wurde anschließend das entsprechende deuterierte Lösungsmittel zukondensiert und das NMR-Rohr im Vakuum abgeschmolzen.

ESR-Spektren

Die Messung der ESR-Spektren erfolgte mit einem Messgerät der Firma BRUKER (ELEXYS E500, B-E25 Magnet, X-Band, externer Standard DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl), Proben temperierung mit Temperaturkontrollereinheit Eurotherm B-VT 2000).

6.2 Apparatur für die Matrix-Isolation

6.2.1 Angeschlossene Maschinen und Messgeräte

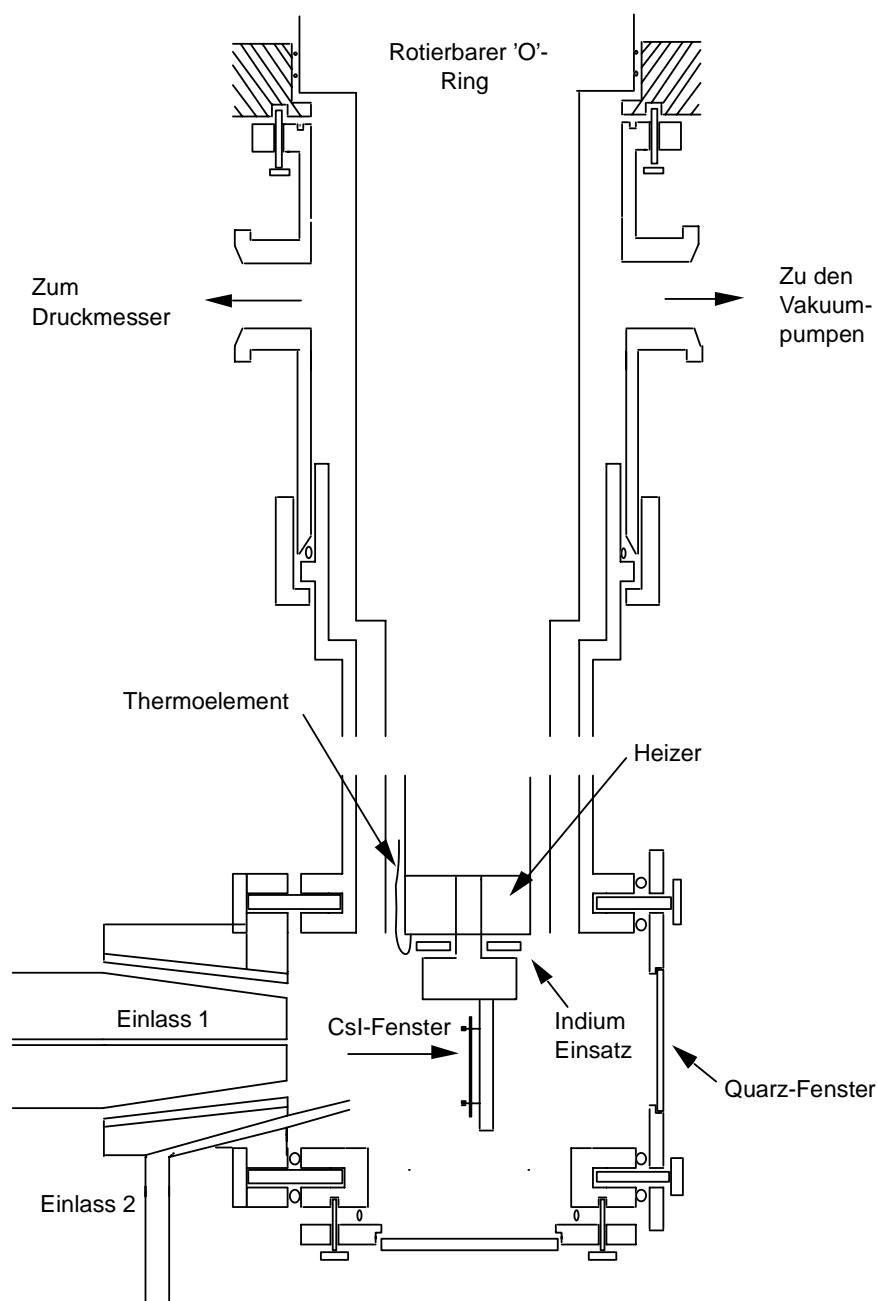
Es wurden zwei Drehschieberpumpen RZ-5 der Firma VACUUMBRAND, eine Drehschieberpumpe UNO 1.5 A der Firma PFEIFFER sowie zum Erreichen des Hochvakuums eine Turbomolekularpumpe Turbovac 450 der Firma LEYBOLD HERAEUS verwendet. Zum Messen des Vakuums wurden ein Vakuummessgerät Thermovac TM 20 der Firma LEYBOLD für den Bereich bis 10^{-3} mbar und ein Vakuummessgerät Penningvac PM31 (LEYBOLD) für den Bereich bis 10^{-7} mbar benutzt. Die Messung der Temperatur erfolgte über Messung des Wasserstoff-Partialdruckes mit einem Messgerät Diavac DV 1000 (LEYBOLD). Die äußeren Fenster des Matrixkopfes bestanden aus CsI bzw. SiO_2 . Das Material des inneren Fensters des Matrixkopfes war CsI. Die IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer IFS 88 der Firma BRUKER mit der Opus-Software gemessen. Die Auflösung betrug 1 cm^{-1} .

6.2.2 Allgemeines zur Matrixisolutions-Apparatur

Die auf einem fahrbaren Wagen montierte Matrixisolutions-Anlage bestand aus drei wesentlichen Komponenten. Das *Kühlsystem*, bestehend aus einer offenen Heliumkühlung, ermöglichte eine Abkühlung des spektroskopischen Fensters auf Temperaturen im Bereich von 10 K. Das *Pumpensystem*, das benötigt wird, um das nötige Hochvakuum im Probenkopf (Endvakuum ca. 10^{-7} mbar) zu erreichen, bestand aus diversen Drehschieberpumpen und einer Turbomolekularpumpe. Zusätzlich war eine *Vakuulinie* bzw. eine *Gasdosierapparatur* mit Hg-Manometer vorhanden, mit der die zuvor hergestellte Gasmischung, bestehend aus Tetramethylethylen und Argon, geflutet wurde. Das Volumen der Gasmischung, welches für ein Experiment entnommen wird, wurde durch den am Hg-Manometer abgelesenen Druckverlust pro Zeiteinheit gemessen. Gesteuert wurde dies mit Hilfe eines Nadelventils. Der

Gasfluss des MnO_3Cl wurde durch Kühlen des Vorratsgefäßes eingestellt. Es zeigte sich, dass eine Temperatur von -65°C optimal war, um MnO_3Cl in eine Matrix einzubetten.

Das in einen Kupferrahmen eingefasste spektroskopische Fenster, auf welches die Matrix aufgedampft wurde, bestand aus CsI und befand sich am unteren Ende des gekühlten Matrixkopfes.



Schema 6.1: Darstellung des Kopfes der Matrixisoliationsanlage mit Gaseinlässen, CsI-Fenster, Temperaturmessgeräten und Anschlüssen für Druckmesser und Vakuumpumpe. Bei den extremen Bedingungen wird Indium zum Leiten der Wärme verwendet.

Der Vakuummantel wies an vier Seiten auf Höhe des spektroskopischen Fensters Öffnungen auf, die mit zwei CsI-Fenstern und einem Suprasil-Fenster versehen waren. An der vierten Öffnung wurde eine evakuierbare, austauschbare Gaszuleitung angebracht. Die Gasmischung, bestehend aus einem organischen Edukt gelöst in Argon, wurde über ein Feindosierventil auf das CsI-Fenster co-kondensiert. Zur Deposition wurde das spektroskopische Fenster auf die Gaszuleitung gerichtet. Zur Aufnahme von IR-Spektren wurde die Matrix in die Richtung der beiden IR-transparenten CsI-Fenster gedreht.

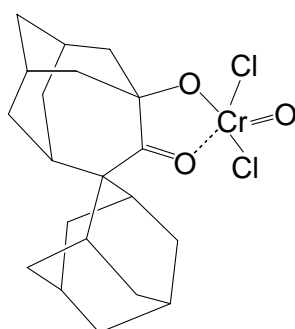
6.3 Ausgangsverbindungen und Reagenzien

Die nachfolgend genannten Ausgangsverbindungen und Reagenzien wurden gemäß der angegebenen Literaturstellen dargestellt: Bisadamanylideneoxid,^[111, 203] Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on),^[111, 203] MnO_3Cl ,^[169] $^{18}\text{O}_3\text{MnCl}$,^[204] *trans*-1,2-Dibutyloxiran,^[205] *threo*-6-Chlordecan-5-ol,^[23, 206] 6-Chlordecan-5-on,^[23] 5,6-Dichlordecan,^[205] 1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan.^[205]

6.4 Synthesevorschriften und analytische Daten

6.4.1 Umsetzungen mit Chromylchlorid

6.4.1.1 Synthese von $C_{20}H_{27}Cl_2CrO_3$ 1

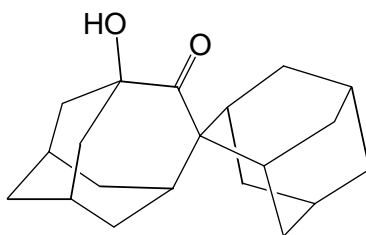


Ansatz:	2.00 g	(7.0 mmol)	Bisadamantylidenepoxid A
	3.25 g	(20.98 mmol)	CrO ₂ Cl ₂
	20 ml		CH ₂ Cl ₂
			<i>n</i> -Hexan

Eine Lösung von Bisadamantylidenepoxid in CH₂Cl₂ wird auf -196°C gekühlt und die zuvor abgewogene Menge CrO₂Cl₂ wird auf der Oberfläche des eingefrorenen Blocks kondensiert. Die Mischung wird auf 0°C erwärmt und 5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Ohne weiteres Erwärmen werden alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Der nach dem Waschen mit *n*-Hexan erhaltene braune Rückstand wird mit CH₂Cl₂ aufgenommen. Beim Kühlen des Filtrates bei -30°C scheidet sich reines Dichlorooxo((η¹,η¹)-spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on-4oat)chromat(V)·CH₂Cl₂ 1 in Form von braunen Kristallen ab.

Aussehen:	braune Kristalle
Ausbeute:	2.60 g (4.97 mmol (1 CH ₂ Cl ₂)); 70.7 %
Summenformel:	C ₂₀ H ₂₇ Cl ₂ CrO ₃ C ₂₁ H ₂₉ Cl ₄ CrO ₃ · CH ₂ Cl ₂
Molmasse:	438.33 523.27 (1 CH ₂ Cl ₂)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 48.92 (54.80; 49.64 (0.75 CH ₂ Cl ₂)) H: 5.82 (6.21; 5.72 (0.75 CH ₂ Cl ₂)) Cl: 23.91 (16.18; 24.74 (0.75 CH ₂ Cl ₂))
IR (KBr):	2918 (vs), 2856 (s), 1571 (s), 1459 (m), 1446 (m), 1534 (w), 1262 (m), 1248 (w), 1162 (w), 1112 (w), 1092 (s), 1045 (m), 1034 (m), 1024 (m), 1015 (m), 996 (vs), 956 (s), 942 (w), 866 (w), 833 (w), 814 (s), 799 (s), 737 (w), 716 (m), 682 (m), 598 (w), 559 (w), 458 (m), 449 (m)
MS (FAB) (%) [Frag.]:	283.20 (96) [M ⁺ - CrO ₂ Cl ₂]
ESR (298 K):	g = 1.9864, ΔH _{pp} = 20.6 G

6.4.1.2 Synthese von C₂₀H₂₈O₂ **3**



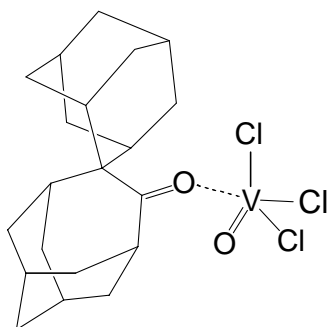
Ansatz:	3.93 g	13.8 mmol	Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) B
	5.40 g	34.8 mmol	CrO ₂ Cl ₂
	30 ml		CH ₂ Cl ₂

Eine Lösung von Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) **B** in CH_2Cl_2 wird auf -196°C gekühlt und die zuvor abgewogene Menge CrO_2Cl_2 auf der Oberfläche des eingefrorenen Blocks kondensiert. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wird in CH_2Cl_2 aufgenommen, über eine Kanüle filtriert und im Vakuum eingengt. Der so erhaltene braune Feststoff wird mit 200 ml einer Mischung von Diethylether/Wasser im Verhältnis 1:1 zwei Stunden lang gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase fünf mal mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt. Alle flüchtigen Bestandteile dieser braunen Lösung werden im Vakuum entfernt. Der braune Rückstand wird mit *n*-Hexan extrahiert. Die farblose Lösung wird im Vakuum eingengt. Man erhält **3** in Form farbloser Kristalle.

Aussehen:	farblose Kristalle
Ausbeute:	3.73 g (12.42 mmol); 90.0 %
Summenformel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$
Molmasse:	300.44 g/mol
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 78.94 (79.96) H: 9.22 (9.39)
IR (KBr):	3445 (s), 2898 (vs), 2854 (s), 2654 (w), 1671 (vs), 1483 (m), 1447 (s), 1387 (m), 1352 (m), 1312 (m), 1254 (m), 1094 (s), 1070 (vs), 1015 (s), 959 (s), 932 (m), 868 (w), 800 (vs), 694 (w), 581 (w), 536 (w), 467 (m), 440 (m)
MS (FAB) (%) [Frag.]:	299.34 (93) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 283.34 (68) [$\text{M}^+ - \text{OH}$]
^1H -NMR (CD_2Cl_2):	$\delta = 4.44$ (1H, <u>OH</u>); 2.79 (1H); 2.66 (1H); 2.60 (1H); 2.09 (6H); 1.87-1.59 (19 H);
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2):	$\delta = 220.8$ (<u>C=O</u>), 79.5 (<u>C-OH</u>), 42.6, 40.5, 35.9, 34.5, 33.6, 33.0, 30.6, 28.8, 27.8, 27.5

6.4.2 Umsetzungen mit Vanadylchlorid

6.4.2.1 Synthese von $C_{20}H_{28}OVOCl_3$ **4**

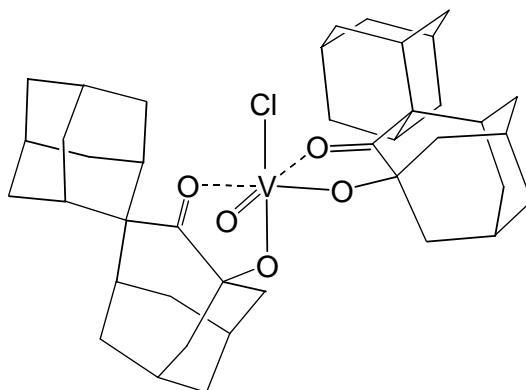


Ansatz:	0.99 g	3.5 mmol	Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) B
	2.00 g	11.5 mmol	$VOCl_3$
	20 ml		CH_2Cl_2
			<i>n</i> -Hexan

Eine Lösung von 0.987 g (3.470 mmol) Spiro(adamantan-2,2'-homoadamantan-3-on) in 20 ml CH_2Cl_2 wird auf $-196^\circ C$ gekühlt und 2.0 g (11.541 mmol) $VOCl_3$ werden auf der Oberfläche des eingefrorenen Blocks kondensiert. Es kommt hierbei sofort zu einer intensiven rot-violett-Färbung. Die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1 Stunde gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Komponenten im Hochvakuum entfernt. Der nach dem Waschen mit *n*-Hexan erhaltene violette Rückstand wird mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung können beim Kühlen bei $-30^\circ C$ innerhalb von zwei Tagen violette Kristalle des Komplexes $C_{20}H_{28}OVOCl_3$ **4** erhalten werden.

Aussehen:	violetter Feststoff
Ausbeute:	1.57 g (3.430 mmol); 98.8 %
Summenformel:	$C_{20}H_{28}Cl_3O_2V$
Molmasse:	457.74
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 51.81 (52.48) H: 6.12 (6.17) Cl: 22.85 (23.24)
IR (KBr):	2997 (w), 2909 (vs), 2859 (m), 1680 (w), 1587 (vs), 1457 (m), 1446 (m), 1354 (w), 1262 (m), 1159 (w), 1086 (m), 1020 (s), 971 (m), 874 (m), 804 (m), 737 (w), 560 (w), 467 (m), 432 (s)
^{51}V -NMR:	-22.5 (b)

6.4.2.2 Synthese von $(C_{20}H_{27}O_2)_2VOCl$ **5**

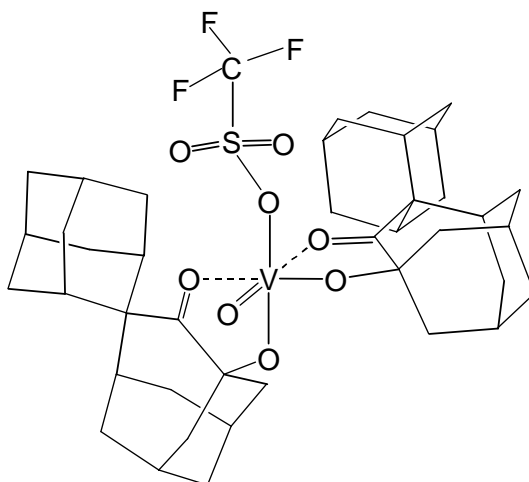


Ansatz:	0.34 g	(2.0 mmol)	$VOCl_3$
	1.26 g	(4.2 mmol)	$C_{20}H_{28}O_2$ 3
	2.00 g	(14.5 mmol)	K_2CO_3
	25 ml		CH_2Cl_2

3 und K_2CO_3 (im Vakuum durch Erhitzen mit einem Heißluftgebläse getrocknet) werden in einem Carius-Rohr mit Teflonventil vorgelegt. Anschließend wird CH_2Cl_2 zugegeben. Die so

erhaltene Suspension wird mit flüssigem Stickstoff auf -196°C abgekühlt und die zuvor abgewogene Menge VOCl_3 zukondensiert. Anschließend lässt man den Ansatz unter ständigem Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Die orangefarbene Lösung wird zwei weitere Stunden gerührt, dann wird die Lösung durch Filtration vom K_2CO_3 abgetrennt, und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der zähe, gelb-orangefarbene Rückstand wird mit *n*-Hexan gewaschen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein gelbes Pulver.

Aussehen:	gelber Feststoff
Ausbeute:	1.28 g (1.8 mmol); 91.1 %
Summenformel:	$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{ClO}_5\text{V}$
Molmasse:	701.26 g/mol
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 68.03 (68.51; 68.05 (0.07 CH_2Cl_2)) H: 7.82 (7.76; 7.72 (0.07 CH_2Cl_2)) Cl: 5.71 (5.06; 5.71 (0.07 CH_2Cl_2))
MS (HR-FAB) m/z (%) [Frag.]:	702.3148 (6.7) [$\text{C}_{40}\text{H}_{54}^{37}\text{ClO}_5\text{V}$] 700.3085 (11.1) [$\text{C}_{40}\text{H}_{54}^{35}\text{ClO}_5\text{V}$] 665.3412 (83.8) [$\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_5\text{V}$]
IR (KBr):	2909 (s), 2855 (m), 1655 (m), 1612 (m), 1459 (m), 1447(m), 1356 (w), 1261 (w), 1164 (w), 1093 (s), 1056 (s), 1017 (s), 977 (s), 963 (m), 943 (m), 876 (w), 845 (w), 813 (m), 670 (m), 662 (m), 636 (m), 451 (m)

6.4.2.3 Synthese von $(C_{20}H_{27}O_2)_2V(O)(CF_3SO_3)$ **6**

Ansatz:	0.21 g	0.30 mmol	5
	0.197g	0.77 mmol	AgCF ₃ SO ₃
	20 ml		THF
			<i>n</i> -Hexan, Diethylether

Beide Edukte werden in jeweils in THF gelöst. Anschließend wird so lange von der Ag-haltigen Lösung zu der orangefarbenen Lösung von **5** zutropft, bis beim Zutropfen keine erneute Fällung von AgCl zu beobachten ist. Anschließend wird die gelb-orangefarbene Lösung über eine Kanüle abfiltriert. Die Lösung wird im Vakuum eingedunstet, und es verbleibt ein orange-braunes Öl. Dieses wird zunächst mit *n*-Hexan gewaschen, und im nächsten Schritt mit Diethylether extrahiert. Der braune Rückstand wird von der so gewonnenen gelben Lösung durch Filtration über eine Kanüle abgetrennt, und im Vakuum werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Bei Aufbewahren einer Lösung von **6** in Diethylether bei -78°C können zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, gelb-orangefarbene Kristalle erhalten werden.

Aussehen:	gelb-orangefarbener Feststoff
Ausbeute:	78 %
Summenformel:	$C_{41}H_{54}F_3O_8SV$ $C_{45}H_{64}F_3O_9SV$ (1 Et ₂ O)
Molmasse:	814.87 g/mol 888.99 g/mol (1 Et ₂ O)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 56.95 (60.43; 60.80 (1 Et ₂ O)) H: 7.04 (6.68 ; 7.26 (1 Et ₂ O))
MS (FAB) m/z (%) [Frag.]:	814.29 (7) [$C_{40}H_{54}O_5VCF_3SO_3^+$] 665.81 (88) [$C_{40}H_{54}O_5V^+$]
IR:	2911 (vs), 2862 (s), 1654 (m), 1600 (m), 1483 (w), 1459 (m), 1449 (m), 1341 (s), 1236 (s), 1199 (vs), 1114 (w), 1090 (m), 1048 (m), 1014 (vs), 977 (s), 944 (m), 876 (w), 841 (m), 811 (m), 766 (w), 723 (w), 679 (w), 665 (m), 632 (vs), 451 (m), 432 (w)

6.4.3 Umsetzungen mit Permanganyl-Verbindungen

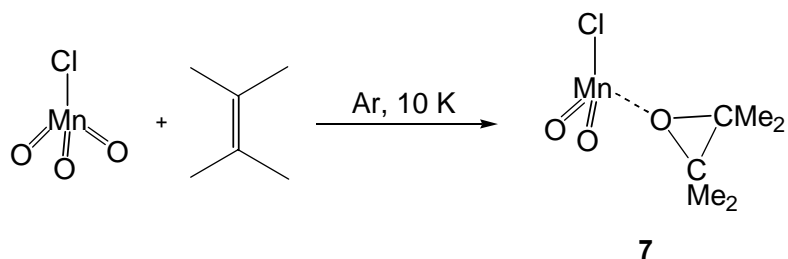
6.4.3.1 Synthese von $^{16/18}\text{O}_3\text{MnCl}$

Ansatz:	0.060 g	0.38 mmol	KMnO_4
	0.4 ml	21.1 mmol	$\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ (1 :1)
	0.4 ml		ClSO_3H

In einem möglichst kleinen Reaktionsgefäß mit Teflonventil wird das KMnO_4 vorgelegt. Anschließend wird die Mischung aus gleichen Anteilen von gewöhnlichem, vollensalztem H_2O und H_2^{18}O (Anreicherung 95.7 %; Firma CAMPRO SCIENTIFIC) zugegeben und die überstehende Gasphase durch sehr kurzes Evakuieren des Reaktionsgefäßes entfernt. Zur Reaktion wird das Gefäß 70 Stunden bei 100°C im Trockenschrank aufbewahrt. Alle flüchtigen Bestandteile werden anschließend im Vakuum entfernt.

Die darauf folgende Umsetzung des ^{18}O -angereicherten KMnO_4 mit ClSO_3H erfolgt prinzipiell entsprechend den literaturbekannten Vorschriften.^[169] Da die Menge an KMnO_4 aber zu gering ist, als dass man sie quantitativ aus dem Reaktionsgefäß kratzen könnte, wird die ClSO_3H nun in den oberen offenen, durch den Teflonventil vom KMnO_4 getrennten Teil des Gefäßes gegeben. Über ein 90° gebogenes Übergangsstück wird das Gefäß an die Vakuumlinie angeschlossen und die ClSO_3H über mehrere Stunden entgast. Anschließend wird das Reaktionsgefäß bis zu dem Bereich, in dem die ClSO_3H vorliegt, mittels eines Kühlbades auf -70°C gekühlt und die ClSO_3H wird durch Öffnen des Hahnes unter ständigem Rühren sehr langsam zugegeben. Nach Erwärmen auf -30°C wird das ^{18}O -angereicherte MnO_3Cl durch Vakuumdestillation abgetrennt.

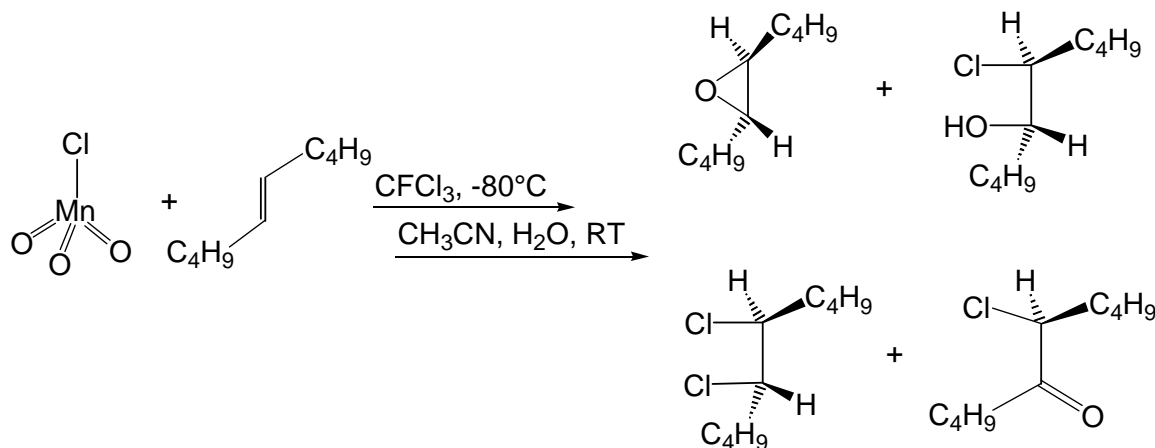
Durch Isolieren einer Probe der Mischung in einer Argonmatrix bei 10 K konnte IR-spektroskopisch die Zusammensetzung der Isotopomeren-Mischung bestimmt werden. $^{16}\text{O}_3\text{MnCl}$, $^{16}\text{O}_2^{18}\text{OMnCl}$ und $^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2\text{MnCl}$ liegen im Verhältnis 1:1.8:1 vor.

6.4.3.2 Matrixisolationsexperiment: Isolation von 7

Reagentien: MnO_3Cl
Tetramethylethylen, 10 % in Argon

Zunächst wird eine 10 %ige Mischung von Tetramethylethylen (99 %; Fa. ALDRICH) in Argon (99.999 %; Firma MESSER GRIESHEIM) in einem 1000 ml Rundkolben mit Teflonventil hergestellt. Der Kolben wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, damit sich eine homogene Mischung bilden kann. Der Matrixkopf wird mit flüssigem Helium auf ca. 10 K abgekühlt. Um den Dampfdruck des MnO_3Cl zu kontrollieren, wird das Vorratsgefäß während des Aufkondensierens (ca. 20 min) in einem Kühlbad bei -65°C aufbewahrt. Der Gasfluß der Tetramethylethylen/Argon-Mischung wird über ein Nadelventil geregelt.

7 wurde wie in Abschnitt 4.3.1.4 ausführlich besprochen IR-spektroskopisch charakterisiert.

6.4.3.3 Umsetzung von MnO_3Cl mit (E)-5-Decen


Ansatz:	0.036 g	(0.260 mmol)	MnO_3Cl
	0.056 g	(0.399 mmol)	(E)-5-Decen
	25 g		CFCl_3
	1 ml		CH_3CN , wasserhaltig

In ein zuvor gewogenes Carius-Rohr mit Teflonventil wird über Molsieb (4 \AA) getrocknetes CFCl_3 einkondensiert. Nach erneutem Wiegen wird das Reaktionsgefäß auf -196°C gekühlt und im stationären Vakuum über eine möglichst kurze Strecke (um den Anteil an zersetztem MnO_3Cl gering zu halten) MnO_3Cl zukondensiert. Um die Menge an zukondensiertem MnO_3Cl zu wiegen, wird der Ansatz kurze Zeit auf Raumtemperatur erwärmt.

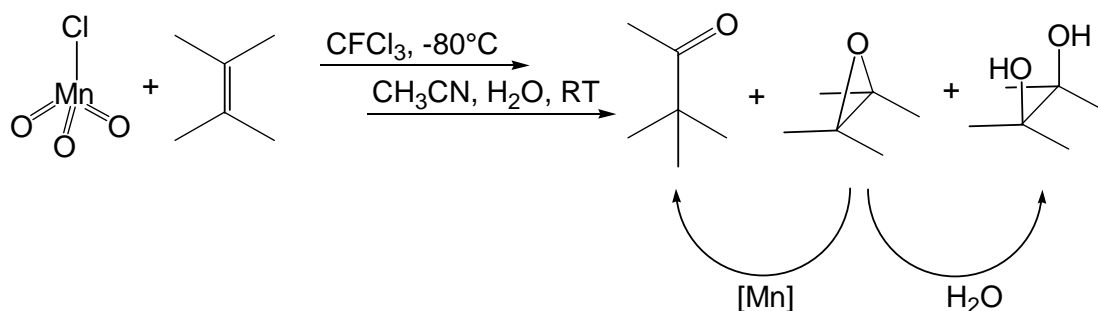
In ein zweites Carius-Rohr mit Teflonventil wird ebenfalls CFCl_3 einkondensiert und unter Argon die berechnete Menge an (E)-5-Decen zugegeben. Anschließend wird dieses Gefäß auf -196°C gekühlt, evakuiert und die zuvor hergestellte Lösung von MnO_3Cl in CFCl_3 im Vakuum auf der Oberfläche des eingefrorenen Blocks kondensiert. Das im Vakuum evakuierte *erste* Gefäß wird nun erneut gewogen: Es wiegt jetzt 8 mg mehr als zu Beginn. Unter der Annahme, dass es sich dabei um reines MnO_2 handelt, wird ein – vermutlich durch das zwischenzeitliche Erwärmen auf Raumtemperatur bedingter – Verlust von 0.092 mmol MnO_3Cl berechnet, was bei der Bestimmung der Massenbilanz berücksichtigt wird.

Schon bei -100°C kann man unter Bildung von MnO_2 eine Reaktion beobachten. Man erhält so nach kurzer Zeit eine Suspension von MnO_2 und aggregiertem Produkt in einer farblosen

Lösung. Der Ansatz wird eine Stunde bei dieser Temperatur und nach Erwärmen eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 1 ml wasserhaltigem Acetonitril wird eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird die Lösung unter Zugabe von *n*-Dodecan als internem Standard GC/MS-spektrometrisch untersucht.

Das Hauptprodukt ist *trans*-1,2-Dibutyloxiran (37.5 %). Daneben findet man *threo*-6-Chlordecan-5-ol (17.6 %; nur sehr wenig des *erythro*-Isomers), sowie 6-Chlordecan-5-on (36.1 %) und 5,6-Dichlordecan (8.8 %). Die Oxidationsprodukte wurden durch Vergleich mit Proben der authentischen Verbindungen identifiziert. Die Bildung von 5,6-Dichlordecan kann vermutlich nicht auf eine direkte Umsetzung von MnO_3Cl mit (E)-5-Decen zurückgeführt werden. Wahrscheinlich resultiert es aus der Reaktion mit (naszierendem) Chlor, welches aus der teilweisen Zersetzung von MnO_3Cl stammt. Es wurde eine Massenbilanz von 58 % bestimmt.

6.4.3.4 Umsetzung von MnO_3Cl mit Tetramethylethylen

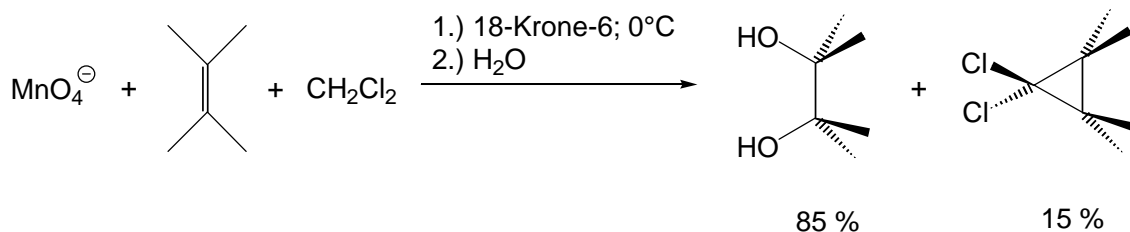


Ansatz:	0.100 g	(0.722 mmol)	MnO_3Cl
	0.120 g	(1.426 mmol)	Tetramethylethylen
	25 g		CFCl_3
	1 ml		CH_3CN , wasserhaltig

In ein zuvor gewogenes Carius-Rohr mit Teflonventil wird über Molsieb (4 \AA) getrocknetes CFCl_3 einkondensiert. Nach erneutem Wiegen wird das Reaktionsgefäß auf -196°C gekühlt und im stationären Vakuum über eine möglichst kurze Strecke (um den Anteil an zersetztem MnO_3Cl gering zu halten) MnO_3Cl auf der Oberfläche des eingefrorenen CFCl_3 -Blocks auskondensiert. Um die Menge an zukondensiertem MnO_3Cl zu wiegen, wird der Ansatz für kurze Zeit auf Raumtemperatur erwärmt.

Anschließend lässt man das in einem kleinen Gefäß mit Teflonventil abgewogene Tetramethylethylen im Vakuum zu der auf -80°C gekühlten Lösung von MnO_3Cl in CFCl_3 zuströmen. Es kommt sofort zur Reaktion: Man erhält eine Suspension von MnO_2 sowie aggregiertem Produkt in einer farblosen Lösung. Der Ansatz wird eine Stunde bei dieser Temperatur und nach Erwärmen eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 1 ml wasserhaltigem Acetonitril wird eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird die Lösung GC/MS-spektrometrisch untersucht.

Das Hauptprodukt ist Tetramethylethylenoxid (77.2 %). Nebenprodukte der Reaktion sind Pinakolon (12.3 %) als Produkt der Lewis-Säure katalysierten Umlagerung des Epoxides, sowie Pinakol (10.4 %), welches vermutlich durch Hydrolyse des Epoxides während der Aufarbeitung mit wasserhaltigem Acetonitril entsteht.

6.4.3.5 Umsetzung von KMnO_4 mit Tetramethylethylen in CH_2Cl_2


Ansatz:	0.040 g	(0.253 mmol)	KMnO_4
	0.336 g	(1.271 mmol)	18-Krone-6
	0.060 g	(0.713 mmol)	Tetramethylethylen
	20 ml		CH_2Cl_2

In einem Carius-Rohr mit Teflonventil werden KMnO_4 und 18-Krone-6 (in der Glove-Box aufbewahrt) vorgelegt. Anschließend wird das Reaktionsgefäß auf -196°C abgekühlt und im Vakuum zunächst CH_2Cl_2 (aus einem Carius-Rohr mit Teflonventil; aufbewahrt über Molsieb 4 \AA) und anschließend die zuvor abgewogene Menge an Tetramethylethylen zukondensiert.

Lässt man den Ansatz unter ständigem Rühren langsam auftauen, löst sich das KMnO_4 allmählich, und ab einer Temperatur von 0°C kann man eine Reaktion beobachten, bei der MnO_2 gebildet wird. Nachdem der Ansatz mitsamt dem Eisbad unter ständigem Rühren über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, erhält man eine Suspension von MnO_2 sowie aggregiertem Produkt in einer farblosen Lösung. Nach Zugabe weniger Tropfen H_2O wird eine weitere Stunde gerührt. Nach Filtration über Glasfaserfilter wird die Lösung GC/MS-spektrometrisch untersucht. Es entstehen zwei Produkte. Als Hauptprodukt findet man erwartungsgemäß Pinakol (85 %), das Nebenprodukt ist mit 15 % 1,1-Dichlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan.

7 Röntgenstrukturanalyse

7.1 Experimentelle Bedingungen

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Meßdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem NONIUS Kappa CCD-Diffraktometer (**1**) bzw. einem BRUKER AXS Smart 1000-Diffraktometer (**4** und **6**) mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71071 \text{ \AA}$). Ein Reflex wurde als beobachtet eingestuft, wenn seine Intensität größer als die zweifache Standardabweichung war [$I \geq 2\sigma(I)$]. Die Intensitätsdaten wurden für Lorentz-Polarisationseffekte korrigiert. Lösung und Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) erfolgte mit den Programmsystemen SHELXL-97,^[207] SHELXS-97^[208] bzw. SHELXTL5.1.^[209] Die Atomfaktoren wurden der Literatur entnommen.^[210] Bei allen Messungen erfolgte eine Absorptionskorrektur (ψ scan, $\Delta\psi = 10^\circ$). Die Übereinstimmungsfaktoren R_1 und R_w sind wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum |F_0|}$$

$$R_w = \left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0)^2} \right]^{0.5}$$

F_0 = experimenteller Betrag der Strukturamplitude

F_c = berechneter Betrag der Strukturamplitude

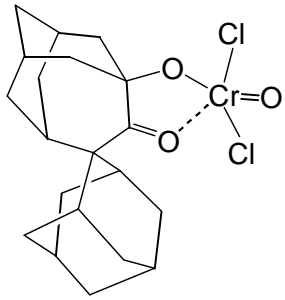
W = Wichtungsfaktor

In den folgenden Kristalldaten sind Standardabweichungen in Klammern hinter jedem Wert in Einheiten der letzten Dezimale angegeben.

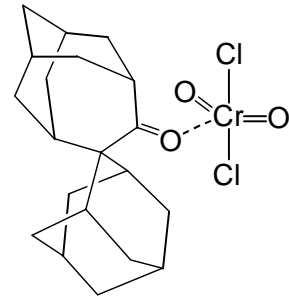
7.2 Röntgenstrukturdaten

Verbindung	1	4	6
interner Name	tope	tobi02	tobi03
Summenformel (Solvat-Moleküle)	C ₂₀ H ₂₇ Cl ₂ O ₃ Cr (CH ₂ Cl ₂)	C ₂₀ H ₂₈ Cl ₃ O ₂ V	C ₄₅ H ₆₄ F ₃ O ₉ SV Et ₂ O
Molmasse [g/mol]	2092.970	457.71	888.96
Kristalldimension [mm]	0.10 x 0.15 x 0.50	0.52 x 0.10 x 0.05	0.25 x 0.12 x 0.09
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2(1)/n	P2(1)/c
a [Å]	22.574(5)	6.5301(6)	13.473(2)
b [Å]	10.534(2)	9.9122(9)	17.959(3)
c [Å]	20.629(4)	29.607(3)	18.088(3)
β [°]	117.06(3)	96.053(2)	111.798(3)
Zellvolumen [Å ³]	4368.50	1905.7(3)	4063.7(10)
Formeleinheit pro Zelle Z	8	4	4
Dichte (ber.) [e Å ³]	1.591	1.595	1.453
Gemessene, unabh., beob. Reflexe	34592/4300/3534	11399/3890/2965	30123/10036/6354
Verfeinerte Parameter	264	347	788
Max. Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.40	0.653	0.415
R ₁ , R _w [%]	3.2, 7.8	4.97, 13.23	4.51, 11.81
Messtemperatur [K]	200	190(2)	106(2)

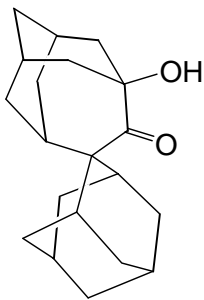
8 Formelübersicht



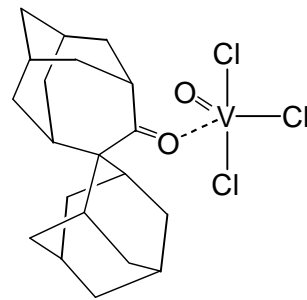
1



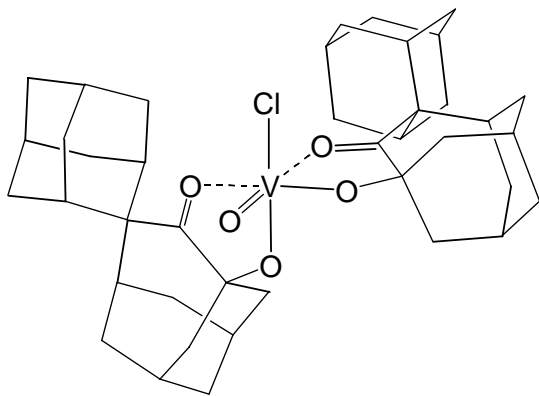
2^R



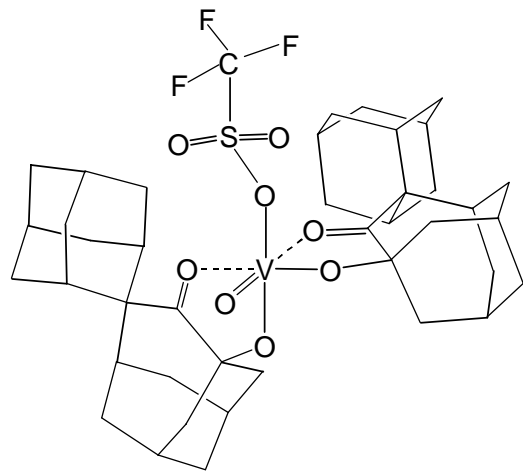
3



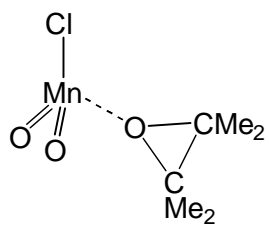
4/4^R



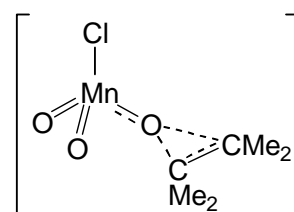
5



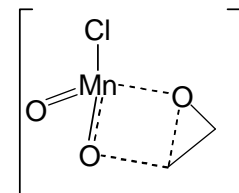
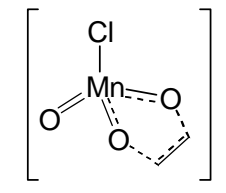
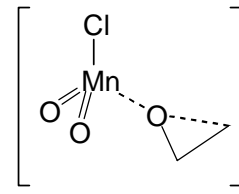
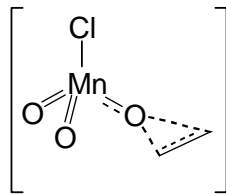
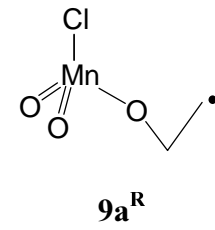
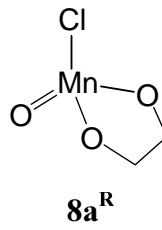
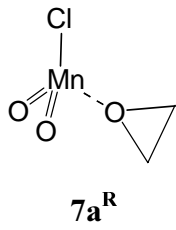
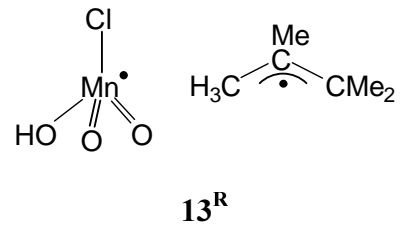
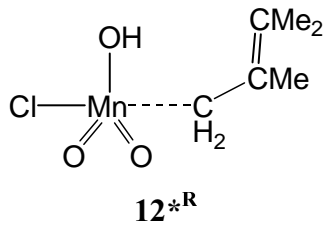
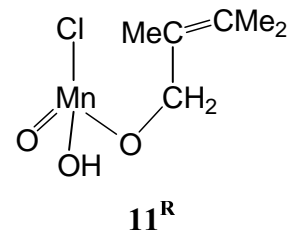
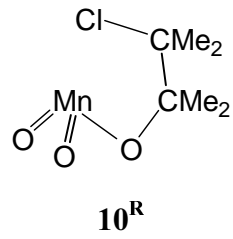
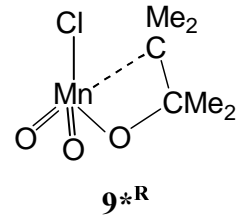
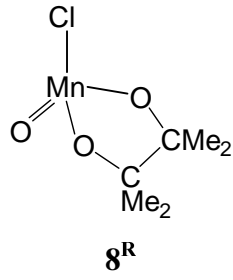
6



7



Edukte → 17^R



9 DFT-optimierte Strukturen

Im folgenden Abschnitt sind sowohl die kartesischen Koordinaten (in [Å]) als auch die berechneten Energien (in [a.u.] = atomic units) aller in der vorliegenden Arbeit berechneten Molekülstrukturen zusammengefasst.

2^R ($C_{20}H_{28}OCrO_2Cl_2$)

Rechenmethode: B3LYP/LANL2DZ

E_{elektr} : -1120.7941272 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_1

	x	y	z
C1	-2.859314	-3.211134	-.120342
C2	-1.352116	-3.013603	-.419767
C3	-3.458076	-1.856662	.337352
H1	-2.990988	-3.969512	.665090
H2	-3.387485	-3.574025	-1.014958
C4	-.640527	-2.508024	.860077
C5	-2.706992	-1.354390	1.601490
C6	-1.176614	-1.967211	-1.551304
C7	-3.297866	-.822675	-.806423
H3	-.903143	-3.965227	-.734619
H4	-4.525512	-1.979125	.570758
C8	-1.200592	-1.109980	1.270332
C9	-1.791031	-.600461	-1.134485
H5	.436232	-2.484039	.711669
H6	-.839686	-3.204529	1.688607
H7	-3.203945	-.468928	2.016109
H8	-2.757303	-2.122141	2.386785
H9	-1.690438	-2.312288	-2.460851
H10	-.114613	-1.869193	-1.804742
H11	-3.796855	.116955	-.540876
H12	-3.795314	-1.195928	-1.713990
C10	-1.048387	.003794	.137841
H13	-.676188	-.768444	2.173547
H14	-1.706898	.092940	-1.979982
C11	.426402	.281536	-.225154
C12	-1.699668	1.372703	.627857
O1	1.302028	-.601268	.033688

	x	y	z
C13	-2.190274	2.356591	-.473162
C14	-.848213	2.152403	1.687839
C15	.934982	1.604745	-.794555
H15	-2.602919	1.064432	1.156979
C16	-1.079952	3.255490	-1.052008
C17	.189562	3.161944	1.116757
C18	.030820	2.431710	-1.748304
C19	1.388150	2.471844	.432838
H16	-2.702693	1.824181	-1.280945
H17	-2.948860	3.008678	-.012263
H18	-.344287	1.449804	2.367642
H19	-1.551097	2.724601	2.311402
H20	1.841980	1.340845	-1.349389
Cr	3.477028	-.945481	.054714
C20	-.483558	4.107595	.093425
H21	-1.528534	3.919849	-1.805474
H22	.577026	3.752054	1.959963
H23	.702364	3.130153	-2.269600
H24	-.400749	1.788624	-2.526928
H25	2.082761	3.234579	.055140
H26	1.952085	1.856565	1.144596
Cl1	5.571691	-1.732299	.088815
Cl2	2.756561	-2.698698	-1.143789
O2	3.258691	-.725523	1.600631
O3	3.702522	.427756	-.686236
H27	-1.281133	4.692474	-.573983
H28	.253703	4.825352	-.295329

4^R (C₂₀H₂₈OVOC_l₃)

Rechenmethode: B3LYP/LANL2DZ

E_{elektr}: -1045.6780073 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C₁

	x	y	z		x	y	z
C1	-2.818642	-3.184818	-.094032	C13	-2.077476	2.369997	-.536776
C2	-1.308106	-3.011042	-.391915	C14	-.817258	2.174987	1.673455
C3	-3.401243	-1.816029	.342168	C15	1.046124	1.596572	-.754827
H1	-2.962916	-3.930111	.701539	H15	-2.555129	1.091079	1.085305
H2	-3.347883	-3.553766	-.985261	C16	-.944146	3.260921	-1.083622
C4	-.595462	-2.497156	.883599	C17	.247957	3.169201	1.129226
C5	-2.647978	-1.308589	1.603284	C18	.183415	2.430007	-1.741710
C6	-1.115001	-1.983287	-1.537157	C19	1.459110	2.456508	.495155
C7	-3.224113	-.802246	-.817801	V	3.332453	-1.053884	.003330
H3	-.872037	-3.973437	-.691993	H16	-2.565265	1.834631	-1.357806
H4	-4.470827	-1.921028	.573330	H17	-2.848023	3.029045	-1.107043
C8	-1.137798	-1.086220	1.275467	H18	-.344175	1.477947	2.379894
C9	-1.714009	-.603878	-1.143049	H19	-1.540075	2.759290	2.261652
H5	.483182	-2.492051	.744563	H20	1.974740	1.332277	-1.273283
H6	-.805353	-3.177996	1.721781	C20	-.379130	4.114116	.076898
H7	-3.133818	-.413272	2.008835	C11	5.024090	-2.461408	.352004
H8	-2.709860	-2.067639	2.395978	C12	2.767510	-2.026683	-1.984091
H9	-1.632861	-2.334681	-2.441863	C13	2.990409	-.731082	2.245866
H10	-.053000	-1.901949	-1.794120	O2	4.022215	.282850	-.446926
H11	-3.715863	.146863	-.574349	H21	-1.365483	3.924620	-1.853008
H12	-3.718997	-1.187260	-1.721753	H22	.615741	3.761108	1.979708
C10	-.972633	.015261	.129204	H23	.879416	3.121374	-2.239207
H13	-.610411	-.741702	2.174912	H24	-.224162	1.787433	-2.533658
H14	-1.615103	.077034	-1.996985	H25	2.182940	3.204002	.142220
C11	.495921	.278944	-.226604	H26	1.981940	1.834584	1.231213
C12	-1.631593	1.391622	.588799	H27	-1.186248	4.710803	.525584
O1	1.364902	-.629446	-.006040	H28	.379009	4.821053	-.290752

DFT-Rechnungen zur Olefinoxidation mit MnO_3Cl

DFT-optimierte Eduktmoleküle

 $^1\text{MnO}_3\text{Cl}$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -1836.8889123 a.u.

G=H-TS : -1836.917410 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_{3v}

	x	y	z
Cl	.000000	.000000	-1.745500
Mn	.000000	.000000	.372885
O1	.000000	1.475796	847974

	x	y	z
O2	-1.278077	-.737898	847974
O3	1.278077	-.737898	847974

 $^3\text{MnO}_3\text{Cl}$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -1836.8509453 a.u.

G=H-TS : -1836.884515 a.u.

Multiplizität: 3

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Cl	1.765481	-.046214	-.003902
Mn	-.347029	.064280	-.066674
O1	-.827964	1.528515	.000872

	x	y	z
O2	-.976506	-.891062	-1.135425
O3	-.862711	-.740125	1.351201

Ethylen

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -78.6069564 a.u.

G=H-TS : -78.590673 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_1

	x	y	z
C1	-.663598	-.000002	-.000004
C2	.663599	-.000002	-.000003
H1	-1.235555	.922862	.000011

	x	y	z
H2	-1.235580	-.922849	.000012
H3	1.235553	.922863	.000009
H4	1.235578	-.922851	.000009

Tetramethylethylen

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -235.9057539 a.u.

G=H-TS : -235.786913 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_1

	x	y	z
C1	-1.525569	1.249014	-.012509
C2	-.672583	-.000021	-.000006
H1	-2.117511	1.324478	.908130
H2	-2.248655	1.207339	-.835865
H3	-.966140	2.175898	-.120716
C3	.672583	-.000020	.000001
C4	-1.525652	-1.249006	.012510
C5	1.525652	-1.249006	-.012509
C6	1.525569	1.249014	.012510

	x	y	z
H4	-2.117600	-1.324438	-.908128
H5	-2.248740	-1.207269	.835862
H6	-.966305	-2.175933	.120732
H7	2.248779	-1.207246	-.835825
H8	.966309	-2.175929	-.120784
H9	2.117556	-1.324465	.908155
H10	.966140	2.175899	.120712
H11	2.117519	1.324477	-.908124
H12	2.248648	1.207339	.835873

DFT-Rechnungen zur Reaktion: MnO_3Cl + Tetramethylethylen 17^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -2072.853167 a.u.

G=H-TS : -2072.727992 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	-1.295737	-.563416	-.024121
O1	.487384	.004285	-.465900
O2	-1.392878	-.945882	1.483819
Cl	-2.012130	1.493750	-.340680
O3	-1.733772	-1.507093	-1.171431
C1	1.480060	.864966	.237326
C2	1.801931	-.562263	-.080948
C3	1.105721	1.284210	1.640367
C4	1.973224	2.003550	-.621963
C5	2.642950	-.932302	-1.282155
C6	1.752348	-1.644864	.971442
H1	2.014283	1.418743	2.234881

	x	y	z
H2	.463604	.563803	2.140972
H3	.572245	2.235403	1.612833
H4	2.865149	2.443798	-.166137
H5	1.203851	2.776382	-.671584
H6	2.216664	1.703485	-1.638072
H7	3.704944	-.868493	-1.027619
H8	2.451507	-.289704	-2.138145
H9	2.433320	-1.961462	-1.582716
H10	2.770994	-1.916867	1.260714
H11	1.279479	-2.535320	.548522
H12	1.200312	-1.368371	1.864639

37R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -2072.8587594 a.u.

G=H-TS : -2072.736622 a.u.

Multiplizität: 3

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	-1.274927	-.457238	.036550
O1	.499810	.149466	-.453804
O2	-1.187215	-.607112	1.624666
Cl	-2.424319	1.291945	-.531913
O3	-1.572538	-1.796901	-.709247
C1	1.617745	.861437	.252027
C2	1.799375	-.547345	-.203417
C3	1.382777	1.188651	1.708030
C4	2.137202	2.026923	-.555165
C5	2.517108	-.887274	-1.488596
C6	1.727207	-1.702797	.766935
H1	2.338249	1.169723	2.240947

	x	y	z
H2	.691093	.500349	2.186076
H3	.966293	2.193752	1.800726
H4	3.108487	2.336769	-.157967
H5	1.453881	2.873178	-.458163
H6	2.250702	1.805055	-1.613051
H7	3.580799	-1.043392	-1.286925
H8	2.418087	-.115533	-2.247724
H9	2.115627	-1.816733	-1.898608
H10	2.741422	-1.996703	1.051837
H11	1.256691	-2.558638	.276693
H12	1.156347	-1.481143	1.663137

18R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -2072.8903986 a.u.

G=H-TS : -2072.759254 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	1.152050	-.383369	-.243836
O1	1.504865	-1.775651	-.765518
O2	-.060013	.431884	-1.167557
O3	.001029	-.532724	1.056660
C1	2.722381	.879733	.472720
C1	-1.373229	-.425167	.610297
C2	-1.317878	.693628	-.485984
C3	-1.216870	2.104332	.105618
H1	-.939953	2.804284	-.685029
H2	-2.170495	2.428158	.528395
H3	-.454202	2.154910	.884064
C4	-2.204258	-.077508	1.842907

	x	y	z
H4	-3.247795	.104686	1.571018
H5	-2.179366	-.910592	2.548141
H6	-1.815967	.804590	2.350637
C5	-1.799613	-1.788564	.048841
H7	-2.868844	-1.810828	-.172032
H8	-1.253775	-2.044146	-.860046
H9	-1.589183	-2.558455	.793619
C6	-2.424610	.627330	-1.534842
H10	-2.408122	-.317116	-2.077795
H11	-3.408108	.747057	-1.071591
H12	-2.294216	1.433843	-2.259441

3g^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr}: -2072.9094217 a.u.

G=H-TS : -2072.780528 a.u.

Multiplizität: 3

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	1.142894	-.419249	-.174293
O1	1.679934	-1.725350	-.803821
O2	-.041309	.392993	-1.166791
O3	-.060229	-.573040	1.076732
C1	2.701188	.913653	.464498
C1	-1.424037	-.437418	.580128
C2	-1.296222	.703747	-.492237
C3	-1.154620	2.096540	.127138
H1	-.833412	2.797087	-.645647
H2	-2.104308	2.450972	.534547
H3	-.409070	2.107904	.923260
C4	-2.295201	-.089031	1.783321

	x	y	z
H4	-3.324809	.107876	1.471648
H5	-2.309200	-.927899	2.481795
H6	-1.915450	.784329	2.311829
C5	-1.844819	-1.782485	-.018811
H7	-2.901601	-1.785708	-.294597
H8	-1.256918	-2.031481	-.903559
H9	-1.684014	-2.566177	.723838
C6	-2.385691	.697676	-1.561413
H10	-2.394537	-.237740	-2.119876
H11	-3.371281	.847989	-1.111472
H12	-2.211585	1.510952	-2.268617

1g^{R*}

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr}: -2072.7973571 a.u.

G=H-TS : -2072.669673 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	-0.889342	-0.693577	-0.084309
O1	-1.174349	-1.413897	1.259932
O2	0.800925	-1.239708	-0.458773
C1	0.775946	0.942318	-0.072441
O3	-1.593823	-1.156126	-1.390887
Cl	-2.124505	1.132156	0.266800
C2	1.707721	-0.270774	0.045164
C3	0.736632	1.926632	1.058885
C4	0.630685	1.541500	-1.446459
C5	2.954134	-0.212853	-0.845599
C6	2.107799	-0.636429	1.479158
H1	1.751257	2.347944	1.139743

	x	y	z
H2	0.504666	1.475612	2.022235
H3	0.044883	2.745118	0.877735
H4	1.507459	2.180688	-1.627244
H5	-0.252034	2.174928	-1.514821
H6	0.593865	0.792036	-2.234509
H7	3.643543	0.570704	-0.518499
H8	2.698550	-0.044290	-1.890927
H9	3.476414	-1.169939	-0.778754
H10	2.789693	0.097668	1.915935
H11	2.616099	-1.602213	1.460387
H12	1.236203	-0.740001	2.126421

¹10^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr.}: -2072.8455481 a.u.

G=H-TS : -2072.715643 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	1.614011	0.086373	0.089725
O1	2.304266	-0.639195	1.283516
O2	2.391365	0.863595	-1.011833
O3	0.208498	1.058354	0.682490
Cl	0.140410	-1.357932	-0.840383
C1	-1.082047	0.908840	0.117422
C2	-1.449088	-0.601103	0.046857
C3	-1.123385	1.605123	-1.252979
C4	-2.044555	1.627737	1.081937
C5	-2.605024	-0.991027	-0.850438
C6	-1.465140	-1.303566	1.391932
H1	-2.133530	1.667438	-1.665148

	x	y	z
H2	-0.476038	1.114865	-1.981415
H3	-0.746138	2.619817	-1.120308
H4	-3.091209	1.535483	0.778189
H5	-1.784069	2.686911	1.088160
H6	-1.928521	1.256005	2.099257
H7	-2.734013	-2.074629	-0.877132
H8	-2.484568	-0.628185	-1.869781
H9	-3.524831	-0.559995	-0.442660
H10	-1.490081	-2.386990	1.267824
H11	-2.366789	-1.010460	1.936740
H12	-0.595058	-1.032795	1.987888

³10^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr.}: -2072.8527885 a.u.

G=H-TS : -2072.725907 a.u.

Multiplizität: 3

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	1.733628	.136453	.132811
O1	2.435618	-.727925	1.233427
O2	2.444880	.600129	-1.182625
O	.282872	1.024984	.637942
Cl	-.176555	-1.540091	-.841615
C1	-1.017642	.947736	.067642
C2	-1.501158	-.545573	.099743
C3	-.989075	1.546455	-1.345980
C4	-1.912997	1.814470	.972276
C5	-2.799681	-.813728	-.647587
C6	-1.510673	-1.142736	1.501968
H1	-1.991897	1.671319	-1.759876

	x	y	z
H2	-.399712	.941740	-2.035387
H3	-.522254	2.530965	-1.288572
H4	-2.960628	1.791781	.663476
H5	-1.564599	2.846458	.910434
H6	-1.838507	1.504330	2.013946
H7	-3.047753	-1.875438	-.608407
H8	-2.743381	-.516694	-1.693854
H9	-3.618313	-.264147	-.174744
H10	-1.674474	-2.219875	1.457567
H11	-2.325424	-.705212	2.084358
H12	-.571930	-.952261	2.019923

¹11^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr.}: -2072.858646 a.u.

G=H-TS : -2072.734274 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	1.424614	-.499407	.045026
O1	.341976	-.378512	1.343997
O2	.575684	-.823193	-1.440414
O3	2.688544	-1.345661	.151763
Cl	2.020672	1.512344	-.493141
C1	-.820937	.406404	1.670086
H1	.659000	-.140284	-2.122729
C2	-1.767632	.672638	.517246
H2	-.440164	1.344956	2.083479
H3	-1.304455	-.141148	2.484542
C3	-1.901454	2.137877	.176452
C4	-2.402423	-.341077	-.098885

	x	y	z
C5	-2.210686	-1.788418	.285886
C6	-3.342308	-.173289	-1.266216
H4	-2.615059	2.337517	-.620454
H5	-.935792	2.556929	-1.127605
H6	-2.226741	2.712334	1.052251
H7	-1.612368	-2.295372	-4.78498
H8	-3.175065	-2.305087	.331828
H9	-1.703044	-1.931260	1.239056
H10	-3.005562	-.786350	-2.109488
H11	-3.440457	.851089	-1.619886
H12	-4.344051	-.533879	-1.004920

³11^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr.}: -2072.8766041 a.u.

G=H-TS : -2072.756720 a.u.

Multiplizität: 3

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	1.435234	-492124	-.037361
O1	.327555	-.440047	1.293037
O2	.609366	-.958511	-1.494671
O3	2.668526	-1.353379	.315280
Cl	2.012373	1.539445	-.416674
C1	-.724995	.493669	1.582567
H1	.945558	-.643904	-2.344334
C2	-1.741309	.707772	.474042
H2	-.260388	1.444310	1.860102
H3	-1.194562	.082949	2.483813
C3	-1.87882	2.155777	.065356
C4	-2.436088	-.320555	-.043361

	x	y	z
C5	-2.273951	-1.745911	.428983
C6	-3.429025	-.195165	-1.172056
H4	-2.652901	2.326572	-.680276
H5	-.935692	2.542723	-.335669
H6	-2.125420	2.780429	.932478
H7	-1.719115	-2.327224	-.315602
H8	-3.253399	-2.223830	.539104
H9	-1.739147	-1.840685	1.372560
H10	-3.175232	-.898431	-1.973088
H11	-3.483996	.798511	-1.612453
H12	-4.435304	-.466907	-.831525

 ${}^1\mathbf{12}^{\mathbf{R}^*}$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -2072.810073 a.u.

G=H-TS : -2072.690090 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	-1.274214	-.028554	-.077073
Cl	-3.398926	-.255138	-.598684
O1	-1.728394	.482120	1.575301
O2	-.617406	-1.453210	-.127200
O3	-.700917	1.137307	-.940363
C1	.984199	.403036	1.260769
C2	2.051266	.625177	.391839
H1	-2.686542	.494071	1.705418
H2	.820689	-.549921	1.741048
H3	.388141	1.217277	1.647773
C3	2.276580	2.024563	-.139910
C4	2.844714	-.448500	-.006203

	x	y	z
C5	4.002747	-.269380	-.927198
C6	2.544545	-1.859684	.392227
H4	3.279732	2.394529	.088436
H5	1.558875	2.718658	.294890
H6	2.137765	2.061083	-1.222918
H7	4.890281	-.767029	-.520080
H8	4.245011	.766885	-1.149186
H9	3.787624	-.782214	-1.874821
H10	1.517702	-2.119543	.108521
H11	2.615855	-2.002195	1.475334
H12	3.231387	-2.561390	-.081007

 $(\text{CH}_3)_2\text{CC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\bullet)$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -235.261631 a.u.

G=H-TS : -235.155876 a.u.

Multiplizität: 2

Symmetrie: C_1

	x	y	z
C1	-1.283543	1.432666	.000054
C2	-.741872	.163211	.000009
H1	-2.356684	1.584056	.000077
H2	-.671861	2.326096	.000027
C3	.650561	-.054615	-.000037
C4	-1.696113	-1.019543	-.000039
C5	1.266782	-1.422824	.000038
C6	1.617371	1.100628	-.000038
H3	-1.559831	-1.654681	-.880498

	x	y	z
H4	-2.733280	-.680603	.000095
H5	-1.559666	-1.654916	.880217
H6	1.916257	-1.561739	-.875270
H7	.538188	-2.232570	-.000607
H8	1.915116	-1.562149	.876146
H9	1.490235	1.743992	.878812
H10	1.490143	1.744046	-.878830
H11	2.652263	.751340	-.000092

MnO₂(OH)Cl

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr}: -1837.5313242 a.u.

G=H-TS : -1837.552845 a.u.

Multiplizität: 2

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Cl	-1.775809	.071120	.000112
Mn	.342073	-.109326	.000012
O1	.822428	-.788529	-1.304817

	x	y	z
O2	.835757	1.551408	-.000338
O3	.822929	-.788069	1.304896
H	1.788000	1.725627	-.000119

Übergangszustand: Edukte → ¹7^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr}: -2072.8020086 a.u.

G=H-TS : -2072.680880 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	1.191660	-.310408	.198247
O1	-.004149	.633791	-.425063
O2	1.119362	-1.744538	-.412513
Cl	2.897328	.744818	-.651217
O3	1.241062	-.187526	1.752889
C1	-2.062028	-.547318	-.268524
C2	-1.877910	.779588	.152192
C3	-1.988778	-1.666990	.713497
C4	-2.258509	-.940651	-1.695421
C5	-2.211999	1.959474	-.716439
C6	-1.763841	1.106880	1.618488
H1	-2.550107	-1.466481	1.628739

	x	y	z
H2	-.942865	-1.825235	1.016669
H3	-2.333631	-2.605596	.279028
H4	-3.291225	-1.281660	-1.851289
H5	-1.613109	-1.791451	-1.932080
H6	-2.049575	-.146139	-2.406425
H7	-2.251597	1.729339	-1.777701
H8	-1.467298	2.743600	-.566938
H9	-3.185055	2.366022	-.417009
H10	-2.761069	1.137063	2.074414
H11	-1.311444	2.090071	1.750327
H12	-1.160896	.389041	2.171511

Übergangszustand: Edukte → ¹8^R (schrittweise angenähert)

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr}: -2072.8039147 a.u.

G=H-TS : -2072.680840 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	1.272169	-.264702	-.250055
O1	1.707148	-1.350329	-1.270794
O2	.342140	.809581	-.934932
O3	.342370	-.890315	.861039
Cl	2.931745	.710222	.677816
C1	-1.964728	-.453745	.504204
C2	-1.938210	.692307	-.281573
C3	-1.918668	2.069111	.327820
H1	-1.574974	2.806820	-.398259
H2	-2.926656	2.367507	.645384
H3	-1.268173	2.134292	1.199702
C4	-2.139314	-.395428	1.998011

	x	y	z
H4	-3.207895	-.463751	2.245422
H5	-1.642750	-1.237793	2.481624
H6	-1.760813	.521948	2.445102
C5	-2.173872	-1.811564	-.117635
H7	-3.212854	-1.938499	-.447830
H8	-1.536278	-1.969829	-.989133
H9	-1.956398	-2.604827	.598062
C6	-2.284021	.642243	-1.747691
H10	-1.981447	-.285253	-2.231833
H11	-3.371984	.734171	-1.872706
H12	-1.824061	1.469947	-2.288336

DFT-Rechnungen zur Reaktion: MnO₃Cl + Ethylen**¹7_a^R**

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr}: -1915.5351458 a.u.

G=H-TS : -1915.513388 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	-.491012	-.541332	.048400
O1	1.177858	.186058	-.625408
O2	-.150592	-.968321	1.507901
Cl	-1.406726	1.452454	-.022896
O3	-1.067943	-1.484460	-1.033627
C1	2.006096	1.106932	.144150

	x	y	z
C2	2.483655	-.252633	-.140246
H1	1.607275	1.333623	1.124463
H2	2.353486	1.943201	-.449551
H3	3.185324	-.423514	-.947765
H4	2.430454	-1.003748	.637735

³7a^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr}: -1915.5452051 a.u.

G=H-TS : -1915.526916 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C₁

	x	y	z
Mn	-.483039	-.497117	.046512
O1	1.310676	.270182	-.694483
O2	.095511	-.714982	1.503150
Cl	-1.757222	1.257696	-.074269
O3	-.933719	-1.713428	-.812984
C1	2.115218	1.194050	.099372

	x	y	z
C2	2.583494	-.172038	-.132544
H1	1.673804	1.439207	1.057556
H2	2.506433	2.014374	-.490271
H3	3.325924	-.372467	-.895877
H4	2.470570	-.900276	.661934

¹8a^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr}: -1915.585332 a.u.

G=H-TS : -1915.559753 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C₁

	x	y	z
C1	2.005081	-.839098	-.573338
O1	.838166	-.295182	-1.201327
C2	2.087503	-.139933	.778220
H1	2.868203	-.654375	-1.218306
H2	1.864475	-1.919011	-.456783
Mn	-.327475	.377711	-.107588

	x	y	z
O2	.737710	-.002966	1.223716
H3	2.644604	-.695528	1.537338
H4	2.531313	.856662	.666604
Cl	-2.074994	-.819293	.143623
O3	-.451166	1.894603	-.211143

³8a^R

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

E_{elektr}: -1915.6023529 a.u.

G=H-TS : -1915.578994 a.u.

Multiplizität: 3

Symmetrie: C₁

	x	y	z
C1	1.963511	-.845971	-.612472
O1	.820361	-.226832	-1.218424
C2	2.159917	-.105498	.704776
H1	2.810072	-.754706	-1.299127
H2	1.747958	-1.906133	-.442257
Mn	-.322553	.393943	-.043460

	x	y	z
O2	.834420	.066771	1.226883
H3	2.749781	-.659343	1.440206
H4	2.615915	.876905	.541131
Cl	-2.014529	-.904747	.145620
O3	-.698965	1.870589	-.281309

 $^3\mathbf{9a}^R$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -1915.5087567 a.u.

G=H-TS : -1915.494431 a.u.

Multiplizität: 3

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	-.478671	-.378786	.000003
O1	1.006849	.514363	-.000044
O2	-.526032	-1.207070	1.312552
Cl1	-1.949808	1.166347	-.000008
O3	-.526087	-1.207139	-1.312500
C1	2.269917	-.193548	.000003

	x	y	z
C2	3.325737	.843258	-.000002
H1	2.311793	-.830574	-.890806
H2	2.311751	-.830518	.890856
H3	3.638992	1.301787	.929437
H4	3.639212	1.301576	-.929471

Übergangszustand: Edukte \rightarrow $^1\mathbf{7a}^R$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -1915.4795405 a.u.

G=H-TS : -1915.462867 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	.340413	.302561	.104570
O1	-.740826	-.868553	-.351013
O2	.114062	.521504	1.628778
Cl	2.243254	-.638059	-.284441
O3	.132774	1.538118	-.811844
C1	-2.364759	-.875007	.307373

	x	y	z
C2	-2.928146	.094507	-.511781
H1	-2.114895	-.627911	1.335501
H2	-2.618906	-1.913577	.133522
H3	-3.437029	-.168921	-1.431024
H4	-2.765447	1.147833	-.317671

Übergangszustand: Edukte \rightarrow ${}^18a^R$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -1915.4992494 a.u.

G=H-TS : -1915.479631 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	.389440	.338101	-.001975
O1	.783467	1.833956	-.009693
O2	-.533115	.009064	1.235339
O3	-.533863	-.004197	-1.235252
Cl	2.091260	-.940155	.005345
C1	-2.665806	-.455107	-.678492

	x	y	z
C2	-2.669651	-.434282	.682909
H1	-2.566050	-1.382192	-1.227997
H2	-2.930475	.421219	-1.256527
H3	-2.934084	.460787	1.231727
H4	-2.575970	-1.343958	1.261653

Übergangszustand: ${}^37a^R \rightarrow {}^38a^R$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -1915.5039879 a.u.

G=H-TS : -1915.486921 a.u.

Multiplizität: 3

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	-.400315	-.467528	-.017899
O1	1.016995	.191950	-.926263
O2	.317971	-.760667	1.367412
Cl	-1.764548	1.190689	.137989
O3	-1.003314	-1.702063	-.739654
C1	1.927543	1.120746	-.311150

	x	y	z
C2	2.682336	.042590	.335653
H1	1.433359	1.812735	.370728
H2	2.456286	1.660593	-1.097772
H3	3.303293	-.588455	-.288188
H4	2.499779	-.252175	1.357925

Übergangszustand: ${}^17a^R \rightarrow {}^18a^R$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -1915.4834126 a.u.

G=H-TS : -1915.479631 a.u.

Multiplizität: 1

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	.408330	.514879	.042392
O1	-.949168	-.198975	-.962322
O2	-.439072	.673264	1.367112
Cl	1.770930	-1.173844	.124987
O3	.832067	1.730833	-.795455
C1	-1.860777	-1.142632	-.425040

	x	y	z
C2	-2.553430	-.130618	.379528
H1	-1.371193	-1.927357	.154300
H2	-2.444427	-1.576293	-1.241010
H3	-3.067520	.658673	-.153908
H4	-2.496306	-.073114	1.454432

Übergangszustand: $^39a^R \rightarrow ^37a^R$

Rechenmethode: B3LYP/6-311G(d)

 E_{elektr} : -1915.5040056 a.u.

G=H-TS : -1915.487367 a.u.

Multiplizität: 3

Symmetrie: C_1

	x	y	z
Mn	.388227	.201653	.323463
O1	-.912756	-.911967	-.181139
O2	.751119	-.042968	1.816486
Cl1	1.978307	-.294980	-1.023192
O3	-.260527	1.608033	.034030
C1	-2.251448	-.733648	.321054

	x	y	z
C2	-2.675360	.063975	-.838772
H1	-2.276108	-.207493	1.275126
H2	-2.719713	-1.714395	.409056
H3	-2.907848	-.441908	-1.767437
H4	-2.495050	1.130369	-.857778

10 Literaturverzeichnis

- [1]C. Bolm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 414-415; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 1403-1404.
- [2]R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401-1449.
- [3]K. A. Joergensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431-458.
- [4]J. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1195-1197; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 1144-1146.
- [5]G. Cainelli, G. Cardillo, *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, **1984**.
- [6]K. B. Wiberg, *Oxid. Org. Chem.* **1965**, 69-184.
- [7]F. H. Westheimer, *Chem. Revs.* **1949**, *45*, 419-451.
- [8]F. Freeman, in *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds* (Hrsg.: W. J. Mijs, C. R. H. I. de Jonge), New York, **1986**, 41-118.
- [9]K. B. Sharpless, K. Akashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5927-5928.
- [10]K. B. Sharpless, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2316-2318.
- [11]L. M. Hjelmeland, G. H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3514-3515.
- [12]H. K. Singh, in *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 2. Auflage (Hrsg.: P. R. Ortiz de Montellano), Plenum, New York, **1995**.
- [13]M. Schröder, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 187-213.
- [14]C. Döbler, G. M. Mehlretter, U. Sundermeier, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10289-10297.
- [15]F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [16]G. L. Lee, T. Chen, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5341.
- [17]G. L. Lee, T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11231.
- [18]W. A. Waters, *Quart. Revs. (London)* **1958**, *12*, 277-300.
- [19]H. B. Henbest, W. R. Jackson, B. C. G. Robb, *J. Chem. Soc., B, Phys. Org.* **1966**, 803-807.
- [20]R. H. Holm, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 183-221.
- [21]J. H. Enemark, C. G. Young, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *40*, 1-88.
- [22]W. J. Mijs, C. R. H. I. De Jonge, Editors, *Organic Syntheses by Oxidation with Metal Compounds*, Plenum, New York, **1986**.

- [23]K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J. E. Backvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3120-3128.
- [24]H. Mimoun, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 750-766; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 1734.
- [25]K. A. Joergensen, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1867-1876.
- [26]M. Sono, M. P. Roach, E. D. Coulter, J. H. Dawson, *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1996**, *96*, 2841-2887.
- [27]R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2437-2450.
- [28]A. Etard, H. M. Moissan, *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1877**, *84*, 127.
- [29]W. H. Hartford, M. Darrin, *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 1-61.
- [30]G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8859.
- [31]G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1855-1868.
- [32]G. K. Cook, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7139-7156.
- [33]K. A. Gardner, J. M. Mayer, *Science* **1995**, *269*, 1849-1851.
- [34]K. A. Gardner, L. L. Kuehnert, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2069-2078.
- [35]J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441-450.
- [36]J. T. Groves, T. E. Nemo, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6243-6248.
- [37]C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2083-2089.
- [38]P. R. Ortiz de Montellano, Editor, *Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry*, 2. Auflage, **1995**.
- [39]I. Schlichting, J. Berendzen, K. Chu, A. M. Stock, S. A. Maves, D. E. Benson, R. M. Sweet, D. Ringe, G. A. Petsko, S. G. Sligar, *Science (Washington, D. C.)* **2000**, *287*, 1615-1622.
- [40]N. Harris, S. Cohen, M. Filatov, F. Ogliaro, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2070-2074; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2003-2007.
- [41]M. Filatov, N. Harris, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3730-3733; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3510-3512.
- [42]J. T. Groves, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 928-931.
- [43]B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411-1456.
- [44]J. I. Manchester, J. P. Dinnocenzo, L. A. Higgins, J. P. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5069-5070.
- [45]M. Newcomb, M.-H. Le Tadic, D. A. Putt, P. F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3312-3313.

- [46]M. Newcomb, M.-H. Le Tadic-Biadatti, D. L. Chestney, E. S. Roberts, P. F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12085-12091.
- [47]P. H. Toy, M. Newcomb, P. F. Hollenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7719-7729.
- [48]H. Aissaoui, R. Bachmann, A. Schweiger, W.-D. Woggon, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3191-3196; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2998-3002.
- [49]K. A. Hofmann, *Chem. Ber.* **1912**, *45*, 3329.
- [50]K. A. Hofmann, O. Ehrhart, O. Schneider, *Chem. Ber.* **1913**, *46*, 1657.
- [51]N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1302.
- [52]N. A. Milas, S. Sussman, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2345.
- [53]K. B. Sharpless, K. Akashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1986.
- [54]K. Akashi, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2063.
- [55]R. A. Johnson, K. B. Sharpless, in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Ed.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, p. 227.
- [56]R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *550*, 99.
- [57]B. A. Cartwright, W. P. Griffith, M. Schroeder, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 853.
- [58]S. Dapprich, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledos, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11660-11661.
- [59]U. Pidun, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3008-3011; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2817-2820.
- [60]M. Torrent, L. Deng, M. Duran, M. Sola, T. Ziegler, *Organometallics* **1997**, *16*, 13-19.
- [61]A. J. DelMonte, J. Haller, K. N. Houk, K. B. Sharpless, D. A. Singleton, T. Strassner, A. A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9907-9908.
- [62]D. Arndt, in *Houben-Weyl - Methoden in der organischen Chemie, Band IV, Teil 1b: Oxidation II* (Hrsg.: E. Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1975**, 579.
- [63]K. N. Houk, T. Strassner, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 800-802.
- [64]T. Strassner, M. Busold, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 672-676.
- [65]C. Limberg, R. Köppe, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2106-2116.
- [66]C. Limberg, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 512-515; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1496-1499.
- [67]A. Etard, H. M. Moissan, *Compt. rend* **1893**, *116*, 434.
- [68]S. J. Cristol, K. R. Eilar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4353-4356.

- [69]R. A. Stairs, D. G. M. Diaper, A. L. Gatzke, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1059-1064.
- [70]F. Freeman, P. J. Cameron, R. H. DuBois, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3970-3972.
- [71]F. Freeman, R. H. DuBois, N. J. Yamachika, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3441-3446.
- [72]H. Mimoun, M. Mignard, P. Brechot, L. Saussine, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3711-3718.
- [73]B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.* **1994**, *149*, 195.
- [74]E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [75]I. Norman, G. Porter, *Nature* **1954**, *174*, 508-509.
- [76]W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974-12980.
- [77]P. W. Atkins, *Quanten: Begriffe und Konzepte für Chemiker*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [78]L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1926**, *23*, 542.
- [79]E. Fermi, *Z. Phys.* **1928**, *48*, 73-79.
- [80]P. C. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [81]W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [82]P. W. Atkins, *Memofix Physikalische Chemie: kurz und bündig von A-Z*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [83]E. Wimmer, in *Density Functional Methods in Chemistry* (Hrsg.: J. K. Labanowski, J. W. Andzelm), Springer-Verlag, New York, **1990**, 7-31.
- [84]R. O. Jones, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 647-657; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1630-1640.
- [85]J. B. Foresman, Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Auflage, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1996**.
- [86]P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [87]K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evanseck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 711-739; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1682-1708.
- [88]M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. Montgomery, J. A., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A.

- Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzales, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98, Revision A.6, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [89]C. Gonzales, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [90]C. Gonzales, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523.
- [91]A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [92]C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785-789.
- [93]B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- [94]S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [95]L. A. Curtiss, C. Jones, G. W. Trucks, K. Raghavachari, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2537-2545.
- [96]J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622-5629.
- [97]T. H. J. Dunning, P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry* (Hrsg.: H. F. I. Schaefer), Plenum, New York, **1976**, 1-28.
- [98]P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- [99]P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- [100]W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- [101]I. Bytheway, M. W. Wong, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 219-226.
- [102]A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639-5648.
- [103]R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [104]A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033-1036.
- [105]P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377-4384.
- [106]R. C. Binning, Jr., L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206-1216.
- [107]M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511-516.
- [108]L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104-6113.
- [109]C. Limberg, S. Cunsakis, A. Frick, *Chem. Commun. (Cambridge)* **1998**, 225-226.
- [110]C. Limberg, T. Wistuba, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6169-6176.
- [111]G. B. Gill, D. Hands, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 181-184.
- [112]T. Wistuba, C. Limberg, P. Kircher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3222-3224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3037-3039.

- [113]A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- [114]R. P. Farrell, P. A. Lay, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 133-175.
- [115]R. J. Judd, T. W. Hambley, P. A. Lay, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2205.
- [116]M. Krumpolc, B. G. DeBoer, J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 145-153.
- [117]H. Nishino, J. K. Kochi, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 93-102.
- [118]B. Gahan, D. C. Garner, L. H. Hill, F. E. Mabbs, K. K. Hargrave, A. T. McPhail, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1726.
- [119]K. Srinivasan, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4671-4679.
- [120]D. B. Morse, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8324.
- [121]J. T. Groves, T. Takahashi, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 884.
- [122]C.-M. Che, J.-X. Ma, W.-T. Wong, T.-F. Lai, C.-K. Poon, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2547.
- [123]T. J. Collins, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3433.
- [124]M. Mitewa, P. R. Bontchev, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *61*, 241.
- [125]R. Stomberg, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1960**, *14*, 441.
- [126]M. Herberhold, W. Kremnitz, A. Razavi, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 603-604; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1601.
- [127]H. Kon, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 2054.
- [128]D. M. L. Goodgame, A. M. Joy, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *135*, 115.
- [129]S. Kitagawa, H. Seki, F. Kametani, H. Sakurai, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *152*, 251.
- [130]S. Rossi, N. Gorman, K. Wetterhahn, *Chem. Res. Toxicol.* **1988**, *1*, 101.
- [131]P. O'Brien, J. Barrett, F. Swanson, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *108*, L19-L20.
- [132]D. M. L. Goodgame, P. B. Hayman, D. E. Hathaway, *Polyhedron* **1982**, *1*, 497.
- [133]T. Strassner, M. Muehlhofer, S. Grasser, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 121-125.
- [134]P. T. Manoharan, M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 5510.
- [135]R. P. Farrell, R. J. Judd, P. A. Lay, R. Bramley, J.-Y. Ji, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3401.
- [136]V. Srinivasan, J. Rocek, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 127-133.
- [137]K. Wetterhahn-Jennette, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 874-875.
- [138]F. Freeman, C. R. Armstead, M. G. Essig, E. M. Karchefski, C. J. Kojima, V. C. Manopoli, A. H. Wickman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 65-66.
- [139]E. G. Samsel, K. Srinivasan, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7606-7617.
- [140]J. T. Groves, R. C. Haushalter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1165-1166.

- [141]T. L. Siddall, N. Miyaura, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1185-1186.
- [142]H. Levanon, S. Charbinsky, Z. Luz, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3056.
- [143]E. C. Alyea, J. S. Basi, D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 772.
- [144]J. M. Mayer, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3273-3292.
- [145]K. Wang, J. M. Mayer, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4248-4252.
- [146]M. Al-Sheikhly, W. L. McLaughlin, *Radiat. Phys. Chem.* **1991**, *38*, 203-211.
- [147]S. Steenken, P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1244-1248.
- [148]R. K. Grasselli, J. D. Burrington, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, *23*, 393-404.
- [149]Y. Tong, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4741-4746.
- [150]I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schroeder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252-6264.
- [151]T. Hirao, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 27-33.
- [152]D. Cozzi, S. Cecconi, *Ricerca sci.* **1953**, *23*, 609-621.
- [153]H. L. Krauss, G. Gnatz, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1023-1030.
- [154]R. C. Paul, A. Kumar, S. L. Chadha, *Chem. Ind. (London)* **1969**, 831-832.
- [155]M. Regitz, J. Falbe, *Römpp Lexikon Chemie, Vol. 10*, Thieme, Stuttgart, **1999**.
- [156]A. Treibs, *Angew. Chem.* **1936**, *49*, 682.
- [157]D. A. Skinner, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 1159-1165.
- [158]C. Weidemann, W. Priebisch, D. Rehder, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 235-243.
- [159]D. Rehder, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 152-172; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1148-1967.
- [160]W. Plass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 960-962; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1909-1912.
- [161]S. L. Neidleman, J. Geigert, *Biohalogenation: Principles, Basic Roles and Applications*, Ellis Horwood, Chichester, **1986**.
- [162]K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6136.
- [163]R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, **1981**.
- [164]H. Mimoun, P. Chaumette, M. Mignard, L. Saussine, J. Fischer, R. Weiss, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 467-475.
- [165]E. P. Talsi, V. D. Chinakov, V. P. Babenko, K. I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.* **1993**, *81*, 235.

- [166]H. Glas, K. Kohler, E. Herdtweck, P. Maas, M. Spiegler, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2075-2080.
- [167]T. Strassner, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7821-7822.
- [168]J. Dumas, *Ann. Chim. Phys.* **1827**, *36*, 81-82.
- [169]T. S. Briggs, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 2866-2869.
- [170]B. Aschoff, *Chem. Zentral.* **1860**, *31*, 838.
- [171]B. Aschoff, *Monatsber. Kgl. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **1860**, 474-485.
- [172]B. Franke, *J. Prakt. Chem.* **1887**, *36*, 31-43.
- [173]D. Michel, A. Doiwa, *Naturwissenschaften* **1966**, *53*, 129-130.
- [174]R. M. E. Vlieg, P. R. Boudewijn, P. J. Zandstra, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *39*, 405-410.
- [175]A. Engelbrecht, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2042-2045.
- [176]E. Diemann, E. L. Varetti, A. Mueller, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *51*, 460-463.
- [177]P. J. Aymonino, H. Schulze, A. Mueller, *Z. Naturforsch. B* **1969**, *24*, 1508-1510.
- [178]J. P. Jasinski, S. L. Holt, J. H. Wood, J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1429-1444.
- [179]M. Torrent, L. Deng, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1307-1314.
- [180]M. Torrent, L. Deng, M. Duran, M. Sola, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 1476-1491.
- [181]T. Wistuba, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4674-4685.
- [182]GaussView 2.0, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1998**.
- [183]P. Gisdakis, N. Roesch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 697-701.
- [184]R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 891.
- [185]D. V. Deubel, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2021-2031.
- [186]W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
- [187]E. N. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Güler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6703.
- [188]E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063.
- [189]Y. G. Abashkin, J. R. Collins, S. K. Burt, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4040-4048.
- [190]L. Cavallo, H. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 602-604; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2589-2592.
- [191]S. P. de Visser, F. Ogliaro, N. Harris, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3037-3047.

- [192]S. P. De Visser, F. Ogliaro, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2955-2958; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2871-2874.
- [193]D. G. Lee, V. S. Chang, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1532-1536.
- [194]R. Stewart, in *Oxidation in Organic Chemistry* (Hrsg.: K. B. Wiberg), Academic Press, New York, **1965**, 1-68.
- [195]D. J. Sam, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4024.
- [196]L. J. Hilliard, M. R. Rice, H. S. Gold, *Spectrochim. Acta, Part A* **1982**, *38A*, 611-615.
- [197]R. K. Khanna, D. D. Stranz, *Spectrochim. Acta, Part A* **1980**, *36A*, 387-388.
- [198]V. Holba, J. Muchova, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1986**, *32*, 365-369.
- [199]R. W. Hoffmann, W. Lilienblum, B. Dittrich, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3395-3407.
- [200]W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, **1971**.
- [201]J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2438-2445.
- [202]A. Jonczyk, P. Balcerzak, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4697-4700.
- [203]H. Wynberg, E. Boelema, J. H. Wieringa, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3613-3614.
- [204]E. L. Varetti, R. R. Filgueira, A. Mueller, *Spectrochim. Acta, Part A* **1981**, *37A*, 369-373.
- [205]K. Schwetlick, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, 19. Auflage., Johann Ambrosius Barth, Edition Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**.
- [206]H. O. House, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1306.
- [207]G. M. Sheldrick, University of Göttingen, **1997**.
- [208]G. M. Sheldrick, University of Göttingen, **1997**.
- [209]G. M. Sheldrick, University of Göttingen, **1998**.
- [210]*International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4*, Kynoch-Press, Birmingham, **1974**.

Dank

Allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen *Limberg, Huttner, Meyer* und *Heinze* danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima, die große Hilfsbereitschaft sowie für die zahlreichen gemeinsamen Unternehmungen in den vergangenen Jahren. Sie haben viel dazu beigetragen, dass es eine so schöne Zeit gewesen ist.

An erster Stelle gilt mein Dank *Christian Limberg* für die hervorragende Betreuung während der letzten Jahre und für die vielen Dinge, die ich bei ihm lernen durfte. Ebenfalls danken möchte ich *Prof. Gottfried Huttner* für die Einbindung in seine Gruppe, sowie für sein mit wertvollen Ratschlägen verbundenes Interesse an meiner Arbeit. Bei *Cristina Wippert Rodrigues* möchte ich mich für ihr freundliches und hilfsbereites Wesen, die stets angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die gute Arbeitsteilung bei der Betreuung des Bärchen-Praktikums bedanken. Auch *Cornelia Borgmann* und *Marc Hunger* sei an dieser Stelle gedankt für die schöne gemeinsame Zeit im Labor. Ein ganz besonderer Dank gilt *Steffen Sandhöfner* für seine grenzenlose Hilfsbereitschaft in allen Bereichen sowie für die zahlreichen Lehrstunden auf diversen Kartbahnen der Region. Sowohl ihm, als auch den beiden anderen verbliebenen DOFA-Kochern, *Jutta Knuppertz* und *Jan Strittmatter*, möchte ich für den stets freundlichen Empfang bei meinen Besuchen sowie für die sehr nette Zusammenarbeit danken. Ein riesiges Dankeschön auch an die Theo-Fraktion, *Johan Friedrich*, *Nils Braun* sowie *Volker Schulz*, für ihre Hilfe bei allen computertechnischen Fragestellungen. Den Kristallographen *Peter Kircher* und *Hans Pritzkow* bin ich sehr dankbar für das Messen meiner unförmigen Kristalle sowie das Lösen der Strukturen. Für das Messen der ESR-Spektren danke ich *Rolf Rupp* sowie *Jens Ackermann*. Bei *Thomas Jannack* sowie *Norbert Nieth* möchte ich mich für das Messen der Massenspektren bedanken. Auch den ehemaligen NMR-Spezialisten *Axel Frick* und *Sven Cunskis* bin ich für ihre Hilfestellungen bei zahlreichen Problemchen dankbar. *Petra Krämer* danke ich für das Messen eines Teiles der GC/MS-Spektren. Ein Dank auch an die Mitarbeiter der der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts, *Cornelia Vetter*, *Mandy Krautwurst* und *Frank Liebscher*. Für ihre stets freundlichen Tipps zur Lösung theoretischer Problemen danke ich *Isabella Hyla-Kryspin* sowie *Sabine Bethke*. *Gerald Kohl* danke ich für die zahlreichen Trockeneis-Spenden. Mein Dank gilt auch *Katja Heinze* für ihre Hilfe bei der Aufbereitung der IR-Spektren, sowie *Ralf Faißner* für die Tipps zur Lösung bei Problemen mit Word. *Karin Gissmann* sowie *Elisabeth Kaifer* möchte ich danken für die

unbürokratische Hilfsbereitschaft in allen organisatorischen Angelegenheiten. Dank gilt auch allen Angestellten der Chemischen Institute in der Verwaltung sowie in den einzelnen Werkstätten, die ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. *Jens Röder* danke ich für seine erheiternden, nicht-chemischen Erzählungen bei zahlreichen Gelegenheiten. Für die zahlreichen Versuche, mich in die Geheimnisse der Photographie einzuweihen, danke ich *Marcus Brandt*. Für das kritische Lesen dieser Arbeit danke ich *Steffen Sandhöfner* und *Jan Strittmatter*.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank *meinen Eltern*, die mir das Chemie-Studium ermöglicht und mich auf meinem Weg immer unterstützt haben.

Teile dieser Arbeit wurden in Fachzeitschriften publiziert:

„Abfangen eines organischen Radikals mit einer $O=Cr^{VI}$ -Funktion“

T. Wistuba, C. Limberg, P. Kircher, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3222-3224 ; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 3037-3039.

„The Reaction of Permanganyl Chloride with Olefins - Intermediates and Mechanism as derived from Matrix Isolation Studies and DFT Calculations“

T. Wistuba, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4674-4685.

„Syntheses, structures and properties of Oxovanadium(V) Complexes with keto- and ketolate ligands“

T. Wistuba, C. Limberg, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* in Vorbereitung.

Weitere Publikationen:

„Oxygen Transfer from Chromyl Chloride to Alkynes and Allene. IR-Spectroscopic Identification of η^1 -Ketene and Cyclopropanone Complexes of $O=CrCl_2$ “

T. Wistuba, C. Limberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1335-1342.

„Synthesis of Oxochromium(VI) Alkoxides via Epoxide Cleavage - Investigations concerning Structure, Reactivity and Mechanism“

C. Limberg, T. Wistuba, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6169-6176.

„The photochemistry of $CpMo(CO)_3(\eta^1-C_3H_5)$ in frozen gas matrices at 10 K and the behaviour of $CpMo(CO)_2(\eta^3-C_3H_5)$ isomers in different media“

C. Limberg, A. J. Downs, T. M. Greene, T. Wistuba, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2613-2618.

Poster-Präsentationen

„Abfangen eines organischen Radikals durch eine $O=Cr^{VI}$ -Funktion“

T. Wistuba, C. Limberg, P. Kircher. Posterbeitrag am Weihnachtskolloquium des Graduiertenkollegs *„Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse“* in Heidelberg, 1999.

„Chelation-assisted C-H bond cleavage and radical trapping by $O=Cr^{VI}$ functionalities“

T. Wistuba, C. Limberg, P. Kircher. Posterbeitrag bei der „International Conference on Coordination Chemistry ICC3 34“, 2000 in Edinburgh, Schottland.

„Chelatunterstützte C-H-Bindungsspaltung und Abfangen eines organischen Radikals durch eine $O=Cr^{VI}$ -Funktion“

T. Wistuba, C. Limberg, P. Kircher, H. Pritzkow. Posterbeitrag am Weihnachtskolloquium des Graduiertenkollegs *„Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse“* in Heidelberg, 2000.

Vorträge

„IR-spektroskopischer Nachweis von η^1 -Keten- und -Cyclopropanon-Komplexen des $O=CrCl_2$ in Tieftemperatur-Matrizen“

Vortrag beim gemeinsamen Doktorandensymposium der Sonderforschungsbereiche SFB 247 (Universität Heidelberg), SFB 260 (Universität Marburg), SFB 347 (Universität Würzburg), 1999 in Würzburg sowie beim 5. Externen Forschungssymposium des Graduiertenkollegs *„Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse“* in Blaubeuren, 1999.

„Oxidation von Olefinen mit Permanganylchlorid – Intermediate und Mechanismus“

Vortrag beim internen Forschungssymposium des Graduiertenkollegs *„Selektivität in der Organischen und Metallorganischen Synthese und Katalyse“* in Heidelberg, 2001.

